

На правах рукописи

**ФИЛИМОНОВА Елена Александровна**

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

01.04.08 – физика плазмы

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук.

Официальные оппоненты: **Акишев Юрий Семенович**, доктор физико-математических наук, профессор, начальник лаборатории кинетики слабоионизированной плазмы, Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ТРИНИТИ), г. Троицк.

**Александров Николай Леонидович**, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой прикладной физики, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (МФТИ), г. Долгопрудный

**Лебедев Юрий Анатольевич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, и.о. зав. лабораторией "Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов", Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), г. Москва

Защита состоится "29" сентября 2021 г. в 11 ч. \_\_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2, экспозал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН и на сайте Объединённого института высоких температур РАН [www.jiht.ru/science/dissert-council/diss\\_texts/](http://www.jiht.ru/science/dissert-council/diss_texts/)  
Отзыв на автореферат просьба присылать по адресу: г. Москва, 125412, ул. Ижорская д.13, строение 2, диссертационный совет ОИВТ РАН.

Автореферат разослан "      "                      2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д002.110.02  
д.ф.-м.н.

М.М. Васильев

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Загрязнение атмосферы выбросами промышленных установок и двигателей внутреннего сгорания (ДВС) вызывает большую озабоченность из-за угрозы здоровью человека и окружающей среде. В общем балансе выбросов транспортные средства представляют наиболее существенный источник загрязнения.  $\text{NO}_x$  совместно с несгоревшими углеводородами (УНС) в выхлопных газах, при наличии солнечной радиации, участвуют в образовании пероксиацетилнитратов - основных составляющих фотохимического смога. В связи с этим в развитых странах разрабатывают программы, стратегии и принимают соответствующие законы, чтобы уменьшить нагрузку транспорта на окружающую среду и климат с целью улучшения здоровья людей. Очень важным считается найти эффективные пути для достижения этих целей.

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

Повышенный интерес к плазме, создаваемой наносекундными разрядами, связан с получением высокоэнергетических электронов с энергией 5-10 эВ и их способностью нарабатывать химически активные частицы при столкновении с молекулами основного газа, при этом газовая температура остается значительно ниже температуры электронов. Степень ионизации такой плазмы –  $10^{-6}$ - $10^{-5}$ . Сами разрядные системы представляют собой не только лабораторные установки, но и имеют компактные промышленные прототипы. Необходимость практического применения разрядных устройств требует глубокого понимания физико-химических процессов, происходящих не только непосредственно в разряде, но и в самом объекте исследования, в котором создается плазма. Численное моделирование воздействия неравновесной плазмы газового разряда на химически активные среды является очень важным инструментом для построения детального кинетического механизма с целью понимания, управления и оптимизации процессов по различным параметрам, в зависимости от конкретной задачи. При этом следует учитывать, что при давлениях порядка атмосферы и выше наносекундный разряд имеет многоканальную, стримерную природу. В результате эти разряды создают неоднородное распределение

компонентов смеси из-за наличия стримерных каналов, а также из-за многоимпульсного режима подачи энергии. Ширина импульса напряжения (тока) составляет десятки наносекунд. Частота следования импульсов – от нескольких герц до нескольких мегагерц.

В настоящее время существуют разные уровни в описании систем с газоразрядным воздействием. Выбор полноты описания процесса диктуется поставленной задачей. Далеко не всегда стандартные программные средства и кинетические схемы реакций могут быть использованы. Собственные программные средства и кинетические схемы дают более широкие возможности их модификации для решения актуальных задач и позволяют получить новые, значимые результаты.

Плазмохимические реакторы для очистки газов на основе стримерных наносекундных разрядов имеют вид объема разной конфигурации, через который прокачивается газ. Поэтому создание модели плазмохимического реактора, описывающей процесс конверсии в реакторах различной конфигурации, является насущной задачей.

Одна из основных проблем технологий, использующих стримерные наносекундные разряды для очистки дизельного выхлопа от окислов азота, состоит в уменьшении потребляемой мощности. Энергетическая эффективность во многом зависит от организации разряда и эффективности реакций. Добавление примесей некоторых углеводородов существенно улучшило конверсию  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ . Однако присутствие углеводородов изменяет механизм окисления  $\text{NO}_x$ , и не все реакционные каналы известны. Необходимо совершенствование кинетической схемы низкотемпературного окисления  $\text{NO}$ .

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

В стратегии LTC предполагается использовать химические свойства самой топливно-воздушной смеси с коэффициентом избытка топлива  $\phi < 0.9$ . Поскольку многие углеводороды, которые используются в качестве топлива, обладают свойством многостадийного воспламенения, то понимание того, как разряд влияет на проявление этого свойства во время сжатия смеси в цилиндре двигателя, является очень актуальной, не решенной до сих пор задачей.

Необходимо восполнить пробел в области изучения влияния плазмы на протекание низкотемпературной стадии горения в ДВС.

Однако использование неравновесной плазмы разряда в ДВС может привести к дополнительной наработке нетермических оксидов азота, особенно в случае обедненного топлива. Эта нерешенная до конца проблема сдерживает применение такого типа разрядов в двигателе. Поэтому важно понять влияние разряда на состав выхлопа:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ , УНС.

Трудности воспламенения и формирования волны горения в бедной смеси при использовании обычной свечи зажигания (приводит к большим энергозатратам и быстрой изнашиваемости свечей) преодолеваются применением высокочастотных (1-5 МГц) коронных разрядов. На основе такого разряда за рубежом уже созданы устройства, которые широко тестируются в реальных условиях с точки зрения стабильности работы при разных режимах и уже предлагаются потребителю. Для решения задачи о воспламенении и распространении волны горения в 1D или 2D приближении необходимо выработать подходы к описанию области, активированной высокочастотной короной в реальном устройстве. В настоящее время создание численной модели с учетом многоимпульсного и многоканального режима работы разряда представляет собой сложную и нерешенную до сих пор задачу.

Известно, что при определенных условиях в двигателе могут развиваться разные сценарии горения: дефлаграционное горение и режим перехода дефлаграционного горения в последовательное распространение волн автовоспламенения. Особенно это важно для смесей с повышенной химической реактивностью (чувствительных к ф). В таких смесях низкотемпературная стадия окисления и стадии окисления при промежуточных температурах сопровождается выделением тепла. Воздействие наносекундного разряда на эти стадии может привести к разным сценариям горения. Этот вопрос вообще ранее не изучался численно, путем моделирования. Кроме того, необходимо учесть, что давление в камере сгорания меняется в результате движения поршня. Обычно при изучении горения для условий ДВС рассматривают распространение волны горения в условиях постоянного объема.

### **Цель и задачи исследования**

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

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

1. Исследовать влияние наносекундного разряда на удаление  $\text{NO}_x$  в загрязненном воздухе и продуктах сгорания, а также на конверсию углеводородов в различных смесях. Для этого создать программный комплекс, состоящий из базы данных химических реакций, управляющих компьютерных программ и программ по расчету состава смеси.
2. Создать математическую и численную модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей с помощью наносекундного импульсно-периодического разряда.
3. Создать численную модель химического реактора сжатия (ХРС), в котором воспламенение инициируется неравновесной плазмой.
4. Исследовать влияние наносекундного разряда на многостадийное воспламенение углеводородо-воздушных смесей, включая отрицательный температурный коэффициент (ОТК) полной скорости окисления смеси.
5. Исследовать влияние неравновесной плазмы на процессы воспламенения в ХРС (аналог компрессионного двигателя) с учетом особенностей низкотемпературного окисления углеводородов.
6. Определить степень влияния неравновесной плазмы на состав продуктов сгорания в компрессионном двигателе с гомогенной смесью.
7. Предложить подход для определения состава и нагрева активированной области, созданной высокочастотным коронным разрядом в ХРС.
8. Исследовать роль низкотемпературного окисления углеводородов на распространение фронта пламени, инициированного высокочастотным коронным разрядом в ХРС, с учетом изменения давления в цилиндре за счет сжатия.

**Новизна работы** заключается в следующем:

1. Впервые показано, что наносекундный разряд: 1) не подавляет, а стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени; 2) уменьшает немонотонное окисление смеси с ростом начальной температуры, вплоть до подавления ОТК скорости окисления.
2. Разработана модель ХРС с инициацией воспламенения неравновесной плазмой разряда.
3. Предложен способ организации горения в компрессионном двигателе с помощью воздействия неравновесной плазмы разряда на бедную смесь с учетом стадии низкотемпературного выделения тепла (стадия холодного пламени) или выделения тепла при промежуточных температурах (стадия голубого пламени). Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь подталкивает начало этих стадий и способствует более быстрому их протеканию. Смесь воспламеняется за счет сжатия.

4. Предложены рекомендации организации горения в бедной смеси с помощью разряда для сокращения в выхлопе СО и УНС и незначительного увеличения  $\text{NO}_x$  (за счет нетермических) по сравнению с термическими  $\text{NO}_x$  в компрессионном двигателе.
5. Впервые показано, что значительное влияние высокочастотного коронного разряда на воспламенение и режим распространения волны горения в компрессионном двигателе объясняется стимуляцией кинетического механизма окисления при низких и промежуточных температурах и зависит от удельного энерговклада в стримерный канал и момента инициации разряда относительно верхней мертвой точки (ВМТ). Необходимо рассматривать влияние энерговклада с учетом структуры активированной зоны, созданной стримерными каналами.
6. Разработан метод учета дискретного по времени и пространству образования реагентов, связанного с многоканальной структурой наносекундного разряда. Метод применен для создания модели реактора для удаления токсичных примесей, и расчета состава и нагрева области, активированной высокочастотным коронным разрядом в компрессионном двигателе.
7. Построена кинетическая химическая модель конверсии  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  при инициации процесса наносекундным разрядом.
8. Показана важная роль возбужденных молекул азота в разложении нафталина в биогазе при инициации наносекундным разрядом, а также необходимость учета ион-молекулярных, электрон-ионных реакций и диссоциативной рекомбинации.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Химический кинетический механизм и результаты воздействия неравновесной плазмы наносекундного разряда на многостадийное воспламенение и ОТК скорости окисления смеси.
2. Численная модель ХРС (аналог компрессионного двигателя), в котором воспламенение инициируется неравновесной плазмой.
3. Метод организации стабильного горения в ХРС с помощью воздействия неравновесной плазмы разряда на стадию низкотемпературного выделения тепла.
4. Рекомендации по выбору режима воздействия неравновесной плазмы для получения низко эмиссионного выхлопа компрессионного двигателя.
5. Кинетический механизм влияния инициации высокочастотного коронного разряда на воспламенение и режим распространения волны горения в компрессионном двигателе.

6. Метод для оценки температуры и состава в области, активированной коронным высокочастотным разрядом в компрессионном двигателе.
7. Численная модель газофазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей с помощью наносекундного разряда.
8. Кинетическая химическая модель конверсии  $\text{NO}_x$  при инициации наносекундным разрядом в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ .
9. Кинетические механизмы и результаты конверсии токсичных примесей в продуктах сгорания и биогазе в реакторах разной конфигурации на основе коронного и барьерного разряда.

### **Научная и практическая значимость**

Практическая значимость напрямую связана с пониманием того, что в наносекундном стримерном разряде эффективность воздействия плазмы обусловлена наработкой химически активных частиц электронным ударом, которая зависит от внешних характеристик электрической цепи. Это может дать средство для управления процессом в различных приложениях. В зависимости от условий воздействия можно управлять конечным состоянием системы через изменение ее параметров на стадии разряда. Эта особенность используется для целей воспламенения в ДВС и очистки загрязненных газов.

Воздействие на многостадийное воспламенение дает ключ к управлению процессами окисления и горения в устройствах для практического применения. На этой основе предложен способ организации горения обедненной смеси в компрессионном двигателе путем изменении реакционного пути протекания низкотемпературной стадии горения активацией смеси высокочастотным коронным разрядом и стимулированием авто-воспламенения от сжатия. Этот способ позволяет улучшить состав выхлопа. Разряд непосредственно смесь не воспламеняет в виду небольших удельных энергокладов. Эти результаты могут быть применимы для гибридных двигателей, которые в стабильных условиях могут работать как компрессионные (двигатели HCCI - homogeneous charge compression ignition), а в нестабильных условиях инициатором горения являются высокочастотные коронные разряды [1-3].

В зависимости от условий воздействия разрядом, процесс образования долгоживущих промежуточных компонентов можно оборвать на стадии холодного пламени или стадии голубого пламени с учетом проявления ОТК полной скорости окисления смеси, что важно для активирования смеси для дальнейшего использования (горение, реформинг, получение новых веществ).

Высокочастотные коронные разряды в качестве активатора воспламенения (а не замены свечи зажигания) потенциально устраниют необходимость использования дорогостоящих систем последующей обработки выхлопных



газов (что сопоставимо с дополнительным использованием топлива на 2-4% [4]).

Для целей очистки от оксидов азота, серы и ароматических углеводородов комбинированное использование плазмы наносекундных разрядов и различных катализаторов имеет хороший потенциал для промышленного применения. В двух стадийной очистке основное энергопотребление будет в реакторе с разрядом, создающим неравновесную плазму. Полученные в диссертации результаты позволяют проводить оптимизацию конверсии в газовой фазе.

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

На разных этапах работа была поддержана грантами РФФИ, в том числе международными грантами РФФИ с Нидерландами и Францией. Автор была руководителем или исполнителем грантов РФФИ.

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

### **Достоверность результатов и апробация работы**

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

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на многочисленных всероссийских и международных конференциях, а также на московских семинарах и семинарах в Южной Кореи, Германии, Франции и Нидерландах. Список конференций: Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC); Международное

совещание по магнитоплазменной аэродинамике в аэрокосмических приложениях (WSMPA); Всероссийская конференция по низкотемпературной плазме (ФНТП); Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу; Всероссийский симпозиум по горению и взрыву; Всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI ВЕКА»; Inter. Conference on Combustion Physics and Chemistry; Inter. CODATA Conference; Inter. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone); Inter. Conference on Gas Discharges and Their Applications; Inter. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC); Inter. Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG); International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy; EUCASS Aerospace Thematic Workshop; Inter. Symp. Combustion and Atmospheric Pollution; Central European Symposium on Plasma Chemistry; AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition; Gaseous Electronics Conference (GEC) and International Conference on Reactive Plasmas; Inter. Conference on Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents; Inter. Symp. on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena (NEPCAP); Inter. Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter; Inter. Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics (ICNAAM).

### **Личный вклад автора**

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

Автор участвовала в создании базы данных по химической кинетике, в написании программ по расчету состава смеси. Является соавтором программных комплексов РАДИКАЛ и ДИЗЕЛЬ. Автор полностью отвечала за создание схем, в том числе редуцированных, химических реакций для разных задач и проводила тестирование этих схем. Автором было проведено

моделирование по удалению токсичных примесей из различных смесей, с последующим анализом и обработкой полученных результатов, с формулировкой выводов. Отдельные статьи или большие разделы в статьях по конверсии оксидов азота, серы и углеводородов написаны автором.

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

### **Структура диссертации**

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

### **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

В **Главе 1** дается обзор современных научных исследований в области плазменной очистки воздуха и продуктов сгорания от различных примесей, а также конверсии углеводородов в разных газах. Обсуждаются проблемы плазменно-стимулированного горения с целью усовершенствования работы ДВС. Анализируются подходы к численному моделированию воздействия наносекундных стримерных разрядов на химически активные среды. Дается перечень газоразрядных реакторов для конверсии  $\text{NO}_x$  и органических компонентов, а также для целей плазменно-стимулированного горения на основе барьерного разряда, импульсного коронного разряда, разряда с диэлектрическим наполнителем, поверхностного диэлектрического разряда, диффузно-филаментированных разрядов.

В **разделе 1.1** представлен типичный состав бензинового и дизельного выхлопа для нормативов Евро 5. В выхлопе дизельного двигателя может содержаться до 17% кислорода, тогда как в бензиновом – не более 2%. Привлекательность дизельного двигателя с точки зрения примесей состоит в том, что в его выхлопе содержится меньше  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и УНС. Переход на обедненные топлива может способствовать уменьшению  $\text{CO}_2$ . Однако в дизельном выхлопе  $\text{NO}_x$  в 10 раз больше, чем в бензиновом. Для очистки дизельного выхлопа используется система избирательной каталитической нейтрализации. Особенности каталитической системы очистки описаны в обзоре [5], показано, что она несовершенна, и требуются другие подходы. Сейчас в качестве перспективной рассматривается система очистки, которая

состоит из плазменного реактора на основе электрического разряда и нескольких катализаторов [6,7]. Плазма окисляет молекулы NO до NO<sub>2</sub>. Катализаторы поглощают и частично восстанавливают молекулы NO<sub>2</sub> до чистого азота и одновременно уменьшают или удаляют CO и разные углеводороды. Основной проблемой такой системы является снижение потребляемой мощности устройств, производящих плазму. Определяющим параметром при очистке загрязненного газа является энергетическая цена удаления одной токсичной молекулы. Она, в основном, зависит от эффективности передачи энергии от источника энергии к плазменному реактору, конфигурации электродов и эффективности химических реакций [8].

Анализ литературы в **разделах 1.2-1.3** показывает значительный прогресс в понимании процессов плазменной очистки по сравнению с первыми работами [9-13]. Однако отсутствует адекватное описание всей совокупности явлений, протекающих в импульсных газоразрядных устройствах. Основные физико-химические процессы исследованы [14-17], но особенности разрядов стримерного типа (множественность стримеров и их ветвление), связанные с временной и пространственной дискретностью подвода энергии к газу, вызывают трудности в описании явления в целом. Проведен анализ возможностей и недостатков физических моделей (модель с усредненными по объему источниками химически активных частиц и модель одиночного канала) применительно к описанию процессов очистки. Он позволяет сделать вывод об актуальности создания кинетических моделей, учитывающих неоднородность распределения параметров газа в существующих реакторах с различной конфигурацией электродов, и изменение состава от импульса к импульсу.

В **разделе 1.4** в виде таблицы с детальным описанием исследований приведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования конверсии NO в NO<sub>2</sub> в присутствии этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) и пропилена (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) в низкотемпературном плазменном реакторе. Из этого анализа делается вывод, что химическая кинетика нетермической плазмы с углеводородами сложна и не до конца понятна. В рассмотренных работах отсутствовал такой важный компонент дизельного выхлопа, как CO<sub>2</sub>, и не было хорошего согласия по многим основным и малым компонентам, являющимися конечными продуктами окисления в реакциях C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+OH.

Другое важное направление использования неравновесной плазмы – удаление летучих органических соединений [18,19]. Источником этих соединений являются различные промышленные производства, в том числе получение биогаза из биомассы. В настоящее время проблема удаления тяжелых ароматических углеводородов (ТАУ) является слабым местом в использовании биогаза. Для удаления ТАУ требуется значительно больше

энергии, чем для удаления  $\text{NO}_x$  [18,19]. В **разделе 1.5** приведена таблица состава газа и условий проведения экспериментов и моделирования с ценой удаления ТАУ. Подробное описание исследований также представлено. Предметом наибольшего интереса во многих работах по очистке газа от ТАУ является выявление ведущих реакций и продуктов в процессе удаления при промежуточных температурах. Отмечается, что при наличии плазмы, помимо химических реакций между нейтральными веществами, в процессе удаления могут участвовать ионно-молекулярные реакции. Их влияние на разложение ТАУ до конца не изучено. Во многих работах подчеркивается ключевая роль метастабильных состояний азота в деградациии ТАУ [19], окислительные реакции важны при наличии молекулярного кислорода.

В **разделе 1.6** обсуждаются проблемы организации горения углеводородных топлив в реальных устройствах с учетом современных требований к экономии топлива и уменьшению токсичности выхлопа. С этой точки зрения дается сравнительная характеристика двигателей с искровым зажиганием и обычных компрессионных, в том числе, дизельных [4,20,21]. Ни тот ни другой двигатель не удовлетворяет современным требованиям. Однако для бедных смесей, которые помимо экономии топлива резко снижают вредные выбросы сажи и оксидов азота, компрессионный двигатель выглядит намного более перспективным с точки зрения организации горения.

Лучший путь для снижения вредных примесей в выхлопе компрессионного двигателя - оптимизация процессов горения. Ради этих целей предлагается действовать в рамках стратегии LTC [20,21]. Недостатки бедных смесей следующие: они плохо воспламеняются от сжатия, у них низкая скорость распространения пламени, в выхлопе содержится повышенное содержание CO и УНС. Лучшим двигателем для стратегии LTC считается компрессионный двигатель HCCI. В нем авто-воспламенение будет контролироваться низкотемпературной химической кинетикой (ниже 1000 К), а основное выделение энергии – высокотемпературной химией (выше 1000 К), где доминирует окисление CO. Поэтому лучшим топливом является то, в котором проявляется трехстадийное выделение тепла: стадия холодного пламени, или стадия низкотемпературного выделения тепла – LTHR (low temperature heat release), стадия голубого пламени, или стадия выделения тепла при промежуточных температурах – ITHR (intermediate temperature heat release), и стадия горячего пламени – HTHR (hot temperature heat release). Характеристика стадий дана в **разделе 1.6**. Наличие стадий LTHR и ITHR позволяет на входе меньше нагревать смесь при повышенных давлениях и использовать это тепло на стадии расширения. Одним из способов влияния на стадию LTHR является

добавление различных соединений для ингибирования или стимуляции выделения тепла при самовоспламенении.

Прямой метод управления началом горения в двигателе HCCI отсутствует. В настоящее время для расширения стабильных условий работы двигателя HCCI исследуется гибридный двигатель, или двигатель SA-HCCI (spark-assisted HCCI engine) [21]. Для двигателя SA-HCCI вместо искрового разряда предлагается использовать новый воспламенитель на основе разряда, создающего неравновесную плазму. Влияние такого разряда на многостадийное воспламенение и ОТК требует отдельного исследования. Описание первых экспериментов по иницированию холодного и голубого пламени внешним источником можно найти в книгах [22,23]. Есть небольшое количество экспериментов, которые показывают уменьшение проявления ОТК [24]. Но только в работах автора представлено моделирование воздействия наносекундного стримерного разряда на ОТК.

В разделе 1.7 отмечается, что в качестве инициатора горения предлагаются различные типы разрядов, имеющих стримерную, или филаментированную, структуру, таких как высокочастотный коронный разряд [1-3,25] импульсный объемный (одноканальный) наносекундный разряд [26,27] или поверхностный диэлектрический барьерный разряд [28,29]. В настоящее время исследования в области создания объемного поджигающего устройства на основе коронного высокочастотного разряда дошли до стадии тестирования и использования на реальных двигателях в крупнейших автомобильных компаниях. Путем резонансной подстройки к давлению (плотности газа), этот разряд можно зажигать при разных давлениях вплоть до 40 бар с сохранением приблизительно того же объема, занятого стримерами (радиус активированной зоны  $\sim 0.5$  см и больше) [1-3]. Значительная часть энергии наносекундных разрядов расходуется на образование химически активных частиц электронным ударом, которые иницируют воспламенение в большей степени, чем нагрев, который можно варьировать.

В разделе 1.8 представлены численные методы исследования горения в компрессионном двигателе. В результате 3D моделирования в [30] показано существенное влияние низкотемпературного окисления на время задержки воспламенения в стратифицированной смеси для разных видов топлива. Активация низкотемпературной стадии электрическим разрядом в виде искры изучалась в работе [31], влияние на концентрационные пределы воспламенения в [32], на химическую кинетику в [32,33]. В работе [34] сравнивалось влияние атома O, полученного за счет фотодиссоциации, и  $O_2(\Delta_g)$ , полученного за счет возбуждения лазером, на воспламенение горючей смеси с природным газом по сравнению с базовым случаем без внешнего воздействия.

Численное исследование механизма возникновения интенсивных волн давления при спонтанном авто-воспламенении горячих точек перед фронтом пламени [35] или при сжатии фронтом пламени несгоревшего газа [36], представлено в зависимости от свойства смеси проявлять в большей или меньшей степени ОТК. Несмотря на то, что есть несколько подходов для расчета параметров области энерговыделения [31,37,38], в случае стримерного разряда в них не учитывается неравномерность заполнения стримерами активированной зоны и импульсно-периодический характер воздействия.

В разделе 1.8 представлено несколько подходов к построению химической кинетической схемы в зависимости от поставленной задачи. Для многостадийного воспламенения существует две точки зрения на описание низкотемпературного ( $T_0=550-800$  K) воспламенения смеси углеводород-окислитель: одна учитывает второе присоединение  $O_2$  [39], другая – нет. За последние 10-15 лет российскими учеными сделан большой вклад в разработке кинетических схем, описывающих многостадийное воспламенение [40-42]. Авторы этих работ и некоторых других не учитывают второе присоединение  $O_2$  и, тем не менее, хорошо описывают многие эксперименты при низких температурах.

В диссертационной работе основное внимание уделяется селективному воздействию наносекундного стримерного разряда на плазмохимические процессы в газофазном плазмохимическом реакторе для удаления токсичных примесей и в ХРС – аналоге двигателя НСЦИ.

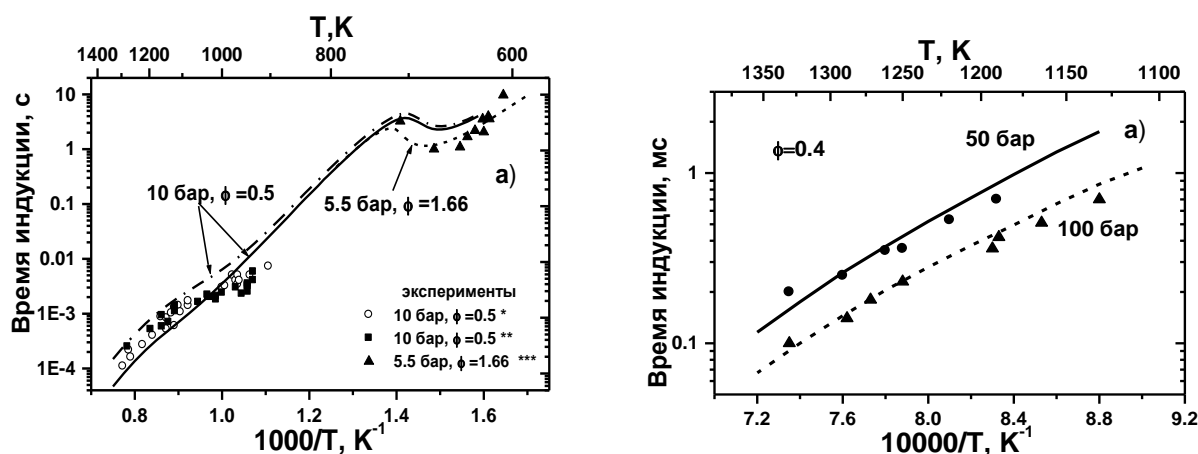
В Главе 2 обсуждается модель химической кинетики окисления и горения углеводородо-воздушных смесей. Для решения различных задач по очистке загрязненных газов от токсичных примесей, конверсии и горению была создана собственная база данных по химической кинетике. В этой Главе представлены принципы создания базы данных, результаты тестирования кинетических схем, а также результаты моделирования конкретных экспериментов.

Исходная база данных в настоящий момент содержит около 2500 реакций с участием более чем 250 нейтральных и заряженных компонентов, включая реакции с возбужденными молекулами, атомами, радикалами и гидратированными ионами в газовой фазе. В ней также содержится информация о реакциях и константах скоростей с указанием на источник, в том числе, из базы данных NIST [43]. В ней не содержатся реакции, константы скоростей которых зависят от приведенного электрического поля. Блок управляющих программ формирует из исходной базы рабочие файлы реагентов и реакций, позволяет проводить анализ степени влияния компонентов и реакций на кинетику ключевых веществ, и создавать редуцированные схемы реакций для конкретных задач. Для задач горения в исходную базу данных были включены реакции для следующих видов веществ в качестве топлива:  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,

$\text{CH}_3\text{CHO}$ . Пропан был основным топливом для задач плазменно-стимулированного горения, представленных в диссертации. Он обладает свойством проявлять многостадийное воспламенение. В диссертации подробно обсуждается химическая кинетика многостадийного воспламенения  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , которое не включало второе присоединение  $\text{O}_2$  к изомеризованной форме алкилпероксидного радикала  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$ -изомер), т.е.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OC}_3\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH}$ . В диссертации такой подход обосновывается.

Различные тесты по определению времени задержки воспламенения проводились в широком диапазоне температур, давлений и коэффициентов избытка топлива при самовоспламенении топливных смесей. Проведены тестовые расчеты:

- 1) многостадийного воспламенения с проявлением ОТК для смесей пропан-воздух (**Рис. 1**) и ацетальдегид-кислород. Расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными в закрытом сосуде, и расчетами с  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , представленными в работе [40];
- 2) времени задержки воспламенения в зависимости от температуры при воспламенении в ударных трубах, для смесей, содержащих метан, этан, пропан и ацетилен в широком диапазоне давлений  $P_0=0.28-115$  бар; сравнение с экспериментальными данными показало хорошее согласие (см. **Рис. 2**);
- 3) ламинарной скорости волны горения в зависимости от коэффициента избытка топлива в пропано-воздушной смеси. Расчеты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными и расчетом, сделанным с использованием кинетической схемы Gri\_Mech 3.0.



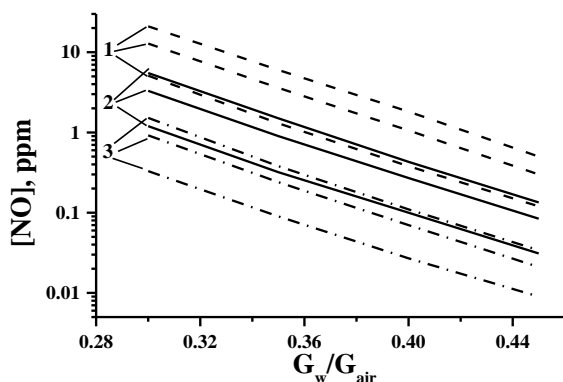
**Рис.1** Время задержки воспламенения смеси пропан-воздух в зависимости от обратной начальной температуры. Символы - эксперименты: \* - [44], \*\* - [45], \*\*\* - [46]

**Рис.2** Время задержки воспламенения смеси  $0.038\text{CH}_4 + 0.192\text{O}_2 + 0.77\text{Ar}$  в зависимости от обратной начальной температуры. Символы - эксперимент [47]

В разделе 2.3 представлены результаты численного моделирования по влиянию параметров работы камеры сгорания парогазовой установки (ПГУ) с



инжекцией пара на снижение эмиссии выбросов оксидов азота [A12 – Список А]. Расчеты проведены для смесей с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha=1.2-1.4$  и больших расходов пара –30–42 об.%, что являлось особенностью этой задачи. Температура продуктов сгорания, величина  $\alpha$  и время пребывания в камере сгорания в наибольшей степени влияют на уровень эмиссии  $\text{NO}_x$  в ПГУ (см. Рис.3). Показано, что оптимальный выбор условий работы позволяет получить содержание  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания на уровне нескольких ppm, что сравнимо и даже ниже уровня выбросов  $\text{NO}_x$  для лучших мировых образцов газотурбинных установок. Приведено сравнение с экспериментом; в целом можно сказать, что расчетные значения  $\text{NO}_x$  находятся в соответствии с экспериментальными значениями. Проведен кинетический анализ.



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

В разделе 2.4 представлены результаты моделирования хими-ионизации в метано-кислородной смеси в закрытом объеме, где воспламенение инициировалось мощным лазерным излучением [A13,A16]. Было показано, что:

- 1) усредненная по сечению диагностического СВЧ пучка концентрация электронов  $n_e \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  соответствует измеренной величине  $(2-6) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ;
- 2) абсолютная концентрация электронов в пламени, соответствующая максимальной температуре горения, слабо зависит от начальной температуры смеси в диапазоне  $T=1000-1500$  К и  $P=180$  Торр;
- 3) Анализ излучающих состояний показывает, что, видимо, излучение возбужденных состояний формальдегида ( $\text{CH}_2\text{O}^*$ ) и формила ( $\text{HCO}^*$ ) приводит к голубому свечению волны неполного сгорания (предпламенное состояние).

В Главе 3 представлены модели химических реакторов. В разделе 3.1 изложены физические принципы построения численной модели пламохимического реактора для очистки загрязненных газов от токсичных примесей с помощью импульсно-периодической стримерной короны с учетом дискретного по времени и пространству характера образования реагентов, и ее реализации в

программном комплексе РАДИКАЛ [A1,A2]. Модель позволяет описать процесс конверсии в реакторах различной конфигурации. Дискретность по времени связана с многоимпульсным воздействием на газ, находящимся в разрядной камере, а неоднородность по пространству возникает из-за неравномерного заполнения разрядного объема каналами-стримерами. Для описания такой неоднородности вводится доля объема, занятая стримерами за один импульс  $F_0$ , которая определяется энергетическими и геометрическими параметрами системы, т.е. удельным энергокладом в стример  $W_{dc}$ , удельным энергокладом в объем разрядной камеры  $W_{st}$ , объемом, который занимают все стримеры  $V_{st}$ , и объемом реактора  $V_{dc}$ :  $F_0 = W_{dc}/W_{st} = V_{st}/V_{dc}$ . Величина  $F_0 \sim 10^{-4} - 10^{-2}$ .

Газофазная очистка, как правило, происходит в реакторе, в котором имеется поток продуктов сгорания или поток загрязненного воздуха с токсичными веществами, где периодически с помощью разряда создаются узкие и длинные каналы с химически активными компонентами. Цель работы была в том, чтобы определить состав газа на выходе из устройства в зависимости от электрической энергии, вложенной в газ за время пребывания в разрядной камере. В разделе 3.1.1 приводится иерархия времен физико-химических процессов и основные приближения.

Состав газа находился из решения дифференциальных уравнений (1), в которых учитывалось диффузионное расплывание стримерных следов, что соответствует модели взаимодействующих каналов. Приближенный способ вычисления начальных концентраций компонентов в стримерном канале основан на введении  $G$ -факторов (2).  $G$ -фактор определяет количество частиц определенного сорта, возникших из молекул фонового газа в стримере, на 100эВ введенной в газ электрической энергии. Построение в процессе счета диаграмм ведущих реакций, определяющих поведение тех или иных компонентов в разные моменты времени очистки позволяет проводить детальный кинетический анализ.

$$\frac{dn_i(t,r)}{dt} = \sum_j Q_{ij} + Q_{dif}, \quad (1)$$

где  $Q_{ij}$  - скорость образования  $i$ -го компонента в  $j$ -ой реакции,  $Q_{dif}$  - изменение концентрации вследствие диффузии.

$$n_i = \frac{\sum_j G_{ij} x_j w_{st}}{100(\text{эВ})}, \quad G_{ij} = 100 \cdot \frac{k_{ij}}{v_d \cdot E / N} \quad (2)$$

где  $x_j$  - мольная доля  $j$ -го компонента, из которого в области высокого поля возникает  $i$ -й компонент,  $w_{st}$  - удельная энергия единицы объема стримера, затраченная на образование активных компонентов,  $k_{ij}$  - константа скорости диссоциации, ионизации или возбуждения,  $v_d$  - дрейфовая скорость электронов.

При фиксированном энергокладе начальные концентрации зависят от величины приведенного поля  $E/N$  ( $E$  - напряженность электрического поля,  $N$  – плотность газа). Величины  $k_{ij}$  и  $v_d$  находились с использованием кода BOLSIG+ [48].

В разделе 3.2 предлагается численная модель, способная описать весь рабочий цикл химического реактора сжатия (ХРС), аналога дизельного, или компрессионного, двигателя с гомогенной смесью [A17]. Полный цикл работы реактора учитывает всасывание воздушно-топливной смеси, сжатие, активацию смеси внешним источником через специальный порт, воспламенение, горение и выброс продуктов сгорания, и описывается системой уравнений (3). Источником химически активных частиц от внешнего источника может быть определенное легкоразлагаемое вещество или электрический разряд.

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} + G^+ - G^- + G^{dis} &= 0 \\ \frac{d(Mc_i)}{dt} + (Gc_i)^+ - (Gc_i)^- + (Gc_{i,d})^{dis} &= V \cdot \dot{w}_i, \quad i=1, N_c \\ \frac{d(Mh)}{dt} + (Gh)^+ - (Gh)^- + (Gh_d)^{dis} - q_w &= V \frac{dP}{dt}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $t$  - время,  $V$ - объем цилиндра,  $V=V(t)$  – заданная функция времени,  $M$  – полная масса газа в цилиндре,  $c_i$  - массовая доля  $i$ -го компонента,  $Mc_i$  – масса  $i$ -го компонента,  $h$  – энтальпия газа,  $h_d$  - энтальпия массы газа, активируемая разрядом,  $P$  - давление в цилиндре. Член  $q_w$  отвечает за теплоотвод через стенки цилиндра и поверхность поршня,  $N_c$  – число химических компонентов. Вторые и третьи члены представляют собой соответствующие потоки через открытые границы поверхности цилиндра, т.е. впускной и выпускной клапаны. Величины  $G^+$  - массовый расход через впускной клапан,  $G^-$  - массовый расход через выпускной клапан. Величина  $\dot{w}_i$  - скорость образования  $i$ -го компонента в результате химических реакций.

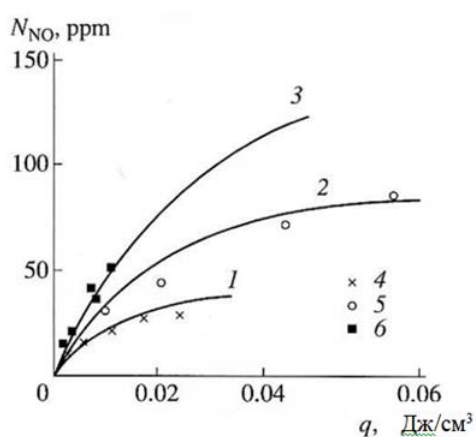
Разряд моделировался как внешний источник, который обрабатывал инжектируемую в камеру сгорания топливно-воздушную смесь с массовым расходом  $G^{dis}$ . Время включения  $t_{dis}$  (соответствующий угол поворота коленвала  $\alpha_{dis}$ ) и длительность действия этого источника  $\Delta t_{dis}$  были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

Модель ХРС с внешним источником, важна для анализа возможности управления процессом горения с целью получения заданных характеристик (температура, давление, мощность) и состава продуктов сгорания.

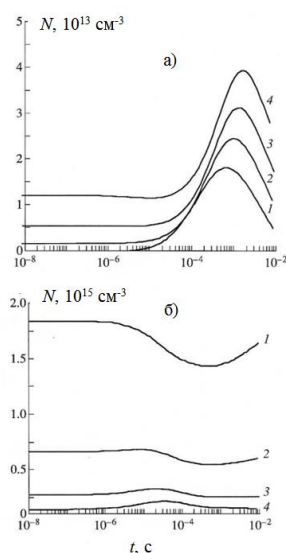
Для тестирования численной модели были использованы экспериментальные результаты конверсии природного газа с различными добавками в ХРС на основе модернизированного дизельного двигателя опытной установки «Синтоп 1» ОИВТ РАН с рабочим объемом цилиндра 2.4 л. Другие параметры реактора приведены в диссертации в **Главе 3**.

**Глава 4** посвящена окислению оксидов азота и серы в газофазном химическом реакторе. В ней показано, как приближенная физическая модель газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей, описанная в **Главе 3**, позволяет провести численное моделирование газофазной кинетики конверсии оксидов азота и двуокиси серы в стримерном коронном и в диэлектрическом барьерном разряде. Построение диаграмм ведущих реакций, определяющих поведение компонентов в разные моменты времени процесса очистки позволяет проводить детальный кинетический анализ.

В **разделе 4.1** показано, что процесс удаления NO из продуктов сгорания метана с составом  $0.5\% \text{O}_2 + 71\% \text{N}_2 + 19\% \text{H}_2\text{O} + 9.5\% \text{CO}_2$ ,  $\text{CO} - 10^{-5}$ ,  $\text{NO} - 45, 90, 165 \text{ ppm}$  при  $T=360 \text{ K}$  является существенно нелинейным по концентрациям активных компонентов, наработанным в разряде, и удаляемых оксидов [A1,A2]. Условия расчета соответствовали эксперименту [13]. Используемые рабочие файлы содержали 93 компонента и 636 реакций. Получено хорошее согласие с экспериментами (**рис.4**) и установлена степень влияния основных параметров модели ( $W_{dc}$ ,  $W_{st}$ , частота следования импульсов  $f$ , коэффициент диффузии  $D_{dif}$  и радиус стримера  $r_{st}$ ) на удаление NO. Влияние диффузии можно видеть на примере динамики концентраций озона и NO на **рис. 5**.



**Рис. 4** Зависимость степени удаления NO от среднего энергозатрата для разных начальных концентраций NO. Точки – эксперимент [13]. 1,4 - 45 ppm, 2,5 - 90 ppm, 3,6 - 165 ppm [A2]



**Рис. 5** Изменение во времени концентраций O<sub>3</sub> – а) и NO – б) в следе стримера после 1 - 1-го, 2 - 201-го, 3 - 401-го и 4 - 601-го импульсов [A1,A2].

В диссертации подробная информация о процессах, формирующих кинетику NO, N, O и NO<sub>2</sub>, представлена на диаграммах, вырабатываемых в процессе счета. В экспериментах цена удаления одной молекулы велика и зависела от начальной концентрации NO. Если определять цену удаления по начальному наклону кривой, то, например, для [NO]<sub>0</sub>=90 ppm это будет 90 эВ/молекула, по полному энерговкладу – 240эВ/молекула. Модель, учитывающая диффузию компонентов из следа стримера, воздействие большого числа импульсов и большой набор компонентов и реакций, позволяет оценить полный энерговклад и представить весь процесс удаления примесей.

В **разделе 4.2** представлено сравнительное моделирование удаления NO<sub>x</sub>, N<sub>y</sub>O<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO и CH<sub>2</sub>O для импульсного коронного и барьерного разряда [A3]. Обычно сравнение результатов проводится между измерениями и моделированием. Однако в этом разделе удаление токсичных примесей сравнивалось для разных реакторов путем моделирования при одинаковом составе газа и температуре. Бралась три экспериментальные установки, на которых проводились измерения [13,49,50], и для аналогичных условий уже было проведено моделирование [A2,A4]. Для сравнительного моделирования берется та же установка и условия проведения эксперимента, но для другого состава газа и температуры, которые были на другой установке. Эти реакторы имели ярко выраженные свойства коронного или барьерного разряда, у них разные  $f$ ,  $F_0$ ,  $E/N$ ,  $W_{st}$  и т.д. Целью работы было сравнение эффективностей использования энергии для удаления токсичных примесей с помощью этих разрядов и выявление основных отличий процесса очистки. Изучалось четыре состава газа: сухой и влажный выхлоп дизельного двигателя, продукты сгорания метана и загрязненный воздух. Считалось, что N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>=NO+NO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

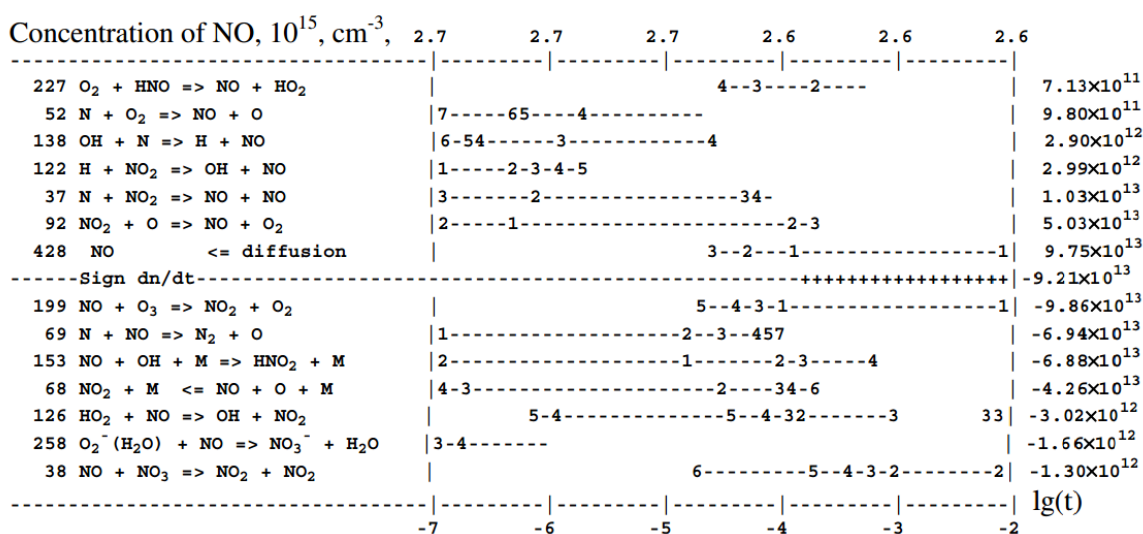
В **таблице 1** представлены различия процессов очистки в импульсных коронных и барьерном разрядах для полного энерговклада  $W$ . Изучено, как меняется кинетика удаления NO в присутствии SO<sub>2</sub>, или кинетика удаления CH<sub>2</sub>O в присутствии NO. Сравнительный анализ дан в **разделе 4.2.3**.

На **рис. 6** представлен пример диаграммы для анализа ведущих реакций в кинетике выбранного компонента, в данном случае, NO. Диаграмма имеет разделительную линию, на которой показан знак временной производной для концентрации. Выше и ниже этой линии дан перечень ведущих реакций с их номерами в полном списке реакций, приводящих соответственно к наработке и убыли рассматриваемого компонента. Знак «\*» между символьным названием компонентов означает «+». Стрелка в записи реакции указывает направление процесса. Реакции расположены в порядке убывания их интегрального вклада относительно разделительной линии. В конце разделительной линии справа указан интегральный вклад всех реакций в единицах см<sup>-3</sup>. Цифры в центральной

части диаграммы соответствуют рейтингу реакции для каждого момента времени (от 1 до 9 и меньше (\*)). Черточка означает, что рейтинг тот же, что и в предыдущий момент времени, отсутствие любого знака соответствует нулевому рейтингу (вклад реакции мал). В нижней части дается временная шкала, а в верхней части - концентрация компонента в соответствующий момент времени.

**Таблица 1** Сравнение эффективности очистки для двух типов разрядов. Лучший результат выделен шрифтом

| Загрязненный газ,<br>Примесь – в ppm                       | Коронный разряд   | Барьерный разряд,<br>+2 сек в балластном объеме  |
|--|---|--|
| Сухой дизельный<br>выхлоп<br>200<br>100<br>780             | $W=0.07$ Дж/см <sup>3</sup><br><u>N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 25%</u><br><u>CH<sub>2</sub>O 11%</u><br><u>CO +2% (наработка)</u>                                       | $W=0.07$ Дж/см <sup>3</sup><br><u>N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 51%</u><br><u>CH<sub>2</sub>O 11%</u><br>CO +11% (наработка)  |
| Влажный дизельный<br>выхлоп<br>200<br>100<br>780           | $W=0.07$ Дж/см <sup>3</sup><br>N <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 69%<br><u>CH<sub>2</sub>O 25%</u><br><u>CO 1%</u>  | $W=0.07$ Дж/см <sup>3</sup><br><u>N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 77%</u><br>CH <sub>2</sub> O 10%<br>CO +8%  |
| Продукты сгорания<br>метана<br>90<br>500<br>500<br>500+500 | $W=0.07$ Дж/см <sup>3</sup><br><u>NO 95%</u><br>NO 49%<br><u>SO<sub>2</sub> 28%</u><br>NO <sub>x</sub> одновременно с SO <sub>2</sub> :<br>NO 52%, SO <sub>2</sub> 9% | $W=0.07$ Дж/см <sup>3</sup><br><u>NO 95%</u><br><u>NO 62%</u><br>SO <sub>2</sub> 23%<br>NO <sub>x</sub> одновременно с SO <sub>2</sub> :<br><u>NO 63%, SO<sub>2</sub> 9%</u> |
| Загрязненный<br>воздух<br>75-620                           | $W=0.032$ Дж/см <sup>3</sup><br>N <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 51-15%  | $W=0.032$ Дж/см <sup>3</sup><br><u>N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 88-30%</u>   |



**Рис. 6** Диаграмма ведущих реакций в следе стримера, определяющих кинетику окисления NO в коронном разряде для влажного дизельного выхлопа (76.24%N<sub>2</sub>+17.86%O<sub>2</sub>+ 1.9%CO<sub>2</sub>+4%H<sub>2</sub>O) после первого разрядного импульса. [NO]<sub>0</sub>=125 ppm, [NO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=75 ppm. T= 333 K.[A3]

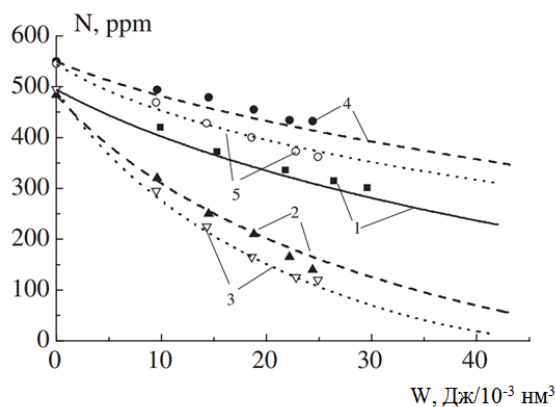
В разделе 4.2 даны рекомендации, в каких смесях и для каких примесей лучше использовать каждый из исследованных разрядов. Показано, что расчетная модель должна быть «привязана» к конкретной установке для корректного анализа физико-химических процессов и для того, чтобы можно было прогнозировать будущие результаты.

В Главе 5 представлены результаты конверсия углеводородов и оксидов азота. В разделе 5.1 показано влияние  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  на конверсию  $NO_x$  в синтетическом дизельном выхлопе при  $T=293, 393, 493$  К для экспериментов в коронном импульсном разряде [А6]. Газ состоял из 71–73%  $N_2$ , 17–17.5%  $O_2$ , 2.3–5%  $H_2O$  и 6.7%  $CO_2$ ,  $[NO_x] \sim 500$  ppm,  $[C_2H_4]$  или  $[C_3H_6] \sim 550$  ppm. Целью исследования было выявление основных кинетических механизмов, которые влияют на снижение энергопотребления и образование конечных продуктов, таких как  $CO$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_3ONO_2$ ,  $C_2H_5ONO_2$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$  и других, в процессе удаления  $NO_x$ . Моделирование удаления  $NO_x$  проводилось с использованием численной модели газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей, и включало 159 компонентов и 803 реакции. Одна из основных особенностей исследования состояла в учете влияния температуры на плазмо-химические процессы. Эффект температуры был рассмотрен с учетом экспериментальных исследований влияния температуры на свойства стримера [51] и выводов, представленных в [52], для распространения стримера в плотной среде. Согласно этим результатам следующие зависимости были приняты:  $E/N = \text{const}$ ,  $r_{st} \sim N^{-1}$  или  $T, D_{\text{dif}} \sim T^{1/2}$ ,  $n_e \sim N^2$  или  $T^{-2}$ . Такой подход влиял на концентрации химически активных частиц (2), которые изменялись с ростом температуры для фиксированной энергии  $W_{st}$ .

Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по конверсии  $NO$ ,  $NO_x$ ,  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$  [А6]. Суммарный результат можно видеть в таблице 2 и на рис. 7 для  $C_2H_4$  в качестве примера. Выявлено, что при одной и той же температуре пропилен в большей степени способствует уменьшению концентрации оксидов азота в процессе очистки, чем этилен, благодаря дополнительному образованию различных радикалов углеводородов.

**Таблица 2** Цена удаления одной молекулы  $NO$  и эффективность конверсии при значении полного энерговклада  $W=30$  Дж/л.

| НС добавки | $T=293$ К | $T=393$ К | $T=493$ К    |
|------------|-----------|-----------|--------------|
|            | 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)<br>эВ |
|            | 60%       | 100%      | 100(84)%     |



**Рис. 7** Влияние температуры на концентрации NO и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в зависимости от вложенной энергии в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Символы – экспериментальные данные [А6]. 1 – [NO], T=293 К; 2 – [NO], T=393 К; 3 – [NO], T=493 К; 4 – [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], T=393 К; 5 – [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], T=493 К.

На основе построения диаграмм проведен анализ ведущих реакций с участием основных компонентов и промежуточных продуктов. Построена детальная кинетика для конверсии NO<sub>x</sub> с добавками C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Специальное моделирование проводилось для выбора наиболее подходящих каналов реакции C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O·, результаты которого сравнивались с экспериментальными данными по конверсии NO и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [А6], поскольку полная константа скорости реакции C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O·, представленная в различных литературных источниках, практически одинакова, однако в соотношениях между каналами и в продуктах их реакций есть много неопределенностей.

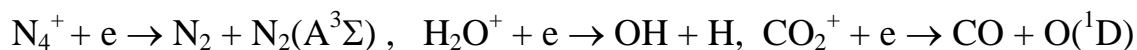
Общая реакционная схема взаимодействия C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> с радикалом ·OH известна, но для некоторых реакций этой цепи константы скорости в явном виде отсутствовали и были только рекомендации по их вычислению. На основе литературных данных были построены схемы реакций для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и оценены недостающие константы скоростей процессов, которые представлены в Приложении Б диссертации. Радикал HO<sub>2</sub> является главным компонентом в уменьшении концентрации NO в присутствии C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> благодаря реакции NO+HO<sub>2</sub>·→·OH+NO<sub>2</sub>.

Сопоставление результатов моделирования с экспериментом показало, как влияют кислоты и углеводороды на показатели концентрации NO<sub>x</sub> при использовании хемилюминесцентным анализатором, если считать, что NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub>+HNO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>. Без добавок углеводородов учет кислот дает хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами. В присутствии C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> расчетная концентрация NO<sub>x</sub> значительно ниже, даже с учетом кислот. Такой же эффект наблюдался в экспериментах [17]. Модель позволяет проводить оптимизацию процессов в газовой фазе.



В разделе 5.2 представлен самосогласованный подход (моделирование распространения стримера – разрядная стадия, химические превращения – постразрядная стадия) к моделированию процесса очистки от тяжелых углеводородов (нафталин) на основе импульсного коронного разряда (см. также [A10,A11]). Реактор, использованный в этих работах, имел конфигурацию проволока-цилиндр; газ циркулировал через реактор, который являлся частью циркуляционного контура [18]. Количество прогонов по контуру продолжалось до тех пор, пока не происходила практически полная конверсии  $C_{10}H_8$ . В настоящее время не хватает знаний о продуктах и каналах реакций с участием тяжелых углеводородов. Целью работы было выявить основные механизмы, которые управляют процессом очистки.

При моделировании стримера в смесях на основе азота, включая биогаз, использовались те же данные о переносных свойствах и кинетике, что и в воздухе. В диссертации и работе [A10] такие допущения обосновываются. Было получено, что ионно-молекулярные реакции и процесс электрон-ионной рекомбинации являются дополнительными источниками нейтральных активных частиц (для диссоциации молекул газа электронным ударом в головке стримера). Предполагалось, что доминирующим стабильным ионом является  $N_4^+$  (в чистом  $N_2$  и его смесях с  $H_2$ ),  $H_2O^+$  (в смесях, включающих  $H_2O$ ) или  $CO_2^+$  (в смесях, включающих  $CO_2$ ). Доминирующими каналами диссоциативной рекомбинации этих ионов являются:



В наработке  $N_2(A^3\Sigma)$  учитывались каскадные переходы из высших триплетных и синглетных состояний. В таблице 3 приведены значения  $G$ -факторов для смесей, которые изучались в этой работе.

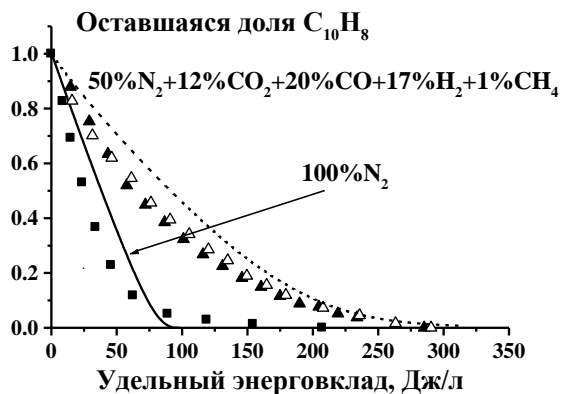
**Таблица 3**  $G$ -факторы ( $G_j$ ) в смесях: в чистом  $N_2$  (I), 10% $CO_2$ +90% $N_2$  (II), 10% $CO_2$ +10% $CO$ +80% $N_2$  (III) и биогазе 50% $N_2$ +20% $CO$ +12% $CO_2$  +17% $H_2$ +1% $CH_4$  (IV).

|                  | I    | II   | III  | IV   |
|------------------|------|------|------|------|
| H                | –    | –    | –    | 0.5  |
| C                | –    | –    | 0.06 | 0.12 |
| $N_2(A^3\Sigma)$ | 2.94 | 2.02 | 1.79 | 1.12 |
| N                | 0.25 | 0.23 | 0.2  | 0.13 |
| $N(^2D)$         | 0.25 | 0.23 | 0.2  | 0.13 |
| O                | –    | 0.05 | 0.11 | 0.18 |
| $O(^1D)$         | –    | 0.7  | 0.7  | 0.7  |
| CO               | –    | 0.75 | 0.75 | 0.76 |
| $CH_3$           | –    | –    | –    | 0.06 |

Эти данные использовались при моделировании второй стадии очистки.

Моделирование конверсии нафталина в реакторе выполнялось с использованием математического модели и программного комплекса RADICAL (см. Главу 3). Учитывалась особенность реактора [18], состоящего из активной

(разрядной) зоны и циркуляционной трубки – неактивной части реактора,  $T=500$  К. Химическая кинетика включала 345 элементарных реакций между 79 компонентами. Поскольку биогаз является многокомпонентной смесью, а  $N_2$  является его доминирующим компонентом, моделирование было начато с самого простого состава: с чистого азота. Добавление к азоту других компонентов, таких как  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  и  $CH_4$ , позволяет выявить ведущие процессы и вещества, которые влияют на разложение  $C_{10}H_8$ ,  $[C_{10}H_8]_0 \sim 1000$  ppm.



**Рис. 8** Разложение нафталина в чистом азоте и в биогазе в зависимости от полной удельной энергии. Символы – эксперименты [18].

На **рис. 8** видно, что результаты моделирования удаления  $C_{10}H_8$  в  $N_2$  и нескольких смесях на основе азота, включая биогаз, находятся в разумном согласии с данными [18]. Наилучшее разложение  $C_{10}H_8$  было получено в  $N_2$ , как в эксперименте, так и в моделировании. Добавление к азоту таких газов, как  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2$ , снижает эффективность удаления. Объясняется это следующим образом. Ведущей реакцией разложения  $C_{10}H_8$  является  $N_2(A^3\Sigma) + C_{10}H_8 \rightarrow \text{products}$ .  $N_2(A^3\Sigma)$  может разрушить углеводородное кольцо: один атом азота встраивается в кольцо, открывая его, а другой атом становится свободным. Конкурирующий процесс для удаления  $N_2(A^3\Sigma)$  – это самотушение. С добавлением  $CO_2$  в  $N_2$  удаление  $C_{10}H_8$  становится менее эффективным.  $G$ -факторы для  $N_2(A^3\Sigma)$  уменьшаются (**таблица 3**, столбец II), поскольку доминирующая ион-молекулярная реакция приводит к образованию иона  $CO_2^+$  вместо  $N_4^+$  в чистом  $N_2$ , изменяя доминирующий канал диссоциативной рекомбинации. Добавление  $CO$  ухудшает конверсию  $C_{10}H_8$  еще больше (см. **таблицу 3**, столбец III). Кроме того,  $N_2(A^3\Sigma)$  тушится в реакциях  $CO + N_2(A^3\Sigma) \rightarrow N_2 + CO$  и  $CO_2 + N_2(A^3\Sigma) \rightarrow O + CO + N_2$ . Добавление  $H_2$  восстанавливает  $C_{10}H_8$  в обратной реакции:  $H_2 + C_{10}H_7 \rightarrow H + C_{10}H_8$ . Все это приводит к большим затратам для удаления нафталина: если для газа  $N_2$  цена удаления  $C_{10}H_8$  при 100% конверсии составляла 38 эВ/молекула (80 Дж/л), увеличиваясь с добавлением остальных компонентов, то для биогаза достигла 108 эВ/молекула (300 Дж/л).

В разделе 5.2.3 для моделирования удаления нафталина в  $N_2$  и его смеси с водяным паром  $82.5\%N_2+17.5\%H_2O$  использовался более строгий подход к моделированию, с явным учетом ион-молекулярных реакций и процессов электрон-ионной рекомбинации на второй, постразрядной стадии обработки газа [A11]. Кинетическая схема включала 129 компонентов и 580 реакций. Проведенное сравнение эффективности удаления  $C_{10}H_8$  в двух подходах показало, что в условиях высоких электрических полей необходимо учитывать ион-молекулярные реакции, диссоциацию электронным ударом и диссоциативную рекомбинацию, как дополнительный источник важных нейтральных компонентов для разложения  $C_{10}H_8$ . Однако достаточно приближенного подхода к учету реакций с участием заряженных частиц, когда процессы ионно-молекулярных реакций и электрон-ионной рекомбинации считались бесконечно быстрыми, т.к. эффективность удаления  $C_{10}H_8$  близка к той, что получена на основе более детального подхода, т.е. с рассмотрением плазмохимической кинетики с участием ионов и электронов. В обоих подходах реакция  $C_{10}H_8$  с  $N_2(A^3\Sigma)$  играет ключевую роль в процессе очистки.

Глава 6 посвящена эффекту воздействия разряда на многостадийное воспламенение и отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления пропано-воздушной смеси [A15]. Целью данной работы было определить влияние добавок радикалов, наработанных в результате действия наносекундного разряда, на характерные особенности многостадийного воспламенения. Прояснение этого вопроса важно с точки зрения влияния наносекундного импульсно-периодического разряда на воспламенение и формирование волны горения в двигателе SA-HCCI.

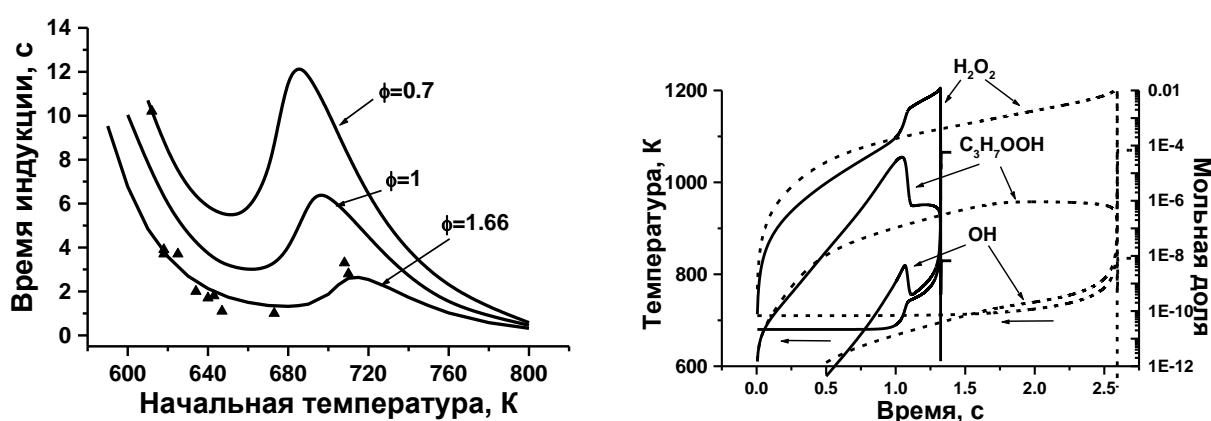


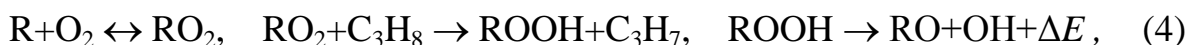
Рис. 9 Зависимость времени индукции от начальной температуры и  $\phi$  в смеси  $C_3H_8$ -воздух. Символы - эксперименты [46].

Рис. 10 Зависимость температуры и мольной доли компонентов от времени.  $T_0 = 680$  К (сплошные линии) и  $T_0 = 710$  К (штриховые линии).  $\phi = 1.66$

Для описания горения использовалась собственная разработанная химическая кинетическая схема реакций, состоящая из 103 компонентов и 700 реакций, большая часть реакций представлена в Приложении А. Моделирование проводилось при постоянном объеме в адиабатических условиях в нульмерном приближении для  $P_0=5.5$  бар. На **рис.9,10** показаны результаты моделирования, которые хорошо согласуются с экспериментами [46].

Принцип проявления и воздействия на ОТК следующий. Как правило, время задержки воспламенения горючей смеси уменьшается при повышении начальной температуры  $T_0$ . В области ОТК время индукции увеличивается с ростом  $T_0$ , в результате чего зависимость времени задержки воспламенения от  $T_0$  подогрева смеси имеет немонотонный характер ( $T_0=690-760$  К, **рис. 9**).

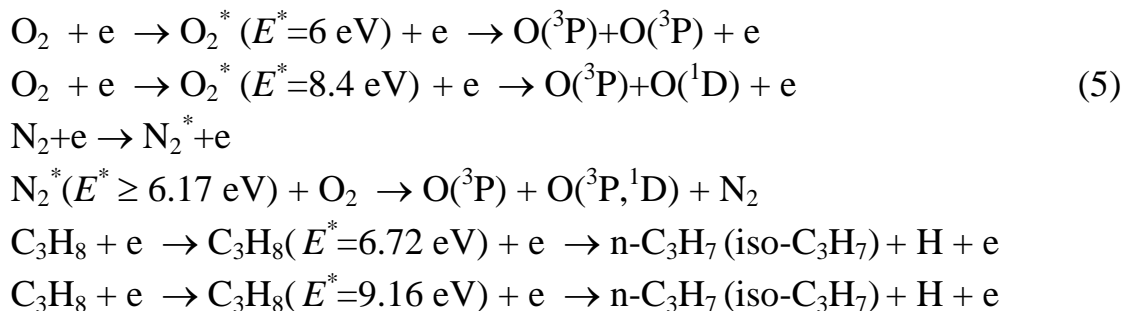
Реакции, которые отвечают за проявление ОТК, следующие:



где  $R=n-C_3H_7, i-C_3H_7, CH_3, C_2H_5, CH_3CO, \Delta E$  - быстрое выделение энергии через разложение органического гидропероксида ROOH. В смеси пропан-воздух основными радикалами, влияющими на ОТК, являются  $i-C_3H_7, n-C_3H_7, CH_3$  с соответствующими алкилпероксидными радикалами  $i-C_3H_7O_2, n-C_3H_7O_2$  и  $CH_3O_2$ . В области низких температур эти пероксидные радикалы стабильны. В реакциях (4) один радикал R продуцирует три радикала:  $C_3H_7, RO, OH$ . С увеличением температуры равновесие в первой реакции смещается влево, концентрация  $RO_2$  уменьшается, и полная скорость разветвления цепи (или скорость окисления смеси) и величина  $\Delta E$  уменьшаются. В этом случае достигается область ОТК. Если принудительно сдвинуть вправо равновесие в реакции  $R+O_2 \leftrightarrow RO_2$ , величина отклонения времени индукции от монотонного поведения уменьшится и, более того, ОТК исчезнет. Поскольку плазма обладает селективностью для инициирования необходимых реакций, то посредством разрядной плазмы можно увеличить скорость образования радикалов  $RO_2$  и их концентрацию настолько, что распад  $RO_2$  в области ОТК будет незначительным, чтобы заметно уменьшить разветвление цепи.

В **разделе 6.1** описывается моделирование воздействия разряда. В моделировании принималось во внимание, что наносекундный коронный разряд [53] в дополнение к филаментированной моде имеет диффузную моду при давлениях ниже 5 бар при  $T_0=300$  К в воздухе. По оценкам, сделанным по результатам работы [53] для условия  $P_0=5.5$  бар, эта диффузная зона вблизи электрода может быть размером 5-7 мм, где величина  $E/N \sim 100$  Тд. Эта оценка позволяет использовать 0-мерное приближение при описании химической кинетики в условиях плазменно-стимулированного воздействия. После активации смеси разрядом в течение  $\sim 10$  нс основное время - это время задержки воспламенения миллисекундной и секундной длительности в

диффузной зоне при  $T_0=500-800$  К. Активные частицы нарабатываются в следующих процессах:



где  $E^*$  - энергия возбуждения соответствующего уровня, позволяющая рассчитать константы скорости диссоциации. Начальные концентрации радикалов (O, H, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) определялись в приближении  $E/N=\text{const}$  для значений  $W=0.005-0.05$  эВ/молекула по формуле (2).

Величина  $W$  делится на две части: одна часть энергии расходуется на нагрев газа  $\Delta T_{\text{h}}$  (VT-релаксация и быстрый нагрев [54]), а другая - на производство активных частиц  $\Delta T_{\text{ac}}$ . Оценки полного нагрева газа  $\Delta T_{\text{th}}$  (вся вложенная энергия мгновенно выделяется в тепло, без образования первичных химически активных частиц, или равновесное тепловое воздействие) и  $\Delta T_{\text{ac}}$  в условиях  $P=\text{const}$  были получены с использованием следующих выражений:

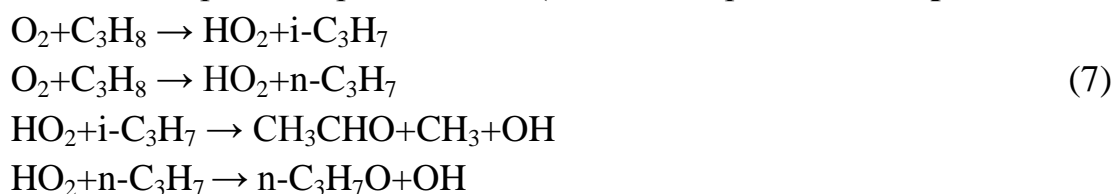
$$\begin{aligned}
 \Delta T_{\text{th}} &= W(\text{eV}) \cdot 11604 \cdot (\gamma-1)/\gamma \\
 \Delta T_{\text{ac}} &= ([\text{O}] \cdot 2.5 \text{ eV} + [\text{C}_3\text{H}_7] \cdot 1.925 \text{ eV} + [\text{H}] \cdot 1.925 \text{ eV}) \cdot 11604 \cdot (\gamma-1)/\gamma,
 \end{aligned} \tag{6}$$

где  $\gamma=1.26$  берется из расчета процесса горения в начальный момент времени.  $\gamma$  слабо зависит от состава рассматриваемой смеси C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-воздух ( $\gamma=1.26-1.31$ ). В **таблице 4** представлены начальные концентрации радикалов и величина нагрева  $\Delta T_{\text{h}}=\Delta T_{\text{th}}-\Delta T_{\text{ac}}$  для двух значений  $W$ . Предполагалось, что  $T_0$  в случае активации разрядом такая же, как и в случае самовоспламенения.

**Таблица 4** Начальные концентрации активных частиц и нагрев газа в результате активации разрядом смеси C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-воздух.  $\phi=1.66$

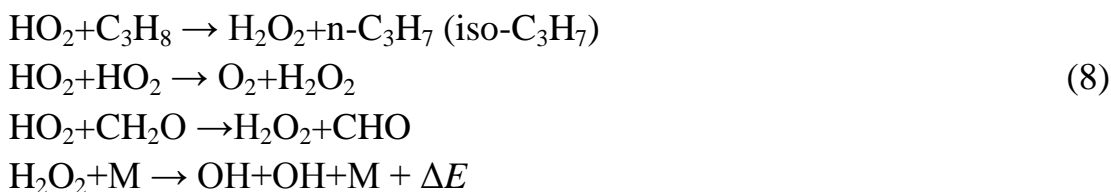
| $W$<br>эВ/молекула | [O]<br>ppm | [n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ]<br>[i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ]<br>ppm | [H]<br>ppm | $\Delta T_{\text{th}}$<br>градус | $\Delta T_{\text{h}}$ , ( $\Delta T_{\text{ac}}$ )<br>градус |
|--------------------|------------|---|------------|----------------------------------|--|
| 0.005              | 410        | 19  | 38         | 12                               | 9 (3)  |
| 0.05               | 4100       | 190   | 380        | 120                              | 92 (28)  |

В **разделе 6.2** обсуждается химическая кинетика самовоспламенения. В этих условиях начало окисления инициируется реакциями с очень низкими константами скоростей при  $T \sim 650$  К (см. список реакций в **Приложении А**).



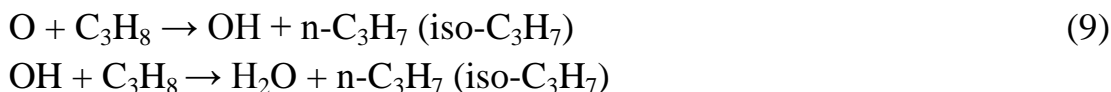
Существуют несколько возможностей для последующего взаимодействия продуктов реакций (7). Одной из основных цепочек являются реакции (4). Реакции (7) и (4) являются процессами одной цепи с вырожденным механизмом разветвления, который характеризуется разветвлением через промежуточный продукт; процесс происходит при почти постоянной температуре (изотермическая стадия). Также обсуждается другая цепочка реакций через метилгидропероксид ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ), который вносит значительный вклад в низкотемпературное окисление и воспламенение.

Временная динамика компонентов для  $T_0=680$  К и  $T_0=710$  К показана на **рис.10**. Накопление, а затем разложение гидропероксидов при  $T_0=680$  К дает быстрое образование  $\text{OH}$  и ступенчатый рост температуры. Эта стадия соответствует появлению холодного пламени ( $\tau_{\text{inl}}=1.067\text{с}$ ), горячее воспламенение возникает в момент 1.324 с. С ростом  $T_0$   $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$  образуется в меньших количествах, что приводит к исчезновению стадии холодного пламени, снижению полной скорости окисления и увеличению времени индукции ( $\tau_{\text{in}}=2.594$  с). Эти различия объясняются сменой механизма разветвления: вместо низкотемпературного механизма разветвления (4) следующие реакции приводят к образованию  $\text{OH}$  (высокотемпературный механизм разветвления):



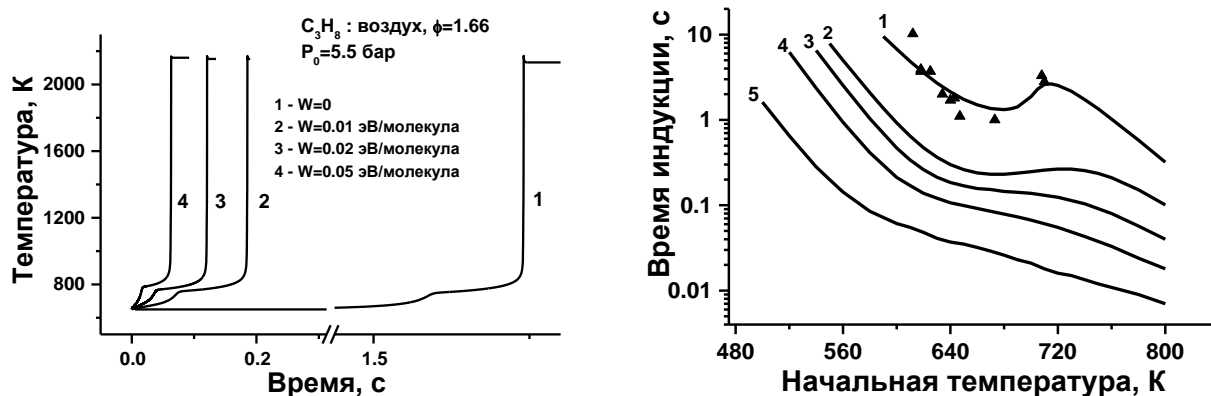
Константы скорости этих реакций низкие при  $T \sim 700$  К, поэтому ступенчатого выделения энергии не происходит, топливо расходуется медленно.

В **разделе 6.3** показано, как изменяется кинетический механизм под воздействием разряда, а также влияние первичных радикалов на многостадийное воспламенение. В результате воздействия разряда начальные концентрации радикалов  $\text{C}_3\text{H}_7$  достигают заметных величин в течение 100 нс в реакциях:



На временах  $\sim 10^{-7}$  сек происходит подъем температуры, рост числа активных центров (промежуточных продуктов) и изменение реакционной цепи. Если внешний источник (разряд) инициирует быстрое образование активных частиц и их реакции (9) с молекулами топлива, то цепной процесс ускоряется с переходом от цепного изотермического механизма к цепочно-тепловому. Полная скорость процесса окисления  $w$  будет пропорциональна концентрации активных центров  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ , создаваемых внешним источником. Изменение механизма разветвления, т.е. частичная замена вырожденного разветвления в реакциях (7), (4) на простое разветвление (9) (через  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ),

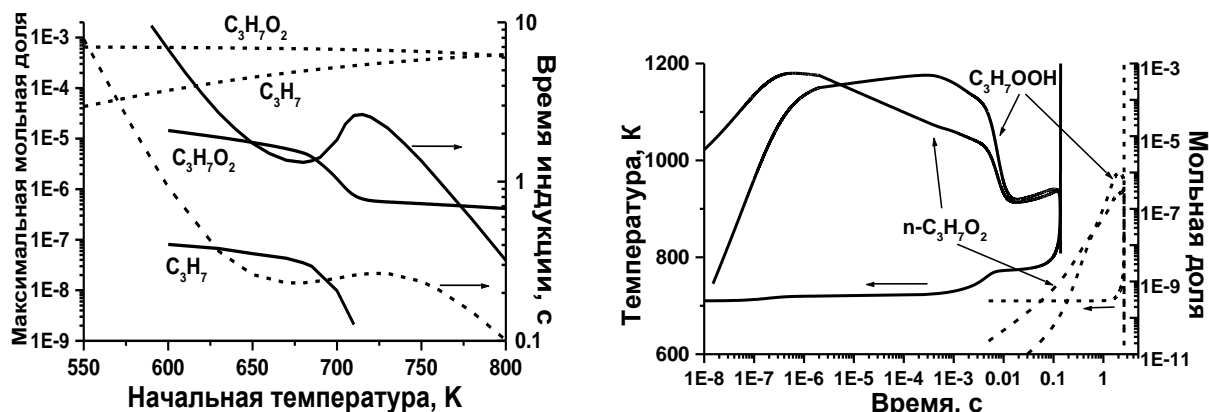
(4) приводит к сокращению изотермической холодно-пламенной стадии в 300 раз, а полное время индукции - в 27 раз для  $T_0=650$  К (см. **рис.11**).



**Рис. 11** Влияние величины энерговклада на время индукции.  $T_0=650$  К

**Рис. 12** Время индукции в зависимости от  $T_0$  и  $W$ . Символы - эксперименты [46]. 1 -  $W = 0$ , 2 -  $W = 0.005$ , 3 -  $W = 0.01$ , 4 -  $W = 0.02$ , 5 -  $W = 0.05$  эВ/молекула.  $\phi = 1.66$

Влияние разряда на ОТК показано на **рис. 12**. Видно, что даже при небольшом значении  $W=0.005$  эВ/молекула заметно снижается выраженность ОТК в обогащенной смеси 6.5%  $C_3H_8+19.6\% O_2+73.9\%$ . При  $W \approx 0.02$  эВ/молекула ОТК исчезает. Обсуждению этого эффекта посвящен **раздел 6.4**.



**Рис. 13** Мольная доля и время индукции для случая самовоспламенения (сплошная линия) и при воздействии разряда (штриховая линия),  $W=0.005$  эВ/молекула,  $\phi=1.66$ .

**Рис. 14** Температура и мольные доли  $C_3H_7O_2$  и  $C_3H_7OOH$ . Сплошная линия - воздействие разряда,  $W=0.01$  эВ/молекула, пунктирная линия - самовоспламенение.  $T_0=710$  К.  $\phi=1.66$ .

Ключевым графиком в понимании воздействия плазмы на ОТК является **рис. 13**. На нем представлены времена индукции и полная мольная доля  $[C_3H_7O_2]_{max} = [i-C_3H_7O_2]_{max} + [n-C_3H_7O_2]_{max}$  и коррелирующая с ней доля  $[C_3H_7]_{max} = [i-C_3H_7]_{max} + [n-C_3H_7]_{max}$ . Значительная разница в поведении и в значениях мольных долей четко выражена. Благодаря первичным частицам (O и  $C_3H_7$ ) мольная доля  $C_3H_7O_2$  увеличилась почти на два порядка, а также увеличилась скорость окисления  $C_3H_8$  в реакциях (9),(4). Большая концентрация

$C_3H_7O_2$  сместила равновесие в реакции  $R+O_2 \leftrightarrow RO_2$  ( $R=C_3H_7$ ) вправо; максимальные мольные доли  $C_3H_7O_2$  и  $C_3H_7$  почти не зависят от начальной температуры. Максимум ОТК на температурной кривой уменьшается уже при  $W=0,005$  эВ/молекула и, более того, исчезает при большей вложенной энергии.

Исчезновение ОТК при воздействии разряда связано с частичной заменой химического кинетического механизма в области ОТК, когда дополнительно к высокотемпературному механизму (8) включается низкотемпературный механизм (4) разветвления цепи вследствие большой концентрации  $C_3H_7O_2$  (см. **рис.14**). Топливо начинает потребляться быстрее и ОТК исчезает.

Была получена связь между удельной вложенной энергией в газ, концентрациями первичных радикалов, возникающих в результате действия разряда, и ключевым компонентом  $C_3H_7O_2$ , который определяет поведение ОТК. Чтобы ликвидировать ОТК, минимальное значение отношения  $([O]_0+[C_3H_7]_0)/[C_3H_7O_2]_{max}$  должно быть равно 1. Оно не зависит от  $\phi$ .

**Глава 7** посвящена управлению воспламенением в компрессионном двигателе с гомогенной смесью с помощью неравновесной плазмы разряда, результаты опубликованы в [**A17,A20**]. Целью данной работы было прояснить, как разряд воздействует на стадии LTHR и ITHR, чтобы можно было управлять воспламенением. Предполагается, что инициатором воспламенения является высокочастотный коронный разряд, свойства которого описаны в **разделе 1.7**. Задача состояла в определении оптимального момента включения разряда, т.е. при каком угле поворота коленвала предпочтительно и наиболее эффективно включать разряд с точки зрения удельного энергозатрата в стример  $Q_{dis}$ , наработки  $NO_x$ , CO, УНС, мощности и времени задержки воспламенения относительно ВМТ. Основное внимание было уделено плазмохимическому аспекту при использовании стримерной короны в двигателе НССІ. Для моделирования рабочего цикла двигателя НССІ с внешним воздействием импульсно-периодическим наносекундным разрядом использовалась модель ХРС, которая описана в **разделе 3.2**. Задача рассматривалась для условий низких температур во входном тракте ( $T_{in}=360-400$  К) и разных  $\phi=0.33-0.5$  для топлива (90%  $C_3H_8+10\%C_4H_{10}$ ).

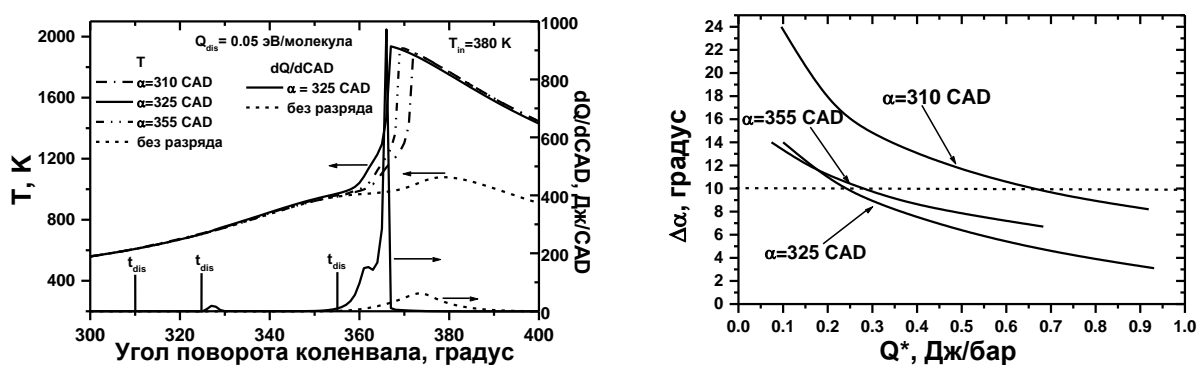
В **разделе 7.1** приводится расчет нагрева и концентраций химически активных частиц при воздействии разряда на инжектируемую массу газа в цилиндр объемом  $V_c=2.4$  л. В данной работе предлагается метод воздействия, который изменяет ход протекания процесса окисления до ВМТ, и как следствие, момент воспламенения после ВМТ. Активатором является импульсный коронный разряд наносекундной длительности (частота 5 МГц, ширина импульсов тока на положительном полупериоде – 50 нс). Он воздействовал на инжектируемую через специальный порт массу газу в течение



5 CAD (crank angle degrees), или 555 мкс при скорости вращения коленвала 1500 об/мин. Расчеты состава химически активных частиц в обработанной разрядом массе газа и температура этой массы газа  $\Delta T_{dis}$  находились для величины  $E/N=100$  Тд и удельного энерговклада  $Q_{dis}=0.01-0.11$  эВ/молекула, использовался подход, изложенный в **разделе 6.1**. Для указанных  $Q_{dis}$  концентрация  $[O]_{dis}=900-10000$  ppm и  $\Delta T_{dis}=22-245$  К. Отношение массы, обработанной разрядом, и массы газа в цилиндре  $m_{dis}/m_{gc}=0.007-0.04$ .

В **разделе 7.2** представлен кинетический анализ различных режимов воспламенения. Обоснование выбора момента воздействия разряда до ВМТ дано в **разделе 7.2.1**. Выбор времени для инициации разряда  $t_{dis}$  основан на более раннем стимулировании тепловыделения с большей величиной на стадиях LTHR ( $T=650-800$  К) и ITHR ( $T=800-1100$  К), так, чтобы воспламенение могло произойти после ВМТ. Основываясь на поведении пероксидов  $C_3H_7OOH$  и  $H_2O_2$  в рабочем цикле ХРС, были выбраны три момента времени  $t_{dis}$ , соответствующие углам  $\alpha_{dis}=310$  CAD, 325 CAD и 355 CAD.

Зависимость температуры и скорости тепловыделения  $dQ/dCAD$  от угла поворота коленчатого вала показана на **рис. 15** для трех режимов иницирования разряда для  $Q_{dis}=0.05$  эВ/молекула. Рассматривался случай, когда смесь только от сжатия (без разряда) не воспламеняется (пропуск воспламенения). Первый максимум в динамике  $dQ/dCAD$  для каждого режима соответствует теплу, выделяемому за счет действия разряда. Во всех трех режимах с разрядом воспламенение происходит; однако время задержки воспламенения относительно ВМТ отличается. Наименьшее время задержки  $\Delta\alpha=6.8^\circ$  наблюдается при  $\alpha=325$  CAD, затем  $\Delta\alpha=9.1^\circ$  при  $\alpha=355$  CAD и  $\Delta\alpha=12.1^\circ$  при  $\alpha=310$  CAD.



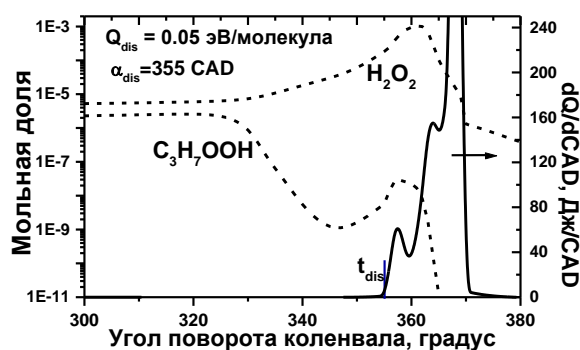
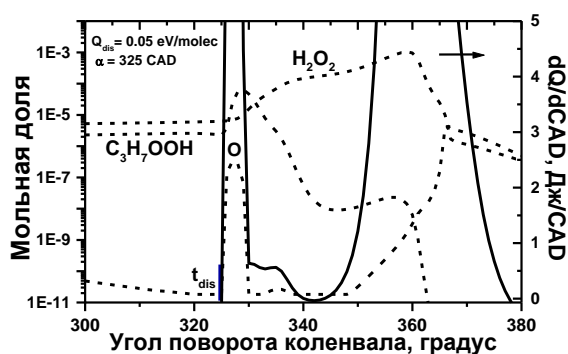
**Рис. 15** Температура и скорость тепловыделения  $dQ/dCAD$  в зависимости от угла поворота коленчатого вала для режима пропуска воспламенения и трех режимов включения разряда.

Указаны моменты инициации разряда.  $\phi=0.5$

**Рис. 16** Зависимость времени задержки воспламенения  $\Delta\alpha$  за ВМТ от энерговклада разряда в цилиндр  $Q^*$  для трех режимов иницирования разряда. Область оптимального значения задержки воспламенения лежит ниже линии  $\Delta\alpha = 10^\circ$

Зависимость времени задержки воспламенения  $\Delta\alpha$  после ВМТ от вложенной энергии разряда в цилиндр  $Q^* = Q_{\text{dis}}(\text{Дж/моль}) \cdot \eta / P_{\text{dis}}$  приведена на **рис.16**, число введенных молей  $\eta = 7.2 \cdot 10^{-4} - 3.84 \cdot 10^{-3}$  зависит от  $T_{\text{dis}}$  и  $P_{\text{dis}}$  в массе, обработанной разрядом. Ниже штриховой линии задержка воспламенения не приводит к значительной потере мощности, при этом концентрации  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  остаются низкими [21,30,31].

**Рисунки 17,18** проясняют причину воспламенения, стимулированного разрядом. На **рис.17** для режима  $\alpha = 325 \text{ CAD}$  показаны  $dQ/d\text{CAD}$  и молярные доли пероксидов и атома  $\text{O}$ . В момент инициации разряда происходит наработка атомов  $\text{O}$ , которые взаимодействуют с топливом (9), запускается низкотемпературный механизм окисления (4), это приводит к резкому увеличению  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}]$  вместо уменьшения  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}]$  в режиме пропуска воспламенения. Более высокая концентрация  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$  в случае воздействия разряда при разложении  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$ , а также из-за разложения  $\text{CH}_3\text{OOH}$ , вызывает повышение температуры на стадии  $\text{LTNR}$ . Одновременно растет концентрация  $\text{OH}$ , которая приводит к ускоренному росту концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Поскольку концентрация гидропероксидов выросла больше, чем на порядок, то возросло и выделение тепла при их разложении. Этого не происходит для режима  $\alpha = 355 \text{ CAD}$ , т.к. стадия  $\text{LTNR}$  уже закончилась до начала воздействия разряда, и концентрации  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$  падает, как это видно на **рис. 18**. Выделение тепла происходит за счет разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M} + \Delta E$  с ростом температуры при сжатии. При большей величине  $Q_{\text{dis}}$  величина  $dQ/d\text{CAD}$  увеличивается, стадия  $\text{LTNR}$  длится дольше, а время между стадиями  $\text{LTNR}$  и  $\text{ITNR}$  сокращается. Это подробно обсуждается в **разделе 7.3**.



**Рис.17** Молярные доли компонентов и скорость тепловыделения для режима с инициацией разряда при  $\alpha = 325 \text{ CAD}$  в зависимости от угла поворота коленвала.  $\phi = 0.5$ ,  $T_{\text{in}} = 380 \text{ K}$

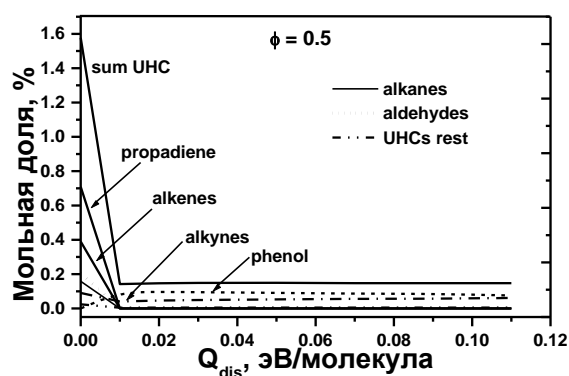
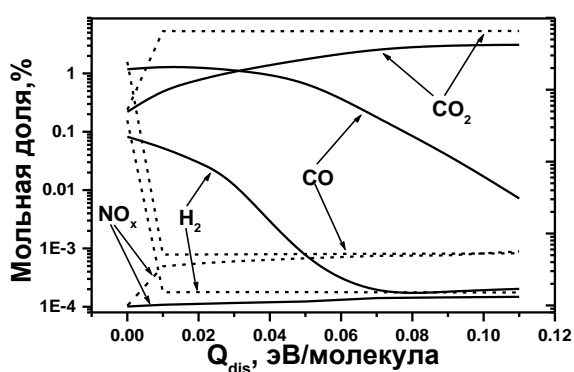
**Рис. 18** Влияние  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  на скорость тепловыделения для режима с инициацией разряда при  $\alpha = 355 \text{ CAD}$  в зависимости от угла поворота коленвала.  $\phi = 0.5$ ,  $T_{\text{in}} = 380 \text{ K}$ .

В **разделе 7.3.2** исследована чувствительность процесса воспламенения с инициацией разрядом. Показано, что плазменно-стимулированное воспламене-

ние менее чувствительно к  $\phi$ , чем к температуре подогрева смеси на впуске и к присутствию химически активных частиц, образующихся в разряде.

В разделе 7.4 для определения состава продуктов сгорания в зависимости от удельной вложенной энергии, а также выявление основных химических реакций, которые определяют состав продуктов сгорания, был проведен специальный анализ. Целью работы было изучить влияние разряда на состав в выхлопе двигателя HCCI, и влияние нетермических оксидов азота, образованных разрядом, на суммарную концентрацию оксидов в выхлопе.

На рис. 19 приведены основные продукты сгорания для смесей с  $\phi=0.33$  и 0.5 в зависимости от удельного энерговклада в инжектируемую через специальный порт массу газа для режима  $\alpha=325$  CAD. Для смеси с  $\phi=0.5$  разряд, даже с небольшим значением  $Q_{dis}$ , резко уменьшает концентрацию CO с 16400 ppm до  $\sim 10$  ppm, образуя конечный продукт окисления -  $CO_2$ , поскольку происходит воспламенение и температура повышается до  $T_{max} \sim 1900$  К. Для смеси с  $\phi=0.33$  разряд способствует только превращению оставшихся углеводородов в синтез-газ, то есть CO и  $H_2$ . Только для больших значений  $Q_{dis} \geq 0.09$  эВ/молекула происходит воспламенение и более полное окисление. Причиной высокой концентрации CO в выхлопе является высокая концентрация УНС. Несмотря на воспламенение, в обеих смесях даже при относительно больших значениях  $Q_{dis}$  остается много УНС, хотя их концентрация падает до 0.15-0.18% вместо 1% для  $\phi=0.33$  или 1.6% для  $\phi=0.5$  в максимуме (см. рис. 20 для  $\phi=0.5$ ). Основным конечным продуктом окисления в случае воспламенения пропановоздушной смеси, независимо от эквивалентного соотношения, будет фенол.



**Рис. 19** Содержание продуктов сгорания в зависимости от удельной вложенной энергии в инжектируемую топливно-воздушную массу, обрабатываемую разрядом. Сплошная линия - для смеси с  $\phi=0.33$ , пунктирная линия - для  $\phi=0.5$ .  $T_{in}=380$  К.  $\alpha_{dis}=325$  CAD

**Рис. 20** Содержание УНС в зависимости от  $Q_{dis}$ ,  $T_{in}=380$  К.  $\alpha_{dis}=325$  CAD

Для уточнения кинетики образования конечных продуктов окисления углеводородов с разрядом и без разряда проведен специальный анализ, который основан на построении ведущих диаграмм реакций для компонентов.

Были проведены специальные расчеты (см. **раздел 7.4.2**), которые показывают, при каких условиях образование оксидов азота в разряде не приведет к значительному увеличению содержания  $\text{NO}_x$  в отработавших газах двигателя НСЦИ, несмотря на высокую концентрацию  $\text{NO}$  в массе газа, обрабатываемой разрядом. На **рис. 19** видно, что концентрация  $\text{NO}_x$  для  $\phi=0.33$  не превышает 2 ppm, для  $\phi=0.5$  - 10 ppm без учета образования нетермических  $\text{NO}_x$  в разряде. Чтобы получить концентрацию  $\text{NO}$  в разряде, были использованы результаты работы [54], где получены  $G_{\text{NO}}$  с учетом образование  $\text{NO}$  при взаимодействии  $\text{O}_2$  с возбужденными атомами  $\text{N}(^2\text{D})$ , и атомов  $\text{O}$  с электронно-возбужденными молекулами  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ ,  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ ,  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$  и  $\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^-)$ . Несмотря на большую величину  $[\text{NO}]=1100$  ppm, образующуюся при воздействии разряда с максимальным энерговкладом, который учитывался в расчетах, т.е.  $Q_{\text{dis}}=0.11$  эВ/молекула, концентрация  $\text{NO}_x$  в выхлопных газах составляет всего 31 ppm для  $\phi=0.5$ , что в три раза больше, чем в случае только термического  $\text{NO}_x$ . Этот результат объясняется несколькими факторами: химической кинетикой в постразрядной стадии, коротким временем обработки разрядом инжестируемой массы смеси, и усреднением концентрации по объему камеры сгорания. Реакции, которые определяют конечную концентрацию  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания, обсуждаются в **разделе 7.4.2**. В **таблице 5** приведен результат расчета для трех углов инициации разряда для  $Q_{\text{dis}}=0.11$  эВ/молекула. Для меньших  $Q_{\text{dis}}$  концентрации  $\text{NO}_x$  в разряде будут меньше. Тем не менее, эти значения значительно меньше, чем при сгорании стехиометрической смеси при  $T_{\text{in}} = 400$  К, где в выхлопе  $[\text{NO}_x]=2650$  ppm (без инициации разрядом).

**Таблица 5** Концентрации  $\text{NO}_x$  для разных углов инициации разряда:  $[\text{NO}_x]_{\text{th}}$  - термическое  $\text{NO}_x$ ,  $[\text{NO}_x]_{\text{dis}}$  - образованные разрядом  $\text{NO}_x$ ,  $[\text{NO}_x]_{\text{s}}$  – суммарное значение  $\text{NO}_x$ .  $\phi=0.5$

| $\alpha_{\text{dis}} = 310$ CAD          | $\alpha_{\text{dis}} = 325$ CAD          | $\alpha_{\text{dis}} = 355$ CAD          |
|--|--|--|
| $[\text{NO}]_{\text{x th}} = 7.5$ ppm    | $[\text{NO}]_{\text{x th}} = 10$ ppm     | $[\text{NO}]_{\text{x th}} = 10$ ppm     |
| $[\text{NO}]_{\text{x dis}} \sim 11$ ppm | $[\text{NO}]_{\text{x dis}} \sim 21$ ppm | $[\text{NO}]_{\text{x dis}} \sim 43$ ppm |
| $[\text{NO}]_{\text{x s}} = 18.3$ ppm    | $[\text{NO}]_{\text{x s}} = 31$ ppm      | $[\text{NO}]_{\text{x s}} = 53$ ppm      |

Учет  $\text{NO}$ , нарабатанного разрядом, становится важным при большой вложенной энергии. Иницирование разряда в положении поршня с более низкими температурами (при углах меньше 310 CAD) приведет к увеличению энергозатрат, необходимых для воспламенения (см. **рис.16**), и, как следствие, к образованию большего количества атомов  $\text{O}$ , и к увеличению  $\text{NO}$ .

В **Главе 8** приведены результаты моделирования распространения волны горения, которая формируется в результате воздействия филаментированным импульсно-периодическим наносекундным разрядом на смесь, которая без разряда в результате сжатия в двигателе НСЦИ не воспламеняется [A21]. Разряд

типа высокочастотной короны (см. **Главу 7** и **раздел 1.7**) в течение короткого времени активировал небольшую область смеси на оси цилиндра при определенном угле поворота коленвала на стадии сжатия в цилиндре двигателя. Целью работы было выявить, как на режим распространения волны горения влияет энергоклад, доля объема, занятая стримерами в активированной зоне, и момент инициации разряда относительно ВМТ. Также необходимо было выработать подход к созданию активированной разрядом области и определить роль промежуточных продуктов окисления на воспламенение.

Моделирование проведено для бедной пропано-воздушной смеси  $N_2:O_2:C_3H_8=0.7671:0.2043:0.0286$  ( $\phi=0.7$ ). В качестве объекта исследования был компрессионный двигатель объемом 2.37 л, параметры и режим работы которого указаны в **Главах 3** и **7**. В данной работе были выбраны 4 момента инициации разряда, три из которых рассматривались в **Главе 7** и [A17], а для 4-го режима -  $\alpha_{dis}=338$  CAD,  $T_0=801$  K,  $P_0=22.6$  бар, они определялись положением стадии LTHR и стадии ITHR в рабочем цикле.

В **разделе 8.1** даны основные положения и уравнения в модели распространения волны горения. Процесс горения (формирование и распространение волны горения с/или без возникновения авто-воспламенения) моделируется с помощью уравнений Навье–Стокса [55] для одномерной осесимметричной постановки. В эти уравнения были введены специальные члены, которые имитировали сжатие вдоль оси цилиндра, что являлось особенностью данного моделирования. Обычно в одномерной постановке расчеты проводятся при постоянном объеме. Волна горения распространялась вдоль радиуса цилиндра. Система включает уравнения, отражающие законы сохранения массы, импульса и полной энергии для всей газовой смеси со специальными источниками в правой части уравнений, учитывающими изменение давления за счет сжатия. Давление в цилиндре является функцией объема  $V(t)$ . Точная функция  $V(t)$  взята из расчетов рабочего цикла двигателя НССІ [A17] по программе «Дизель» (см. **Главу 3** и **7**). Также учитывается изменение массы каждого компонента за счет диффузии и химических превращений. Расчетная область в сечении представляет собой прямоугольник шириной, равной радиусу цилиндра  $R=5$  см. Разряд занимает цилиндрическую область объемом  $V_{az}$  на оси симметрии. В ней начальные концентрации компонентов и температура отличаются от не активированной разрядом области.

В **разделе 8.2** представлен способ оценки температуры и концентраций химически активных частиц в зоне, активированной разрядом. Подход основан на приближенной математической модели газоразрядного реактора для удаления токсичных примесей (см. **раздел 3.1**). Для описания активированной разрядом области был учтен многоимпульсный и многоканальный характер

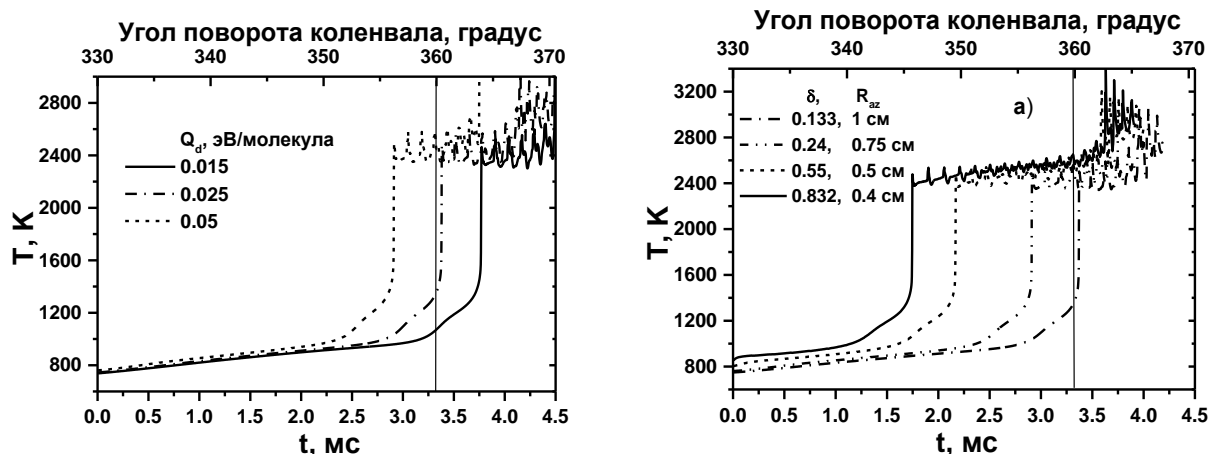
разряда. Вводятся следующие параметры: радиус активированной разрядом зоны  $R_{az}$ , доля объема  $\delta$ , занятая стримерами после обработки в течение  $t_d=555$  мкс, удельный энерговыход в стример за время обработки  $Q_d$ , и  $Q_{az}$  - удельный энерговыход в объем  $V_{az}$ . Эти параметры связаны законом сохранения:  $E_{tot} = Q_d V_{st} = Q_{az} V_{az}$ , где  $E_{tot}$  - полная энергия, введенная за время действия разряда,  $V_{st}$  - объем, занятый стримерами,  $\delta = V_d / V_{az}$ . Рассматриваются два варианта изменения параметров: первый вариант - это изменение  $E_{tot}$  при фиксированных значениях  $R_{az}$  и  $\delta$  (поскольку эти величины связаны друг с другом), однако  $Q_d$  в стримерный канал - также переменный параметр; второй вариант - это изменение  $R_{az}$  и  $\delta$  при фиксированных  $E_{tot}$  и  $Q_d$ .

$G$ -факторы и плотности химически активных частиц, образующихся при распространении одиночного стримера, находились из расчета динамики распространения положительного стримера с использованием двумерной осесимметричной модели [14]. Кинетическая схема, описывающая образование первичных активных частиц на стадии распространения стримера, включала реакции (5). Расчет концентраций первичных активных частиц и нагрев газа по формулам (6) в стримерном канале в многоимпульсном режиме находился с учетом изменения состава и температуры смеси от импульса к импульсу. В каждом импульсе учитывалось увеличение концентрации атомов О и Н, радикалов  $C_3H_7$  и температуры газа из-за разрядного воздействия. За время обработки разрядом активированной области в каждом стримерном канале происходили реакции (4),(7)-(9), которые приводили к наработке долгоживущих пероксидов. Состав и температура в активированной зоне усреднялись с учетом доли объема, которую занимали стримерные каналы, в которых температура и концентрации отличались от зоны, свободной от стримеров. Средняя температура  $T_{aver}$  в активированной зоне после перемешивания была оценена из закона сохранения энтальпии. В качестве примера в **таблице 6** приведены значения  $T_{aver}$  (значительно меньше, чем нужно для воспламенения), а также другие величины. Полученные состав и температура в активированной зоне были начальными условиями для моделирования распространения волны горения вдоль радиуса.

**Таблица 5**  $Q_d$ ,  $Q_{az}$ ,  $r_{st}$ , начальная концентрация атомов О в стримере  $[O]_0$ ,  $T$  и  $T_{aver}$  за время  $t_d$  при  $R_{az}=0.5$  см и  $\delta=0.55$ .  $\alpha_{dis}=325$  CAD,  $T_0=700$  К и  $P_0=12.36$  бар

| $Q_d$<br>эВ/молекула | $Q_{az}$<br>эВ/молекула, (Дж/см <sup>3</sup> ) | $r_{st}$<br>см | $[O]_0$<br>ppm | $T, K$<br>в канале | $T_{ave}$<br><sub>r</sub> , K |
|----------------------|--|----------------|----------------|--------------------|-------------------------------|
| 0.015                | $8.7 \cdot 10^{-6}$ ( $1.8 \cdot 10^{-4}$ )    | 0.0122         | 1314           | 750                | 742                           |
| 0.025                | $2.4 \cdot 10^{-5}$ ( $5 \cdot 10^{-4}$ )      | 0.0158         | 2190           | 783                | 760                           |
| 0.05                 | $9.7 \cdot 10^{-5}$ ( $2 \cdot 10^{-3}$ )      | 0.022          | 4380           | 867                | 802                           |

В разделе 8.3 приведены результаты расчетов времени задержки воспламенения для различных условий инициации разряда. На рис.21 дана динамика температуры активированной зоны для фиксированных  $\delta$  и  $R_{az}$  при изменении  $Q_d$ , для условий, указанных в таблице 5. На рис.22 - температура активированной зоны для фиксированного  $Q_d$ , при изменении  $\delta$  и  $R_{az}$ . Возникновение осцилляций сразу после воспламенения связано с распространением волны горения, усиление амплитуды осцилляций говорит о том, что произошло авто-воспламенение, что обеспечивает полное сгорание топлива.

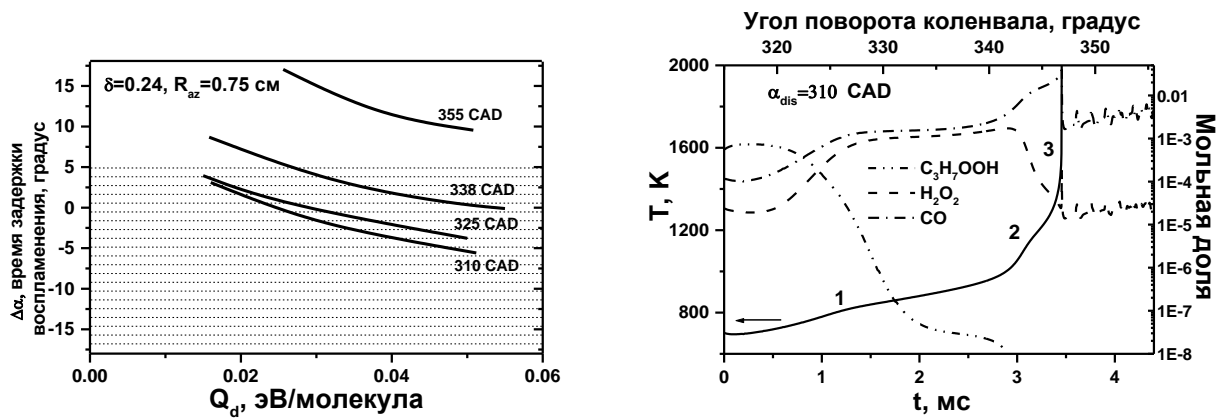


**Рис. 21** Зависимость температуры от времени и угла поворота коленвала в активированной разрядом зоне для разных значений энерговклада в стримерный канал.

$\alpha_{dis}=325$  CAD.  $\delta=0.24$ ,  $R_{az}=0.75$  см. Вертикальная линия - ВМТ

**Рис. 22** Зависимость температуры от времени и угла поворота коленвала для разных значений  $\delta$  и  $R_{az}$  в активированной зоне.  $\alpha_{dis}=325$  CAD.  $Q_d = 0.05$  эВ/молекула.

Сравнение различных режимов воспламенения активированной зоны для четырех моментов инициации разряда и всех исследуемых значений  $Q_d$  приведены на рис. 23. Отмечена область, где желательно, чтобы происходила инициация горения как до ВМТ, так и после ВМТ, но не дальше 5 CAD [2,21] с точки зрения КПД и мощностных характеристик двигателя. Позднее воспламенение за ВМТ (как для  $\alpha_{dis}=355$  CAD) приводит к неиспользованию тепловой энергии на стадии расширения при нисходящем движении поршня. Видно, что ранняя инициация разряда, задолго до ВМТ, более благоприятна, чем вблизи ВМТ. Этот вывод аналогичен тому, что сделан в Главе 7 и [A17], (рис. 16). Такая зависимость от  $\alpha_{dis}$  связана с кинетикой стадии LTHR в активированной зоне, которая обсуждается в разделе 8.3.2. Показывается, что при более раннем включении разряда активируются все три стадии многостадийного выделения тепла, как это показано на рис.24 для  $\alpha_{dis}=310$  CAD, тогда как для  $\alpha_{dis}=355$  CAD – только стадии «2» - (I THR) и «3» - Н THR.



**Рис.23** Зависимость времени задержки воспламенения относительно ВМТ (0 градусов) активированной зоны от энерговыклада в стримерный канал для разных углов инициации разряда.  $\delta=0.24$ ,  $R_{az}=0.75$  см. Штриховка - область, благоприятная с точки зрения КПД

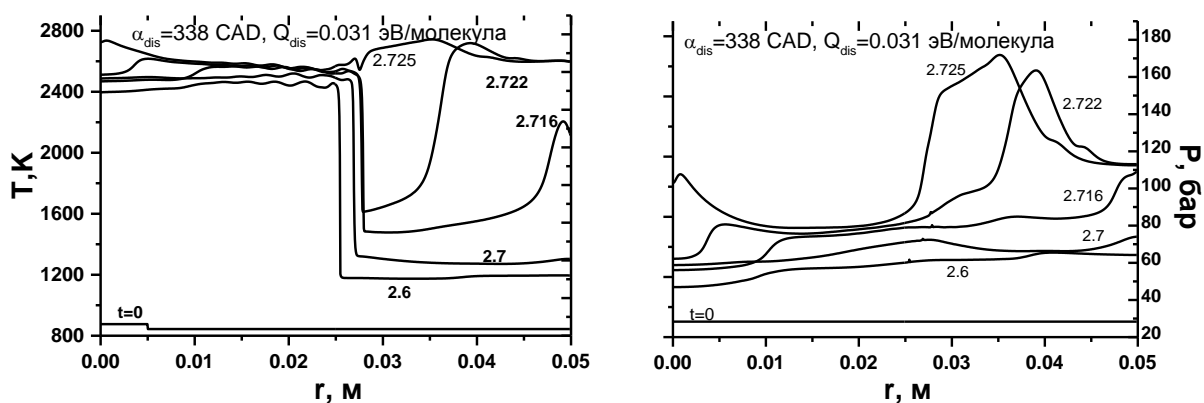
**Рис.24** Зависимость температуры и мольной доли компонентов от времени и угла поворота коленвала. Некоторые основные компоненты, ответственные за разные стадии нагрева: «1» - LTHR, «2» - ITHR и «3» - NTHR.

Раздел 8.4 посвящен распространению волны горения, которое инициируется разрядом. Рассмотрены причины возникновения различных сценариев горения: 1) дефлаграционное распространение пламени, 2) переход дефлаграционного горения в последовательное распространение волн авто-воспламенения в несгоревшем газе от фронта, 3) режим распространения волны авто-воспламенения в несгоревшем газе, идущей от стенки в направлении фронта основной волны горения. Хотя горение в двигателе НСЦИ идеализируется как событие равномерного самовоспламенения сразу всей топливной смеси в цилиндре, в действительности же воспламенение происходит последовательно в течение короткого времени в разных пространственных точках по всей смеси [21]. Эти последовательные события воспламенения вызваны изменением условий перед фронтом волны горения, идущим от активированной разрядом зоны, за время распространения фронта. Наличие у топливной смеси стадии ITHR значительно влияет на развитие авто-воспламенения. На **рис. 25** приведен один из режимов с формированием волны авто-воспламенения от стенки. Соответствующее этому режиму распределение компонентов  $\text{OH}$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  приведено на **рис.26**. При дефлаграционном горении скорость фронта волны горения порядка 10-30 м/с, при авто-воспламенении скорость фронта достигает 1600 м/с.

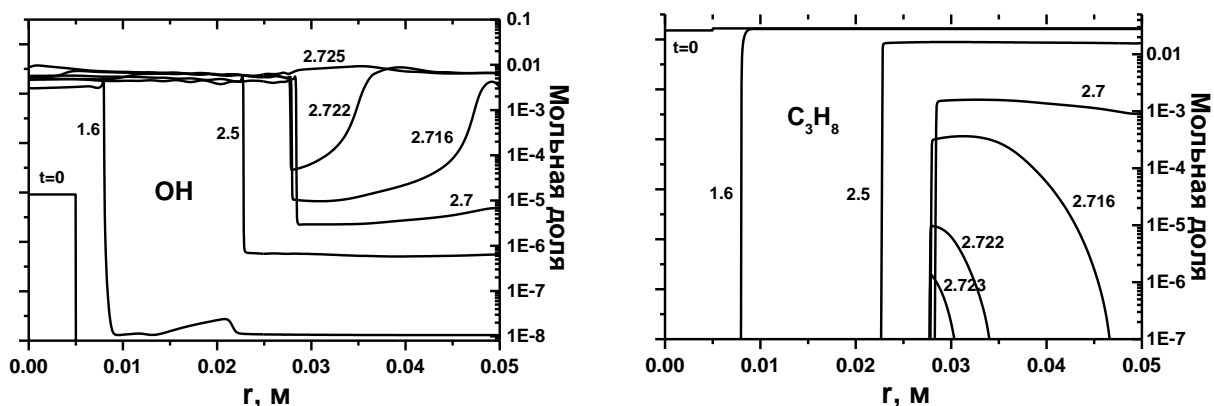
Причина того или иного сценария горения объясняется величиной давления, которое определяется сжатием (расширением) при движении поршня и волнами давления, возникшими после воспламенения активированной разрядом зоны. Повышение локального давления приводит к ускорению химических реакций на стадиях ITHR и NTHR и, как следствие, к росту



температуры. Из-за роста давления перед фронтом волна горения замедляется, из-за роста температуры перед фронтом – ускоряется. От соотношения давления и температуры зависит место формирования волны авто-воспламенения: от стенки или от фронта. Более быстрое расширение горючей смеси при более позднем времени сгорания вызывает более высокие темпы снижения давления, противодействуя значительному повышению давления из-за самовоспламенения. Важным моментом для организации горения в гибридном двигателе является то, что при инициации разрядом часть смеси поджигается волной горения, а часть – за счет контролируемого стадией ИТНР авто-воспламенения. При этом основная часть выделения тепла должна приходиться на времена, соответствующие 10 градусов за ВМТ. Это позволит снизить скорость роста давления в двигателе НСЦИ по сравнению с тем, как если бы вся смесь в цилиндре самовоспламенилась.



**Рис. 25** Зависимость температуры и давления от расстояния вдоль радиуса цилиндра.  $\delta=0.55$ ,  $R_{az}=0.5$  см. Числа рядом с кривыми показывают момент времени в миллисекундах



**Рис. 26** Профили мольных долей вдоль радиуса цилиндра двигателя для условий рис. 25

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные результаты.

1. Создана математическая и численная модель газофазного химического реактора для удаления или конверсии токсичных примесей с помощью наносекундного стримерного разряда, учитывающая неоднородность заполнения пространства стримерами и многоимпульсного подвода энергии. Модель успешно применена для описания большого числа экспериментов в реакторах различной конфигурации с разрядами стримерного типа.

2. На основе модели газофазного химического реактора для удаления токсичных примесей получены новые результаты:

1) построена кинетическая химическая модель конверсии  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания дизельного двигателя, содержащих в качестве добавок  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Выявлено, что  $\text{C}_3\text{H}_6$  в большей степени способствует уменьшению концентрации оксидов азота в процессе очистки. Эффект связан с дополнительным образованием радикала  $\text{HO}_2$  в реакциях  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$  и  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}$ . Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по конверсии  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

2) показана важная роль  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$  на разложение нафталина в биогазе разного состава; показано, что в условиях высоких электрических полей необходимо учитывать ион-молекулярные, электрон-ионные реакции и диссоциативную рекомбинацию, как дополнительный источник важных нейтральных компонентов для разложения  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . Однако, достаточно приближенного подхода к учету реакций с участием заряженных частиц. Результаты моделирования удаления  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  находятся в разумном согласии с экспериментами.

3) Проведено сравнительное моделирование удаления  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  из воздуха и продуктов сгорания, инициированного коронным или диэлектрическим барьерным разрядом. Представлены различия процесса очистки в этих разрядах. Изучено, как меняется кинетика удаления  $\text{NO}$  в присутствии  $\text{SO}_2$ , или кинетика удаления  $\text{CH}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{NO}$ . Даны рекомендации, в каких смесях и для каких примесей лучше использовать каждый из исследованных разрядов. Результаты моделирования хорошо согласуются с данными экспериментов по энергетической эффективности удаления токсичных примесей.

3. Впервые рассмотрено влияние наносекундного разряда на отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления и многостадийное воспламенение пропано-воздушной смеси. В результате моделирования впервые было показано, что разряд не подавляет, а стимулирует развитие и увеличивает интенсивность холодного пламени. Он резко сокращает время задержки воспламенения холодного пламени (изотермическую стадию окисления) - более чем на 2 порядка, и уменьшает полное время индукции

более чем на порядок. Разряд способствует быстрому образованию промежуточных долгоживущих радикалов  $C_3H_7O_2$  и гидропероксида  $C_3H_7OOH$  в больших концентрациях, а затем частичному высвобождению химической энтальпии вследствие разложения  $C_3H_7OOH$ ,  $CH_3OOH$ ,  $CH_3CO_3H$ ,  $C_2H_5OOH$ .

4. Впервые показано, что при воздействии разряда ОТК полной скорости окисления смеси пропан-воздух уменьшается и его проявление (величина отклонения времени индукции от монотонного поведения в зависимости от начальной температуры смеси) заметно снижается, вплоть до исчезновения. Это зависит от удельного энерговклада и связано с частичной заменой кинетического механизма в области ОТК, а именно: включением низкотемпературного механизма разветвления цепи, к которому добавляются реакции теплового механизма через простые разветвления за счет радикалов  $O$ ,  $H$ ,  $OH$ . Таким воздействием смесь переводится в диапазон температур, где высокотемпературный механизм окисления через образование и разложение  $H_2O_2$  реализуется с более высокой скоростью. Топливо начинает быстрее потребляться.

5. Создана модель химического реактора сжатия с инициацией горения с помощью неравновесной плазмы наносекундного разряда. Предложен оригинальный способ описания воздействия через активацию разрядом потока небольшой массы газа, инжектируемую через специальный порт.

6. Предложен новый способ организации горения в цилиндре компрессионного двигателя с помощью селективного воздействия электрического разряда типа высокочастотной короны. Разряд, который включается при определенном угле поворота коленвала, воздействует на смесь в течение короткого времени. Момент воздействия определяется началом стадий низкотемпературного выделения тепла LTHR или выделения тепла при промежуточных температурах ITHR. Разряд непосредственно смесь не воспламеняет, а лишь подталкивает начало этих стадий и способствует более быстрому их протеканию, в большей степени благодаря диссоциации молекул топлива и окислителя, а не нагреву области воздействия вследствие небольших удельных энерговкладов. Смесь воспламеняется от сжатия.

7. Впервые показано, что при определенной организации горения с активацией бедной смеси импульсным наносекундным коронным разрядом можно значительно сократить количество  $CO$  и  $UHC$  в выхлопе и незначительно увеличить концентрацию  $NO_x$  (за счет нетермических  $NO_x$ , наработанных разрядом) по сравнению с термическими  $NO_x$ . Это зависит от удельного энерговклада в стример и момента инициации разряда относительно ВМТ с учетом расположения стадий LTHR и ITHR.

8. Впервые предложен подход к оценке температуры и состава в области, активированной коронным высокочастотным разрядом. Учтен многоимпуль-

сний и многоканальный характер разряда. Расчеты показали, что необходимо учитывать изменение состава смеси в стримерном канале при прохождении через него каждого последующего стримера. Это приводит к значительному увеличению концентрации органических гидропероксидов.

9. Показано, что высокочастотный коронный разряд инициирует различные режимы распространения волны горения (дефлаграционное и переход к автовоспламенению) в первоначально невоспламеняющейся вследствие сжатия смеси. Моделирование проводилось на основании решения уравнений Навье-Стокса с учетом сжатия (имитация изменения давления в цилиндре без разряда, волна горения распространялась вдоль радиуса цилиндра). Время задержки воспламенения активированной разрядом зоны зависело от величины удельного энерговклада в стримерный канал, радиуса и доли объема активированной области, обработанной разрядом, и от момента инициации разряда с учетом проявления в смеси многостадийного воспламенения. Развитие того или иного сценария горения объясняется изменением состава среды при выделении энергии перед фронтом волны горения, обусловленным величиной давления, которое определяется сжатием (расширением) при движении поршня и волнами давления, возникшими после воспламенения активированной разрядом зоны.

10. Создан комплекс, состоящий из базы данных химических реакций и блока управляющих программ, как инструмент для решения широкого круга задач для целей конверсии, окисления и горения с возможной инициацией наносекундным стримерным разрядом. Система реакций собрана с целью описания процессов в смесях воздуха с углеводородами, продуктов сгорания с примесями оксидов азота и серы. Комплекс позволяет создавать кинетические схемы для разных задач с возможностью анализа важности реакций.

11. Была решена задача об эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки (ГТУ). Показано, что оптимальный выбор условий работы камеры сгорания ГТУ позволяет получить содержание  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания на уровне нескольких ppm. Этот результат сравним и даже ниже уровня выбросов  $\text{NO}_x$  для лучших мировых образцов газотурбинных установок.

В задаче о хеми-ионизации в пламенах смеси  $\text{CH}_4\text{-O}_2$  в условиях воспламенения, инициируемого мощным лазерным излучением, в рамках разработанной кинетической модели, удалось объяснить экспериментальные данные по концентрации электронов на фронте пламени и по частоте столкновения между электронами и нейтральными частицами в горячей зоне. Изменение частоты столкновений почти на порядок по сравнению частотой в начальной смеси говорит об изменении состава смеси, что является хорошим методом диагностики для идентификации наличия горения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Burrows J. and Mixell K. Analytical and experimental optimization of the Advanced Corona Ignition System / In: M. Günther and M. Sens (editors), Ignition Systems for Gasoline Engines, -Springer, 2017.
2. Schenk A., Rixecker G., Bohne S. Results from gasoline and CNG engine tests with the corona ignition system EcoFlash // In: Third Laser Ignition Conference (LIC). Argonne, US. 2015. Paper W4A.4.
3. Discepoli G., Cruccolini V., Ricci F., Giuseppe A.Di., Papi S., Grimaldi C.N. Experimental characterisation of the thermal energy released by a Radio Frequency Corona Igniter in nitrogen and air // Applied Energy. 2020. V.263. 114617.
4. Reitz R.D. Directions in internal combustion engine research // Combustion and Flame. 2013. V.160. P.1–8.
5. Амиров Р.Х., Филимонова Е.А. Плазменно-каталитическая очистка выброса дизельного двигателя от оксидов азота. / В: Энциклопедия низкотемпературной плазмы под ред. Ю.А.Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова, том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы», - М.: Янус-К. 2005. С.502-556. ISBN 5-8037-0310-9.
6. Chen J.X., Pan K.L., Yu S.J., Yen S.Y., Chang M. B. Combined fast selective reduction using Mn-based catalysts and nonthermal plasma for NO<sub>x</sub> removal // Environmental Science and Pollution Research. 2017. V.24 (26), P.21496-21508.
7. Cimerman R., Račková D., Hensel K. Tars removal by non-thermal plasma and plasma catalysis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V.51. 274003.
8. Акишев Ю.С. Неравновесная плазма при атмосферном давлении и ее применение для обработки газов и поверхностей. / Обзор в Энциклопедии низкотемпературной плазмы под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова, том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». - М.: Янус-К. 2005. С.463-501.
9. Non-thermal plasma technique for pollution control. NATO ASI Series, 1993. V.G34 / Edited by B.M. Penetrante, S.E. Schultheis. - Berlin: Springer-Verlag, 1993.
10. Hammer T., Broer S. Plasma enhanced selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> for diesel cars // SAE Technical Paper Ser. 1998. No 982428.
11. Penetrante B.M., Brusasco R. M., Merritt B. T., Vogtlin G. E. et al. Sulfur tolerance of selective partial oxidation of NO to NO<sub>2</sub> in a plasma // SAE Technical Paper Ser. 1999. No 1999-01-3687.
12. Amirov R.H., Asinovsky E.I., Samoilov I.S., Shepelin A.V. Oxidation characteristics of nitrogen monoxide by nanosecond pulse corona discharges in a methane combustion flue gas // Plasma Sources Sci. Tech. 1993. V.2. P.289-295.
13. Dorai R. and Kushner M.J. Consequences of unburned hydrocarbons on microstreamer dynamics and chemistry during plasma remediation of NO<sub>x</sub> using dielectric barrier discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V.36. P.1075.
14. Babaeva N.Yu. and Naidis G.V. Two-dimensional modeling of positive streamer propagation in flue gases in sphere-plane gaps // IEEE Trans. on Plasma Science. 1998. V.26. P. 41.
15. Ono R. and Oda T. Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge—effect of oxygen concentration and applied voltage // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V.36. 1952.
16. Панчешный С.П., Собакин С.В., Стариковская С.М., Стариковский А.Ю. Динамика разряда и наработка активных частиц в катодонаправленном стримере // Физика плазмы. 2000. Т.26. №.12. С.1126.

17. Hoard J.W., Panov A. Products and intermediates in plasma-catalyst treatment of simulated diesel exhaust // SAE Technical Paper Ser. 2001. No 2001-01-3512.
18. Nair S.A., Yan K., Pemen A. J. M., van Heesch E. J. M., Ptasincki K. J., and Drinkenburg A. A. H. Tar removal from biomass derived fuel gas by pulsed corona discharges: chemical kinetic study II // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44, P. 1734-1741.
19. Трушкин А.Н., Грушин М. Е., Кочетов И. В., Трушкин Н. И., Акишев Ю. С. О разрушении толуола в стационарном тлеющем разряде атмосферного давления // Физика плазмы. 2013. Т. 39. № 2. С. 193–209.
20. Dempsey A.B., Walker N.R., Gingric E. and Reitz R.D. Comparison of low temperature combustion strategies for advanced compression ignition engines with a focus on controllability. // Combustion Science and Technology. 2014. V. 186. P 210-241.
21. Saxena S.S., Bedoya I.D. Fundamental phenomena affecting low temperature combustion and HCCI engines, high load limits and strategies for extending these limits // Progress in Energy and Combustion Science. 2013. V. 39. P. 457-488.
22. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. - М.: Изд-во АН СССР. 1960. 427 С.
23. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. - М.: Изд-во АН СССР. 1960. 550 С.
24. Tsolas N., Lee J.G., Yetter R.A. Flow reactor studies of non-equilibrium plasma-assisted oxidation of n-alkanes // Philosophical Transactions Royal Society A. 2015. V.373. 20140344.
25. Auzas F., Tardiveau P., Puech P., Makarov M, Agneray A. Heating effects of a non-equilibrium RF corona discharge in atmospheric air // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V.43. 495204.
26. Shiraishi T., Urushihara T., Gundersen M.A. A trial of ignition innovation of gasoline engine by nanosecond pulsed low temperature plasma ignition // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V.42. 135208.
27. Xu D.A., Lacoste D.A., Laux C.O. Ignition of quiescent lean propane–air mixtures at high pressure by nanosecond repetitively pulsed discharges // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2016. V.36. P.309-327.
28. Boumehdi M.A., Stepanyan S.A., Desgroux P., Vanhove G., Starikovskaia S.M. Ignition of methane- and n-butane-containing mixtures at high pressures by pulsed nanosecond discharge // Combustion and Flame. 2015. V.162. P.1336–1349.
29. Анохин Е.М., Киндышева С.В., Александров Н.Л. Воспламенение углеводород-кислородных смесей с помощью наносекундного поверхностного диэлектрического барьерного разряда // Физика плазмы. 2018. Т. 44. № 11. С. 927–936.
30. Wolk B. and Chen J.-Y. Computational study of partial fuel stratification for HCCI engines using gasoline surrogate reduced mechanism // Combustion Science and Technology. 2014.V.186. P. 332.
31. Dahms R., Fansler T.D., Drake M.C., Kuo T.-W., Lippert A.M., Peters N. Modeling ignition phenomena in spray-guided spark-ignited engines // Proceedings of the Combustion Institute. 2009. V.32. P.2743–2750.
32. Ju Y., Lefkowitz J.K., Reuter C.B., Won S.H., Yang X., Yang S., Sun W., Jiang Z., Chen Q. Plasma assisted low temperature combustion // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2015. V.36 (1). P. 85–105.

33. Nagaraja S., Sun W., Yang V. Effect of non-equilibrium plasma on two-stage ignition of n-heptane // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2015. V.35 (3). P. 3497-3504.
34. Starik A.M., Kozlov V. E. and Titova N. S. Modeling study of the possibility of HCCI combustion improvement via photochemical activation of oxygen molecules // *Energy & Fuels*. 2014. V.28. P.2170–2178.
35. Wei H., Chen C., Shu G., Liang X., Zhou L. Pressure wave evolution during two hotspots autoignition within end-gas region under internal combustion engine-relevant conditions // *Combustion and Flame*. 2018. V.189. P.142–154.
36. Terashima H., Koshi M. Mechanisms of strong pressure wave generation in end-gas autoignition during knocking combustion // *Combustion and Flame*. 2015. V.162. P.1944–1956.
37. Naidis G.N. Modelling of transient plasma discharges in atmospheric-pressure methane–air mixtures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V.40. 4525-4531.
38. Han J., Yamashita H. Numerical study of the effects of non-equilibrium plasma on the ignition delay of a methane–air mixture using detailed ion chemical kinetics // *Combustion and Flame*. 2014.V.161. P. 2064–2072.
39. Prince J.C. and Williams F.A. Short chemical-kinetic mechanisms for low-temperature ignition of propane and ethane // *Combustion and Flame*. 2012. V. 159. P. 2336–2344.
40. Басевич В.Я., Фролов С.М. Кинетика голубых пламен при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных // *Успехи химии*. 2007. Т.76. №9. С.927-944.
41. Басевич В.Я., Веденеев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б. Неэкстенсивный принцип построения механизмов окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> к C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> // *Химическая физика*. 2006. Т.25. №11. С.87-96.
42. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М. Детальный кинетический механизм многостадийного окисления и горения изооктана. *Химическая физика*. 2016. Т. 35. № 10. С. 32–41.
43. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899–832.
44. Herzler J., Jerig L. and Roth P. Shock-tube study of the ignition of propane at intermediate temperatures and high pressures // *Combust. Sc. and Tech.* 2004.V.176. P.1627-1637.
45. Cadman Ph., Thomas G.O. and Butler Ph. The auto-ignition of propane at intermediate temperatures and high pressures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V.2. P. 5411-5419.
46. Kane G.P. The two-stage auto-ignition of hydrocarbons and "knock" // *Proc. of the Royal Society. A*. 1938 .V.167. P. 63-80.
47. Petersen E.L., Davidson D.F., Hanson R.K. Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at high pressures and intermediate temperatures // *Combustion and Flame*. 1999. V.117. P.272-290.
48. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V.14. P.722–733.
49. Amirov R. H., Chae J. O., Desiaterik Yu. N., Filimonova E. A. and Zhelezniak M.B. Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from air exited by streamer corona: experimental results and modeling // *Japan. J. Appl. Phys.* 1998. V.37. P. 3521-3529.

50. Muller S., Conrads J., Best W. Reactor for decomposing soot and other harmful substances contained in flue gas // In: Contributed papers of 7th Int. Symp. on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone VII). Greifswald, Germany, 2000. P.340.
51. Allen N.L., Ghaffar A. The variation with temperature of positive streamer properties in air // J. Phys. D: Appl. Phys. 1995. V.28. P.338.
52. Babaeva N.Yu. and Naidis G.V. On streamer dynamics in dense media // Journal of Electrostatics. 2001. V.53. P.123.
53. Tardiveau P., Moreau N., Bentaleb S., Postel C. and Pasquiers S. Diffuse mode and diffuse-to-flamentary transition in a high pressure nanosecond scale corona discharge under high voltage // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009.V.42. 175202.
54. Попов N.A. Pulsed nanosecond discharge in air at high specific deposited energy: fast gas heating and active particle production // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V.25. 044003.
55. Битюрин В.А., Бочаров А.Н. Магнитогидродинамическое взаимодействие при обтекании затупленного тела гиперзвуковым воздушным потоком // Механика жидкости и газа. 2006. №5. С.188-203.

#### **Список А - СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

##### **Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК**

1. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование газофазного химического реактора на основе импульсного стримерного разряда для удаления токсичных примесей. Часть I // Теплофизика высоких температур.1998. Т.36. №.3. С.374-379.
2. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. Моделирование газофазного химического реактора на основе импульсного стримерного разряда для удаления токсичных примесей // Теплофизика высоких температур.1998. Т.36. №.4. С.557-564.
3. Filimonova E.A., Amirov R.H., Kim H.T. and Park I.H. Comparative modelling of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal from pollutant gases by using pulsed corona and silent discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P.1716-1727.
4. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х., Ким Х.Т., Парк И.Х. Моделирование конверсии оксидов азота в выхлопе дизельного двигателя, обработанного барьерным разрядом // Химическая физика. 2000. Т.19. №. 9. С.75-82.
5. Филимонова Е.А., Амиров Р.Х. Моделирование конверсии этилена, инициируемой стримерной короной в потоке воздуха // Физика плазмы. 2001. Т.27. №8. С.750-756.
6. Filimonova E.A., Kim Y., Hong S.H., and Song Y.H. Multiparametric investigation on NO<sub>x</sub> removal from simulated diesel exhaust with hydrocarbons by pulsed corona discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P.2795-2807.
7. Bocharov A.N., Bityurin V.A., Filimonova E.A., Klimov A.I. Numerical study of plasma assisted mixing and combustion in non- premixed flows // 42 AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition. AIAA Paper. 2004. P. 12423-12434.
8. Bityurin V.A., Bocharov A.N., Filimonova E.A. Effects of nitrogen oxide on ignition of non-premixed system // Collection of Technical Papers - 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition. AIAA Paper 2006-1218. 2006. P. 14807-14811.
9. Bityurin V.A., Filimonova E.A. and Naidis G.V. Mechanisms of conversion of heavy hydrocarbons in biogas initiated by pulsed corona discharges / In: Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents, NATO ASI Series, Ed. by S.Gucery and V. Smirnov, Springer, 2008. P.135-142.



10. Bityurin V.A., Filimonova E.A., Naidis G.V. Simulation of naphthalene conversion in biogas initiated by pulsed corona discharges // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2009. V.37. № 6. Part 1. P. 911-919.
11. Filimonova E.A. and Naidis G.V. Effect of gas mixture composition on tar removal process in a pulsed corona discharge reactor // *J. of Physics: Conference Series*. 2010. V. 257. 012018.
12. Гордин К.А., Масленников В.М., Филимонова Е.А. Оценка уровня эмиссии оксидов азота при подаче пара с природным газом в камеру сгорания газотурбинной установки // *Теплофизика высоких температур*. 2013. Т. 51. №6. С. 937-944.
13. Artem'ev K.B., Kazantsev S.Yu., Kononov N.G., Kossyi I.A., Malykh N.I., Popov N.A., Tarasova N.M., Filimonova E.A., Firsov K.N. Nonequilibrium plasma accompanying the ignition of methane-oxygen mixtures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V.46. 055201.
14. Фирсов А.А., Исаенков Ю.И., Крупский М.Г., Рудаков В.Ю., Филимонова Е.А., Яранцев Д.А., Леонов С.Б. Неравновесная инициация объемного горения в двигателе внутреннего сгорания: моделирование и постановка эксперимента // *Компьютерные исследования и моделирование*. 2014. Т. 6. № 6. С. 911–922.
15. Filimonova E.A. Discharge effect on the negative temperature coefficient behaviour and multistage ignition in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-air mixture // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. 015201.
16. Artem'ev K.V., Berezhetskaya N.K., Kazantsev S.Yu., Kononov N.G., Kossyi I.A., Popov N.A., Tarasova N.M., Filimonova E.A., Firsov K.N. Fast combustion waves and chemi-ionization processes in a flame initiated by a powerful local plasma source in a closed reactor // *Philosophical Transactions Royal Society A*. 2015. V. 373. 20140334.
17. Filimonova E., Bocharov A. Bityurin V. Influence of a non-equilibrium discharge impact on the low temperature combustion stage in the HCCI engine // *Fuel*. 2018. V. 228. C.309-322.
18. Dobrovolskaya A., Filimonova E., Bityurin V., Bocharov A., Klyuchnikov N. Different numerical approaches for simulation of combustion wave initiation by electrical discharge // *AIP Conference Proceedings*. 2018. V. 1978(1).470074.
19. Dobrovolskaya A.S., Filimonova E.A., Bityurin V.A., Bocharov A.N. Numerical study of combustion-wave propagation initiated by non-equilibrium discharge // *J. of Physics. Conference Series*. 2019. V.1147. 012054.
20. Filimonova E.A., Bocharov A.N., Dobrovolskaya A.S., Bityurin V.A. Influence of nanoseconds pulsed discharges on the composition of intermediate and final combustion products in the HCCI engine // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2019. V.39. № 3. P. 683-694.
21. Filimonova E.A., Dobrovolskaya A.S., Bocharov A.N., Bityurin V.A., Naidis G.V. Formation of combustion wave in lean propane-air mixture with a non-uniform chemical reactivity initiated by nanosecond streamer discharges in the HCCI engine // *Combustion and Flame*. 2020. V.215. P. 401-416.

## Книги

1. Amirov R.H., Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B. Modeling of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, VOC removal by pulsed corona and dielectric barrier discharge / Chapter in the book: *Advances in Plasma Physics Research, Volume I*, Edited by Francois Gerard. – India: Nova Science Pub Inc, 2001-06. P.207-254. ISBN 10 1560729465, ISBN 13 9781560729464.
2. Bityurin V.A., Bocharov A.N. and Filimonova E.A. Simulation of the physical and chemical processes in the chemical compression reactor / In: *Combustion and atmospheric pollution*,

Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus Press Ltd., 2003. P.188-191. ISBN 5-94588-021-3.

3. Filimonova E.A. and Zhelezniak M.B. Formation and removal of toxic impurities in the automobile exhaust gases / In: Combustion and atmospheric pollution, Edited by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus Press Ltd., 2003. P.483-488. ISBN 5-94588-021-3.
4. Amirov R.H., Filimonova E.A. Modeling of NO<sub>x</sub>, VOC, SO<sub>2</sub> removal and ozone synthesis by streamer discharges / Chapter in book: Recent Developments in Applied Electrostatics, Edited by: S. Keping and Yu Gefei. - Imprint Elsevier Science: Elsevier Ltd, 2004. P.108-111. ISBN: 978-0-08-044584-7.
5. Амиров Р.Х., Филимонова Е.А. Плазменно-каталитическая очистка выброса дизельного двигателя от оксидов азота. / В: Энциклопедия низкотемпературной плазмы под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова, том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы», - М.: Янус-К. 2005. С.502-556. ISBN 5-8037-0310-9.
6. Битюрин В.А., Бочаров А.Н., Филимонова Е.А. Влияние электрического разряда на многостадийность воспламенения: химическая кинетика и практическое применение / В: Энциклопедия низкотемпературной плазмы, серия Б, т. IX-4 "Магнитоплазменная аэродинамика", под ред. В.А. Битюрина и В.Е. Фортова. - М.: Янус-К, 2014. С. 229-240. ISBN 978-5-8037-0619-9.
7. Bityurin V.A. and Filimonova E.A. Plasma-assisted mechanism of multystage self-ignition onset / In the book: Transient combustion and detonation phenomena: fundamentals and applications, Edited by G.D. Roy and S.M. Frolov, - M: Torus Press, 2014. P. 83-89. ISBN 978-5-94588-149-5.