

## بررسی تشکیل آلاینده ها در احتراق گاز طبیعی

اکبر غفوریان مرشد یزدی<sup>۱</sup>، ونداد خانی<sup>۲</sup>

تهران، خیابان آزادی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی هوافضا  
[Ghafourian@sharif.edu](mailto:Ghafourian@sharif.edu)

### چکیده

با استفاده از سینتیک شیمیایی، وابستگی غلظت آلاینده های  $CO$ ،  $NO$  و  $CO_2$  در احتراق گاز طبیعی به نسبت تعادل بدست آمده است. برای این مدلسازی از مکانیزم GRI نسخه سه استفاده شده است. مدل فیزیکی مورد استفاده، دستگاه احتراق همگن با حجم ثابت (با شاک تیوب) می باشد. برای حل معادلات از کد حلگر DVODE استفاده شده است. نتایج این پژوهش نشان می دهد که مقدار ماکزیمم غلظت  $CO$  در دمای اولیه ۱۰۰۰ درجه کلون در نسبت تعادل ۲/۷۰ و مقدار ماکزیمم غلظت  $NO$  در شرایط فوق الذکر در نسبت تعادل ۰/۸۱ بدست می آید.

واژه های کلیدی: سینتیک شیمیایی، احتراق، گاز طبیعی، آلاینده،  $CO$ ،  $NO$

### ۱- مقدمه

آلودگی محیط زیست امروزه یکی از مشکلات بزرگ جوامع صنعتی می باشد. ترکیبات کربن دار، مانند دی اکسید کربن و مونواکسید کربن، و ترکیبات نیتروژن ( $NO_x$ ) از جمله آلاینده های اصلی محیط زیست می باشند. این آلاینده ها علاوه بر تأثیر بر روی اکوسیستم محیط اطراف، بر روی سلامت جسمی و روحی افراد جامعه نیز تأثیر فرآوان دارند. از سویی دیگر گستردگی و اهمیت احتراق سوخته های فسیلی برای تولید انرژی در صنعت، وسایل نقلیه و مصارف خانگی بر کسی پوشیده نیست. بیش از نود درصد انرژی مصرفی جهان و نزدیک به صد در صد انرژی مصرفی در ایران از احتراق سوخته های فسیلی تهیه می شود [۱ و ۲]. نیاز فزاینده جهان به انرژی، محدود بودن و کاهش سریع منابع سوخته های فسیلی و مشکلات زیست محیطی این سوخته ها موجب شده است که طراحی و مسائل احتراق "تمیز" با بازده بالا مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و طراحان سیستم های احتراقی قرار گیرد. انجام این امر نیاز به شناخت کامل پدیده پیچیده احتراق و به خدمت گرفتن روش های دقیق آزمایشگاهی و استفاده از روش های پیشرفته محاسباتی و شبیه سازی فرایندهای احتراق دارد. در شبیه سازی جریان های واکنشی برای مدلسازی های کاربردی احتراق در مواردی از قبیل تولید توان، پيشرانش، گرمایش و پروسه های صنعتی، غالباً ناگزیر از مطالعه تعامل زمینه های مختلف از قبیل دینامیک سیالات، ترمودینامیک، سینتیک شیمیایی، پروسه های انتقال مولکولی و آشفته، و گاهی هم تشعشع هستیم. در نظر گرفتن تمامی زمینه های فوق در پیچیده ترین فرم شناخته شده خود در شبیه سازی های عملی مقدور نیست، چرا که حجم و زمان محاسبات بسیار گسترده خواهد بود. تفاوت اصلی جریان های واکنشی و غیر واکنشی طبعاً در وجود و یا عدم وجود پدیده های شیمیایی می باشد. مطالعه عوامل فوق بدون در نظر گرفتن واکنش های شیمیایی در مدلسازی عددی دقیق همچنان غیر عملی نموده و حضور فرایندهای شیمیایی این پیچیدگی ها را چند برابر خواهد کرد.

برای این تحقیق سوخت گاز طبیعی و اکسندۀ اکسیژن به عنوان مواد احتراقی انتخاب شده اند. گاز طبیعی از بهترین سوخت های جایگزین بوده و ویژگی های بسیار مطلوبی دارد و به علاوه، مکانیزم احتراق آن نیز شناخته شده است. برای دستگاه

۱- استادیار دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه صنعتی شریف

۲- کارشناس ارشد مهندسی هوافضا، دانشگاه صنعتی شریف

فیزیکی احتراق مدل شاک تیوب انتخاب شده است. این رآکتور دستگاهی بسیار پر کاربرد در مطالعات سینتیکی است که معادلات حاکم بر آن نیز به نسبت ساده می‌باشد. در مدلسازی پدیده‌های شیمیایی جریانهای واکنشی دو دیدگاه عمده وجود دارد. دیدگاه اول که نیازمند حجم و زمان محاسبات کمتری می‌باشد اصطلاحاً به "شیمی بی نهایت سریع" معروف است که در آن واکنشهای شیمیایی را در مقایسه با سایر پدیده‌های فیزیکی بسیار سریعتر فرض می‌کنیم. مطالعه چنین واکنشهایی از طریق بررسیهای ترمودینامیک شیمیایی صورت می‌پذیرد. در گذشته، پژوهش احتراق به وسیله مکانیک سیالات که شامل آزاد شدن حرارت کلی به وسیله واکنش شیمیایی بود، هدایت می‌شد و در مطالعه پروسه‌های ایستا، که در آنها میزان حرارت آزاد شده از احتراق اهمیت می‌یابد، کاربرد فراوان داشت.

اما با پیشرفت روزافزون تکنولوژی، امروزه نیازهای مدلسازی نیز افزایش چشمگیری داشته‌اند. با افزایش این نیازها، امروزه کاربردهایی بوجود آمده‌است که در آنها ناگزیر از استفاده از دیدگاه شیمی با سرعت محدود هستیم. چنین شرایطی در کاربردهایی نظیر بررسی و رفتار شناسی فرآیند تشکیل آلاینده‌ها، مطالعه کوبش، شناسایی ساختار شعله‌ها و یا بررسی تعامل بین واکنشهای شیمیایی و خصوصیات آشفته‌گی جریان بروز می‌نماید. به هر حال، تشکیل آلاینده‌ها در خلال احتراق سوختهای فسیلی، یک مشکل اساسی زمان حاضر و آینده خواهد بود. در این دیدگاه بر خلاف دیدگاه قبل، واکنشهای شیمیایی در مقیاسهای زمانی قابل مقایسه با پدیده‌های فیزیکی انجام و تکمیل می‌شوند و لذا لازم است که سرعت پیشرفت و نحوه وقوع واکنشها را بدانیم. چنین اطلاعاتی را می‌توان به کمک سینتیک شیمیایی بدست آورد. برای مطالعه سینتیکی غالباً نیاز به استفاده از مکانیزمهای شیمیایی کامل وجود دارد. چنین مکانیزمهایی بیانگر توصیف کامل پدیده‌های احتراق در محدوده وسیعی از شرایط کاری شامل دما، فشار، ترکیب شیمیایی و مقیاسهای زمانی هستند. در ارتباط با احتراق گاز طبیعی، از مکانیزم (Gas Research Institute) GRI نسخه سوم استفاده شده است که اطلاعات آن از مرجع [۳] قابل استفاده است.

## ۲- مدلسازی تئوریک

هر چند سینتیک شیمیایی قدمت فراوانی دارد، ولیکن کاربردهای آن در مدلسازی احتراق چندان قدیمی نیست. در واقع اولین مطالعات کمی در زمینه سینتیک توسط ویلهلمی (Wilhelmy) در سال ۱۸۵۰ میلادی انجام شد [۴] و تئوریهای حاکم بر سرعت واکنشها اولین بار توسط آرنیوس (Arrhenius) در سال ۱۸۸۹ میلادی فرمول بندی گردید [۵]. با این وجود اولین بار در سال ۱۹۶۷ میلادی مکانیزم شیمیایی کامل احتراق هیدروژن در شبیه سازی عددی احتراق در رآکتور کاملاً آمیخته، شعله‌های آرام و لوله شاک مورد استفاده قرار گرفت [۶] که می‌توان آن را به منزله ورود عملی سینتیک در مدلسازی احتراق تلقی نمود. سپس به تدریج از سوختهای پیچیده‌تری در مطالعات احتراق و گیرش استفاده شد.

### ۲-۱- مروری بر سینتیک شیمیایی احتراق و معادلات آن

رفتار کمی فرآیند احتراق نیاز به فهم بعضی مفاهیم و تعاریف اساسی دارد، که در این بخش بیان می‌شوند. در کلیه مطالعات مربوط به این پروژه فرض می‌کنیم که با مخلوطی از گازها سر و کار داریم، لذا مخلوطهای چند فازی مورد مطالعه قرار نخواهند گرفت. برای این که بتوانیم تحلیل مناسبی از خواص ترمودینامیکی مخلوط گازها داشته باشیم در این مدلسازی، گاز را گاز ایده‌آل فرض کرده و تابع الگوی دالتون فرض می‌کنیم [۷ و ۸]. در این الگو علاوه بر اعمال فرض گاز ایده‌آل بر مخلوط، اجزاء گازی نیز ایده‌آل فرض می‌شوند. اهمیت الگوی دالتون در آن است که می‌تواند خواص ترمودینامیکی مخلوط گازهای ایده‌آل را به صورت مجموع خواص اجزاء آن بیان نماید. بنابراین گرمای ویژه فشار ثابت مخلوط به صورت زیر معرفی می‌گردد:

$$C_p = \sum_{i=1}^{N_s} y_i C_{p_i} \quad (1)$$

$$\bar{C}_p = \sum_{i=1}^{N_s} x_i \bar{C}_{p_i} \quad (2)$$

باید توجه داشت که مقادیر انتالپی و گرمای ویژه فشار ثابت در گازهای ایده‌آل تنها تابعی از دماست در حالیکه انتروپی تابعی از دما و فشار است. می‌توان تغییرات انتروپی با فشار را به صورت زیر معرفی نمود:

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i^o - R_u \ln\left(\frac{P_i}{P^o}\right) = \bar{s}_i^o - R_u \ln\left(\frac{x_i P}{P^o}\right) \quad (3)$$

در رابطه فوق بالانویس  $^o$  معرف فشار مرجع است که عموماً مساوی یک اتمسفر فرض می‌شود. با داشتن اطلاعات  $\bar{s}_i^o$  در فشار مرجع و با تابعیتی از دما می‌توان مقدار  $\bar{s}_i$  را در هر دما و فشار به دست آورد. رابطه (۳) به راحتی برای گاز ایده‌آل در یک پروسه دما ثابت قابل وصول است. حال می‌توان خواص ترمودینامیکی مخلوطی از گازها را در شرایط دلخواه محاسبه نمود. برای این کار لازم است اطلاعات کافی درباره خواص ترمودینامیکی تک تک اجزاء داشته باشیم. به روشهای مختلفی از قبیل جدول، نمودار و یا توابع مختلف می‌توان این اطلاعات را به دست آورده و یا ارائه کرد. یکی از پر کاربردترین این روشها استفاده از فرمت چند جمله‌ایهای NASA [۱] است که در آن خواص ترمودینامیکی گرمای ویژه مولی، انتالپی ویژه مولی و انتروپی ویژه مولی در فشار مرجع به صورت چند جمله‌ایهایی که تابع دمای مطلق هستند ارائه شده است. فرم عمومی چند جمله‌ای گرمای ویژه مولی به صورت زیر است:

$$\frac{C_{pk}^o}{R} = \sum_{n=1}^N a_{nk} T_k^{(n-1)} \quad (4)$$

که با توجه به رابطه

$$H_k^o = \int_0^{T_k} C_{pk}^o dT + H_k^o(0) \quad (5)$$

داریم

$$\frac{H_k^o}{RT_k} = \sum_{n=1}^N \frac{a_{nk} T_k^{(n-1)}}{n} + \frac{a_{N+1,k}}{T_k} \quad (6)$$

در حالت کلی، اطلاعات ترمودینامیکی به صورت فوق ارائه می‌شود. در این مطالعه از حالت استاندارد فابیل ورودی نرم افزار CHEMKIN [۹] استفاده شده است. در این حالت، معادلات فوق به صورت زیر می‌شوند:

$$\frac{\bar{C}_{p_i}}{R_u} = a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4 \quad (7)$$

$$\frac{\bar{h}_i}{R_u T} = a_{1i} + \frac{a_{2i}}{2} T + \frac{a_{3i}}{3} T^2 + \frac{a_{4i}}{4} T^3 + \frac{a_{5i}}{5} T^4 + \frac{a_{6i}}{T} \quad (8)$$

$$\frac{\bar{s}_i^o}{R_u} = a_{1i} \ln T + a_{2i}T + \frac{a_{3i}}{2} T^2 + \frac{a_{4i}}{3} T^3 + \frac{a_{5i}}{4} T^4 + a_{7i} \quad (9)$$

در مجموعه اطلاعات ترمودینامیکی که به صورت فوق ارائه می‌شود باید ضرایب هفت گانه  $a_{1i}$  تا  $a_{7i}$  برای هر جزء ارائه گردد تا بتوان خواص ترمودینامیکی فوق را به صورت تابعی از دمای مطلق بدست آورد. باید توجه داشت مادامی که از دمای مطلق با واحد کلونین ( $K$ ) در روابط فوق استفاده گردد، این روابط بی بعد می‌باشند. نکته دیگر آن است که با معلوم بودن رابطه (۷)، روابط (۸) و (۹) به سادگی برای گازهای ایده‌آل قابل وصولند، چرا که با توجه به تعریف گرمای ویژه فشار ثابت خواهیم داشت:

$$\bar{h}_i - \bar{h}_i(298.15) = \int_{298.15}^T \bar{C}_{p_i} dT \quad (10)$$

$$\bar{s}_i^o - \bar{s}_i^o(298.15) = \int_{298.15}^T \frac{\bar{C}_{p_i}}{T} dT \quad (11)$$

به عبارت دیگر با توجه به روابط فوق مقدار  $a_{6i}R_u$  معرف انتالپی ویژه مولی در دمای مرجع که عموماً ۲۹۸/۱۵ کلوین فرض می‌شود، خواهد بود.  $a_{7i}R_u$  نیز معرف انتروپی ویژه مولی در دما و فشار مرجع می‌باشد. باید توجه داشت که روابط (۷) تا (۹) تنها در یک محدوده خاص از دما قابل استفاده‌اند که این محدوده خاص از دما در مجموعه اطلاعات ترمودینامیکی شامل ضرایب هفت گانه فوق، ارائه گردیده است. روابط فوق برای توصیف حالت ترمودینامیکی مخلوطی از گازهای ایده‌آل که در سیستمی با تعادل ترمودینامیکی قرار دارند، کفایت می‌کند. واکنش عمومی زیر را در نظر می‌گیریم:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \nu_i' \Gamma_i \rightarrow \sum_{i=1}^{N_s} \nu_i'' \Gamma_i \quad (12)$$

در روابط فوق  $\nu_i'$  و  $\nu_i''$  به ترتیب معرف ضرایب استوکیومتری جزء  $i$ ام به عنوان ماده اولیه بوده و  $\Gamma_i$  معرف فرمول شیمیایی جزء  $i$ ام است. مشاهدات تجربی نشان داده است که می‌توان قانون سرعت را برای واکنش عمومی فوق به صورت زیر بیان کرد:

$$\frac{d[\Gamma_j]}{dt} = f([\Gamma_j]) \quad j = 1 \dots N_s \quad (13)$$

مشاهدات تجربی بیشتر نشان داده است که نوع خاصی از قانون نرخ که اصطلاحاً به قانون جرم معروف است، می‌تواند به نحو بسیار مطلوب سرعت واکنش را مدلسازی کند. به کمک این قانون نرخ واکنش را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\frac{dC_i}{dt} \propto \prod_{j=1}^{N_s} C_j^{\nu_j'} \quad (14)$$

رابطه فوق یک تناسب است که با یک ضریب مناسب می‌توان آن را به تساوی تبدیل کرد. ضریب مناسب را با علامت  $k$  نشان داده و آن را اصطلاحاً ضریب نرخ واکنش می‌نامیم. با جا گذاری  $k$  در رابطه فوق داریم:

$$\frac{dC_i}{dt} = k \nu_i \prod_{j=1}^{N_s} C_j^{\nu_j'} \quad (15)$$

آرنیوس برای اولین بار پیشنهاد کرده است که  $k$  را به صورت زیر و تابعی از دما تعریف کنیم:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (16)$$

فرم امروزی عبارت فوق به شکل زیر می‌باشد و بیانگر تابعیت دمایی  $A$  است:

$$k = \alpha T^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (17)$$

در این رابطه  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $E_a$  به ترتیب بیانگر فاکتور پیش نما، توان دما و انرژی اکتیواسیون می‌باشد. پارامترهای مربوط ثابت بوده و برای یک واکنش بنیادی تابعیتی از دما و یا غلظت ندارند. برای فرمولاسیون مکانیزم شیمیایی بطور عمومی مکانیزم زیر را که شامل  $N_s$  جزء شیمیایی و  $N_r$  واکنش شیمیایی است در نظر می‌گیریم:

$$\sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ij}' \Gamma_i \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ij}'' \Gamma_i \quad j = 1 \dots N_r \quad (18)$$

در واکنش‌های یکطرفه حالت برگشت معادله حذف می‌شود. در رابطه فوق  $\nu_{ij}'$  و  $\nu_{ij}''$  به ترتیب بیانگر ضرایب استوکیومتری ماده اولیه و محصول  $i$ ام در واکنش  $j$ ام هستند.  $k_{fj}$  و  $k_{bj}$  نیز بترتیب بیانگر ضرایب نرخ واکنش‌های پیشرو و پسرو برای واکنش  $j$ ام می‌باشند. متغیر پیشرفت واکنش  $j$ ام را با علامت  $q_j$  نمایش داده و به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$q_j = k_{fj} \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}'} - k_{bj} \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}''} \quad (19)$$

چون در حضور جسم سوم در واکنش  $J$  مقدار ضرایب استوکیومتری آن در دو طرف واکنش یکی است، لذا می‌توان غلظت آن را در رابطه (۱۹) فاکتورگیری کرده و رابطه کلی زیر را برای متغیر پیشرفت واکنش  $J$  ام معرفی نمود:

$$q_j = [M]_j (k_{ff} \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}'} - k_{bj} \prod_{i=1}^{N_s} C_i^{\nu_{ij}''}) \quad (20)$$

در رابطه فوق مقدار  $[M]_j$  معرف غلظت جسم سوم در واکنش  $J$  ام بوده و در واکنش‌های فاقد جسم سوم برابر با واحد فرض می‌شود. اگر همه اجزاء شیمیایی به نحوی یکسان به عنوان جسم سوم در مکانیزم حضور یابند، غلظت جسم سوم برابر مجموع غلظت‌های همه اجزاء شیمیایی خواهد بود. ولیکن در عمل راندمانی به عنوان راندمان افزوده برای اجزاء شیمیایی تعریف می‌شود که بیانگر نسبت حضور آنها به عنوان جسم سوم در واکنش‌های مربوطه است. در این صورت مقدار غلظت جسم سوم در واکنش  $J$  ام به صورت زیر معرفی می‌گردد [۹]:

$$[M]_j = \sum_{i=1}^{N_s} \alpha_{ij} C_i \quad (21)$$

در رابطه فوق  $\alpha_{ij}$  بیانگر راندمان افزوده جزء  $i$  ام بعنوان جسم سوم در واکنش  $J$  ام بوده و مقدار آن واحد فرض می‌شود مگر این که خلاف آن در اطلاعات مکانیزم مورد استفاده تصریح شده باشد. خروجی مورد نیاز ما از یک مکانیزم شیمیایی در مدلسازیهای جریانهای واکنشی، نرخ (سرعت) خالص تولید جزء شیمیایی  $i$  ام است که با علامت  $\dot{\omega}_i$  نمایش داده می‌شود. در مکانیزم مورد مطالعه که شامل  $N_r$  واکنش می‌باشد می‌توان به کمک متغیر پیشرفت که در رابطه (۲۰) ارائه گردید، رابطه زیر را برای  $\dot{\omega}_i$  ارائه کرد که در آن  $v_{ij}' = v_{ij}'' - v_{ij}'$ :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{j=1}^{N_r} v_{ij} q_j \quad (22)$$

برای تکمیل محاسبات، تنها کافیست که مقادیر  $k_{ff}$  و  $k_{bj}$  برای تمام واکنشها محاسبه گردد. در واکنش‌های مستقل از فشار به کمک رابطه (۱۷) می‌توان نوشت:

$$k_{ff} = \alpha_j T^{\beta_j} \exp\left(\frac{-E_j}{R_u T}\right) \quad (23)$$

در رابطه فوق مقادیر ثوابت آرنیوسی باید برای تمام واکنش‌های بنیادی در اطلاعات مکانیزم ارائه شده موجود باشند. برای واکنش‌های وابسته به فشار تنزلی (که در این مطالعه شامل تمام انواع واکنش‌های وابسته به فشار می‌شود) می‌توان نوشت:

$$k_{ff} = k_{\infty j} \left(\frac{P_{r_j}}{1 + P_{r_j}}\right) F_j \quad (24)$$

در صورتیکه وابستگی به فشار از نوع لیندمان باشد، مقدار فاکتور توسیع  $F_j$  برابر واحد می‌شود و در غیر این صورت باید پارامترهای چهارگانه رابطه تروئه [۹] برای واکنش مزبور ارائه شده باشد.

در هر صورت با داشتن  $k_{ff}$  برای تمام واکنش‌ها به کمک روابط تعادل می‌توان نوشت:

$$k_{bj} = k_{ff} \left(\frac{P^0}{R_u T}\right)^{-\sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ji}} \exp\left(\sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ij} \left(\frac{\bar{h}_i}{R_u T} - \frac{\bar{s}_i^0}{R_u}\right)\right) \quad (25)$$

به این ترتیب می‌توان مقدار  $\dot{\omega}_i$  را محاسبه نمود که طبیعتاً تابعی از دما و فشار خواهد بود:

$$\dot{\omega}_i = \dot{\omega}_i(T, P) \quad (26)$$

## ۲-۲- ویژگیها، کاربردها و مکانیزم احتراق گاز طبیعی

گاز طبیعی بطور طبیعی در طبقات زیرین زمین موجود بوده و معمولاً همراه با تولید نفت خام تولید می‌گردد. البته در بعضی موارد حفاریهایی نیز به منظور تهیه آن صورت می‌گیرد. مولفه اصلی گاز طبیعی متان است که سبک‌ترین و ساده‌ترین هیدروکربن می‌باشد. بیش از ۹۰ درصد گاز طبیعی متشکل از متان است [۱۰] و سایر ترکیبات آن متشکل از اتان ( $C_2H_6$ )، پروپان ( $C_3H_8$ )، نیتروژن، دی‌اکسید کربن و مقادیر بسیار کمی هیدروژن و هلیوم می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. به دلایل مختلفی گاز طبیعی از سوخت‌های جذاب بوده است. از مهمترین مزایای این سوخت آلاینده‌های کم، قیمت ارزان و دسترسی مطمئن و مطلوب آن است. گاز طبیعی از بهترین سوخت‌های جایگزین شناخته شده است. در بین سوخت‌های مختلف فوق، خصوصاً در کشور ایران، گاز طبیعی از بهترین سوخت‌های جایگزین است. مشکلاتی که بر سر راه رشد گاز طبیعی به عنوان سوخت جایگزین وجود دارد عموماً عبارتند از فقدان ساختارهای توزیع و سوخت رسانی مناسب، چگالی انرژی حجمی کمتر در مقایسه با سوخت‌های موجود و مشکلات ذخیره. در ضمن باید آلاینده‌های ناشی از احتراق و تأثیرات تعویض سوخت بر عملکرد موتور و نیز تأثیر آن بر مواد موتور نیز مطالعه گردد. در سال ۱۹۹۰ میلادی حدود یک میلیون خودرو با سوخت گاز طبیعی (اصطلاحاً NGV) در جهان وجود داشته است در حالیکه تنها در ایالات متحده حدود صد و پنجاه میلیون خودروی بنزینی در همین زمان موجود بوده است [۱۰]. موتورهای احتراق داخلی بنزینی و دیزلی موجود می‌توانند نسبتاً بطور ساده‌ای برای کار کردن با سوخت گاز طبیعی تغییر داده شوند. موتورهای اشتعال جرقه‌ای تنها نیاز به یک سیستم تبدیل و سوخت رسانی مجزا برای گازسوز شدن دارند. این خودروها را اصطلاحاً دوسوخته می‌نامند. در موتورهای اشتعال تراکمی وضعیت متفاوت است. به دو صورت گاز طبیعی در موتورهای اشتعال تراکمی استفاده می‌شود. در نوع اول سیستم انژکتور با سیستم شمع و جرقه جایگزین شده و با تعبیه کاربراتور، موتور عملاً به حالت اشتعال جرقه‌ای تبدیل می‌شود. این نوع موتورها را اصطلاحاً موتورهای دیزل تبدیل شده به گازسوز می‌نامند. در نوع دوم هر دو سوخت دیزل و گاز طبیعی با هم استفاده می‌شوند که این نوع خودروها را خودروهایی با سوخت دوگانه می‌نامند. در این نوع موتورها سوخت اصلی گاز طبیعی بوده و از دیزل به عنوان سوخت پایه استفاده می‌شود. علت این امر آنست که دمای خود اشتعالی متان ۵۴۰ درجه سانتیگراد بوده و در مقایسه با دیزل بسیار بالاتر است و لذا از این سوخت استفاده می‌گردد تا زمانبندی گیرش به نحو مطلوب صورت گیرد [۱۲].

گاز طبیعی در پیل‌های سوختی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳]. همچنین در توربین‌های گاز نیز غالباً به عنوان پمپاژ خطوط لوله گاز و یا تولید توان مجموعه‌های صنعتی مورد استفاده بوده است [۱۴]. اخیراً در موتورهای راکت سوخت مایع قابلیت‌های این سوخت به همراه اکسند اکسیژن مایع مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. پروسه‌های بسیار اندکی لازم است که بر روی گاز طبیعی صورت گیرد تا آنرا برای استفاده به عنوان سوخت مناسب سازد. هم‌اکنون در پالایشگاهها، با جدا کردن گازهای گوگرد دار و سپس از عبور از واحدهای نم زدایی، مرکاپتان زدایی و تنظیم نقطه شبنم گاز طبیعی آماده ارسال به مقصد می‌شود. برای توصیف احتراق گاز طبیعی از مکانیزم شیمیایی احتراق متان استفاده می‌کنیم. در این مطالعه از نسخه سوم مکانیزم بهینه‌جی‌آرای به عنوان مکانیزم کامل احتراق متان استفاده شده است. در این مجموعه اطلاعات علاوه بر مکانیزم احتراق، اطلاعات ترمودینامیکی اجزا شیمیایی موجود در احتراق نیز ارائه شده است. مکانیزم GRI نسخه سه مشتمل بر ۳۲۵ واکنش شیمیایی و ۵۳ جزء شیمیایی است که از ۵ عنصر کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و آرگون تشکیل یافته‌اند.

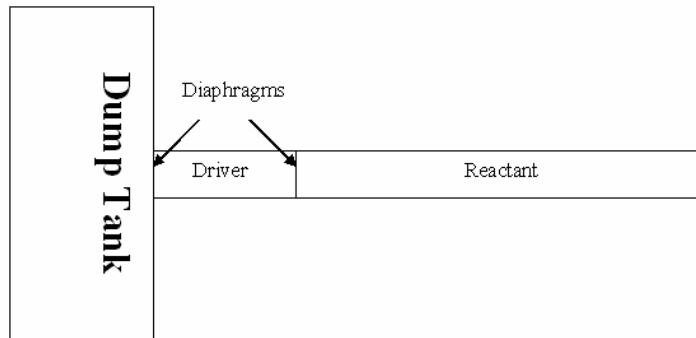
## ۳- مدل و روش حل آن

در این بخش به بررسی مدل شاک تیوب، معادلات حاکم و روش حل این معادلات می‌پردازیم.

### ۳-۱- مدل شاک تیوب یا مخلوط همگن گازی و معادلات حاکم

دی‌گرام شماتیک این وسیله در شکل ۱ نمایش داده شده است. تیوب به دو قسمت تقسیم می‌شود: قسمت راننده با گاز خنثی در فشار بالا پر می‌شود، قسمت واکنش دهنده‌ها شامل مخلوط واکنش دهنده‌ها در فشار پائین است. با از بین رفتن

غشاء جدا کننده که دو قسمت فوق الذکر را از هم جدا می کند، یک شاک به قسمت واکنش دهنده ها فرستاده می شود، که منجر به افزایش فشار و دما در زمان بسیار کوتاهی می شود که معمولاً کمتر از  $1 \mu s$  است. پس از عبور شاک، واکنش های شیمیایی که نرخ آنها قبل از عبور شاک قابل صرف نظر بوده است، منجر به اشتعال و احتراق مخلوط در یک بازه زمانی کوتاه می شود. لازم بذکر است که فاصله زمانی بین عبور شاک و شروع واکنش های سریع، به عنوان تأخیر اشتعال یا زمان گیرش نامیده می شود.



شکل ۱: دیاگرام شماتیک یک شاک تیوب

معادلات حاکم بر این مدل با توجه به فرضیاتی بدست می آیند. در این مدل فرض می شود که غلظت اولیه سوخت، اکسید کننده و گاز خنثی را می دانیم. غلظت اولیه تمامی اجزاء شیمیایی دیگر صفر فرض می شوند. پس از عبور شاک از گاز در قسمت آزمایش، فرض می شود که گاز نسبت به سیستم مختصات آزمایشگاه ساکن است. و به این ترتیب، شاک تیوب به صورت یک سیستم حجم ثابت (و همچنین چگالی ثابت)، آدیاباتیک با مرزهای ثابت در نظر گرفته می شود. از آنجا که این سیستم، یک سیستم کاملاً بسته است، جرم مخلوط ثابت می ماند، بنابراین:

$$m = \sum_{k=1}^K m_k = Const \quad (27)$$

که در اینجا  $m$  جرم کلی مخلوط و  $m_k$  جرم جزء  $k$ ام مخلوط است. نرخ تولید جزء شیمیایی  $k$ ام بوسیله واکنش های شیمیایی بوسیله معادله

$$\frac{dm_k}{dt} = V \dot{\omega}_k W_k \quad k = 1, 2, \dots, N_s \quad (28)$$

بیان می شود؛ که در اینجا  $V$  حجم مخلوط،  $\dot{\omega}_k$  نرخ تولید جزء  $k$ ام و  $N_s$  تعداد اجزاء شیمیایی مخلوط است. با توجه به قانون بقای جرم، با تقسیم دو طرف معادله فوق بر  $m$ ، معادله به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho} \quad k = 1, 2, \dots, N_s \quad (29)$$

که در اینجا  $Y_k$  کسر جرمی جزء  $k$ ام و  $\rho$  چگالی مخلوط است. نرخ تولید جزء شیمیایی  $k$ ام را همانطور که قبلاً ذکر گردید، بوسیله معادلات زیر می توان بیان نمود:

$$\dot{\omega}_k = \sum v_{ki} q_i \quad (30)$$

$$v_{ki} = v_{ki}'' - v_{ki}' \quad (31)$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^{N_s} [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^{N_s} [X_k]^{v_{ki}''} \quad (32)$$

که در اینجا، [ ] به معنی غلظت جزء  $X_k$ ،  $v_{ki}'$  و  $v_{ki}''$  به ترتیب ضرایب استوکیومتری واکنش دهنده‌ها و محصولات برای جزء  $k$ ام در واکنش بنیادی  $i$ ام هستند، که به صورت زیر نمایش داده می‌شوند:

$$\sum_{k=1}^{N_s} v_{ki}' \Gamma_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{N_s} v_{ki}'' \Gamma_k \quad i=1,2,\dots,N_r \quad (33)$$

که در اینجا  $N_r$  تعداد کل واکنشهای موجود در سیستم واکنشی است.  $k_{fi}$  و  $k_{bi}$  هم به ترتیب نرخ رفت و نرخ برگشت واکنش  $i$ ام هستند؛ که همانطور که قبلاً هم ذکر گردید، نرخ واکنشها بر اساس فرم آرنیوس بیان می‌گردد. قانون اول ترمودینامیک بیان می‌کند که برای یک ماده در یک سیستم آدیاباتیک با مرزهای ثابت، داریم:

$$du = d(h - pv) = 0 \quad (34)$$

که  $u$  انرژی داخلی مخصوص،  $h$  انتالپی مخصوص،  $p$  فشار کلی و  $v$  حجم مخصوص است. برای دمای احتراق و فشارهای متوسط، مخلوط احتراق را می‌توان گاز ایده‌آل فرض کرد. در این صورت، انتالپی مخصوص مخلوط بر اساس رابطه زیر بیان می‌شود:

$$h = \sum_{k=1}^K h_k Y_k \quad (35)$$

که در آن  $h_k$  انتالپی مخصوص جزء شیمیایی  $k$ ام است. برای یک گاز ایده‌آل، تغییرات در انتالپی با رابطه زیر با ظرفیت گرمایی رابطه دارد:

$$dh_k = C_{p,k} dT \quad (36)$$

که در اینجا  $C_{p,k}$  ظرفیت گرمایی ویژه جزء  $k$ ام و  $T$  درجه حرارت است. با دیفرانسیل گیری از روابط فوق و جایگزینی در قانون اول ترمودینامیک، داریم:

$$\sum_{k=1}^K Y_k C_{p,k} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dt} = 0 \quad (37)$$

فشار مخلوط را نیز می‌توان از معاله حالت گاز ایده‌آل بدست آورد:

$$P = \frac{\rho RT}{\bar{W}} \quad (38)$$

که در اینجا  $R$  ثابت جهانی گازها و  $\bar{W}$  جرم مولی متوسط مخلوط است. بدین ترتیب با استفاده از معادلات فوق، می‌توان احتراق شاک تیوب را مدل کرد، و با حل این معادلات نسبت به زمان، می‌توان در هر لحظه غلظت اجزاء شیمیایی، فشار و دما را محاسبه نمود. همچنین، از این مدل می‌توان جهت بررسی و مطالعه مکانیزم واکنشها، یافتن عناصر و کانالهای واکنشی مهم و تأثیرگذار در غلظت محصولات، آنالیز حساسیت و تولید مکانیزمهای کاهیده استفاده کرد. در قسمت بعد به بررسی نحوه حل معادلات فوق می‌پردازیم.

### ۳-۲- روش حل معادلات

یکی از عمده‌ترین مشکلات تحلیل احتراق و یا بطور کلی اکسیداسیون یک سوخت با استفاده از روش سینتیک شیمیایی با جزئیات کامل، حل دستگاه معادلات دیفرانسیل پیشرفت واکنشهای سینتیک شیمیایی می‌باشد که عموماً به صورت سخت می‌باشند. سیستم‌های سخت دارای متغیرهایی هستند که نرخ تغییر بعضی از آنها کند بوده، در حالیکه نرخ تغییر بعضی دیگر سریع می‌باشد. این ناهمگونی در معادلات سینتیکی به شدت نمایان است، چرا که نرخ پیشرفت واکنشها و واکنشهایی که بر پایه رادیکالها استوار هستند بسیار سریعتر از واکنشهای شامل گونه‌های پایدار است.



مشکل دیگری که در حل این دستگاهها وجود دارد همگن نبودن مرتبه غلظتها از لحاظ مقدار عددی و کوچک بودن فوق العاده برخی از آنها در مقایسه با دیگر اجزاء در گامهای اولیه حل می باشد. در برخی اجزاء نسبت غلظتها حتی تا  $10^{30}$  نیز می رسد. از این نظر روشهای عددی مورد استفاده باید از حداقل خطاهای محاسباتی برخوردار باشند. در حالت کلی برای حل دستگاه معادلات سخت روشهای خاصی وجود دارد و نرم افزارهای خاصی نیز برای این منظور تهیه شده اند که از جمله آنها می توان به CHEMKIN و ODEPACK و HSL اشاره نمود.

در عالم سینتیک شیمیایی نرم افزار CHEMKIN از شهرت بیشتری برخوردار بوده و در اکثر مراجع تحقیقاتی و حتی پایان نامه های دکتری و بسیاری از مراجع بکار رفته در این پژوهش از این نرم افزار برای حل معادلات سینتیک استفاده شده است.

در این پروژه به دلیل در دسترس نبودن چنین نرم افزارهایی مجبور به حل معادلات پایه با استفاده از یک زیر برنامه خاص به نام VODE شدیم که در مورد آن توضیحات لازمه ارائه خواهد شد. اصل این زیر برنامه به زبان فرترن ۷۷ بوده که ابتدا آن را به فرترن ۹۰ تبدیل کردیم، که زبان پیشرفته تری بوده و به دلیل اینکه برنامه اصلی به زبان فرترن ۹۰ بوده، لذا حتماً باید زبان برنامه نویسی یکی باشد تا بتوان بین آنها ارتباط برقرار کرد.

برای حل معادلات فوق از کد VODE با دقت دو برابر که به DVODE معروف است استفاده شده است [۱۶]. این کد را از طریق سایتهای متفاوتی از شبکه جهانی می توان دریافت کرد. VODE یک کد جهت حل معادلات سخت و غیر سخت ODE با مقدار اولیه است. این کد از روش ضریب متغیر آدامز-مولتون و فرمول تفاضل پسرو (BDF) به شکل نوردسیک با استفاده از ژاکوبین کامل یا محدود شده استفاده می کند، که این امر از کدهای حل کننده EPISODE و EPISODEB گرفته شده است. بر خلاف کدهای قدیمی تر، VODE یک میانجی کاربر بسیار انعطاف پذیر دارد که بسیار به کد LSODE از مجموعه ODEPACK شباهت دارد. این کد توانایی حل معادلات دیفرانسیل معمولی درجه اول سخت یا غیر سخت به فرم زیر را دارد:

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \quad (39)$$

یا در حالت ریزتر:

$$\frac{dy(i)}{dt} = f(i) = f(i, t, y(1), y(2), \dots, y(NEQ)) \quad i = 1, \dots, NEQ \quad (40)$$

در این پژوهش از این کد برای حل معادلات حاکم استفاده شده است، که در واقع با برنامه اصلی که به زبان فرترن نگارش یافته، کوپل شده است.

## ۴- مدلسازی و تحلیل نتایج

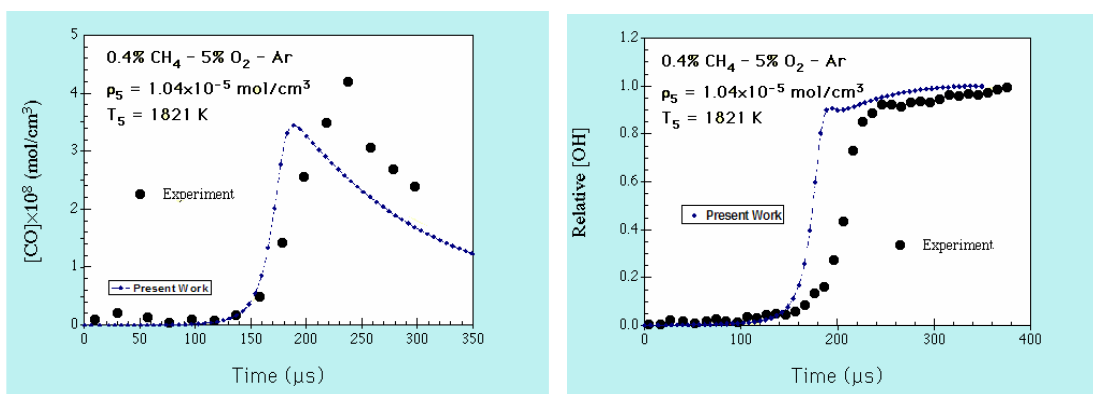
### ۴-۱- تأیید صحت روش حل

در این قسمت به بررسی و تحلیل صحت فرآیند حل می پردازیم. مکانیزم و کد در ۳ حالت از شرایط مطرح شده در مقاله یو، ونگ و فرانکلخ [۱۷] مقایسه گردیده اند که نتایج آن در زیر آمده است. شکلهای ۲ تا ۴ نشان دهنده جوابهای بدست آمده از کد نگارش یافته در این مطالعه در مقایسه با شرایط مطرح در مقاله مرجع [۱۷] که در مرجع [۳] نیز قابل دسترس است، می باشد. اطلاعات مربوط به هر مدلسازی علاوه بر جدول زیر در شکل نیز مندرج شده است. در مقایسه خروجی کد این مقاله با اطلاعات مرجع [۱۷] تطابق مطلوبی مشاهده گردیده است.

جدول ۱: شرایط مدل‌سازی جهت تأیید کد با توجه به مرجع [۱۷]

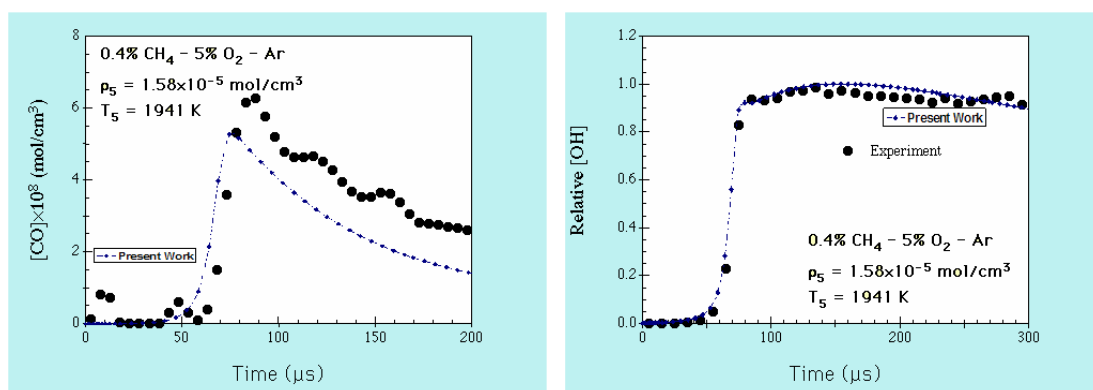
شرایط اولیه مخلوط $CH_4 - O_2$				
شماره مدل‌سازی	% $CH_4$	% $O_2$	چگالی اولیه $mol/cm^3 \times 10^{-5}$	درجه حرارت اولیه K
۱	۰/۴	۵	۱/۰۴	۱۸۲۱
۲	۰/۴	۵	۱/۵۸	۱۹۴۱
۳	۰/۴	۲۰	۱/۰۴	۱۷۱۱

نتایج حالت شماره ۱ که در آن درجه حرارت ابتدایی ۱۸۲۱ K است در شکل ۲ نمایش داده شده است.



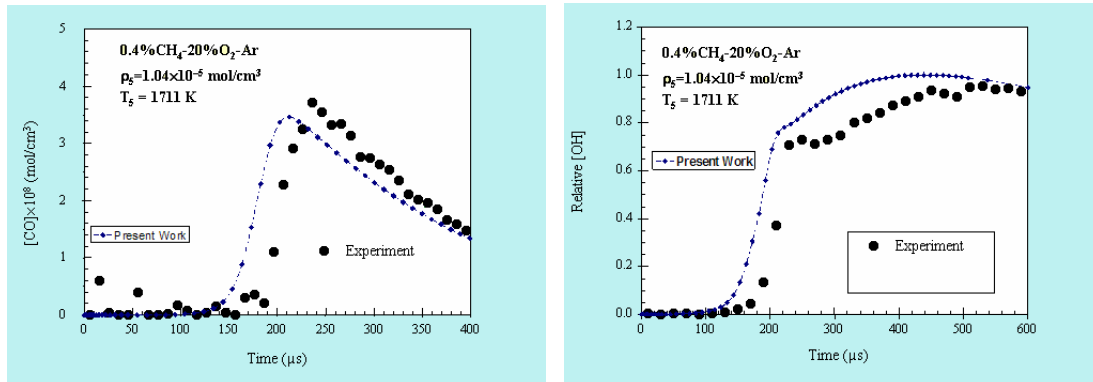
شکل ۲: مقایسه پروفیل غلظت  $CO$  و غلظت نسبی  $OH$  خروجی از کد این پژوهش با مرجع [۱۷] در حالت ۱

نتایج حالت شماره ۲ که در آن درجه حرارت ابتدایی ۱۹۴۱ K است در شکل ۳ نمایش داده شده است.



شکل ۳: مقایسه پروفیل غلظت  $CO$  و غلظت نسبی  $OH$  خروجی از کد این پژوهش با مرجع [۱۷] در حالت ۲

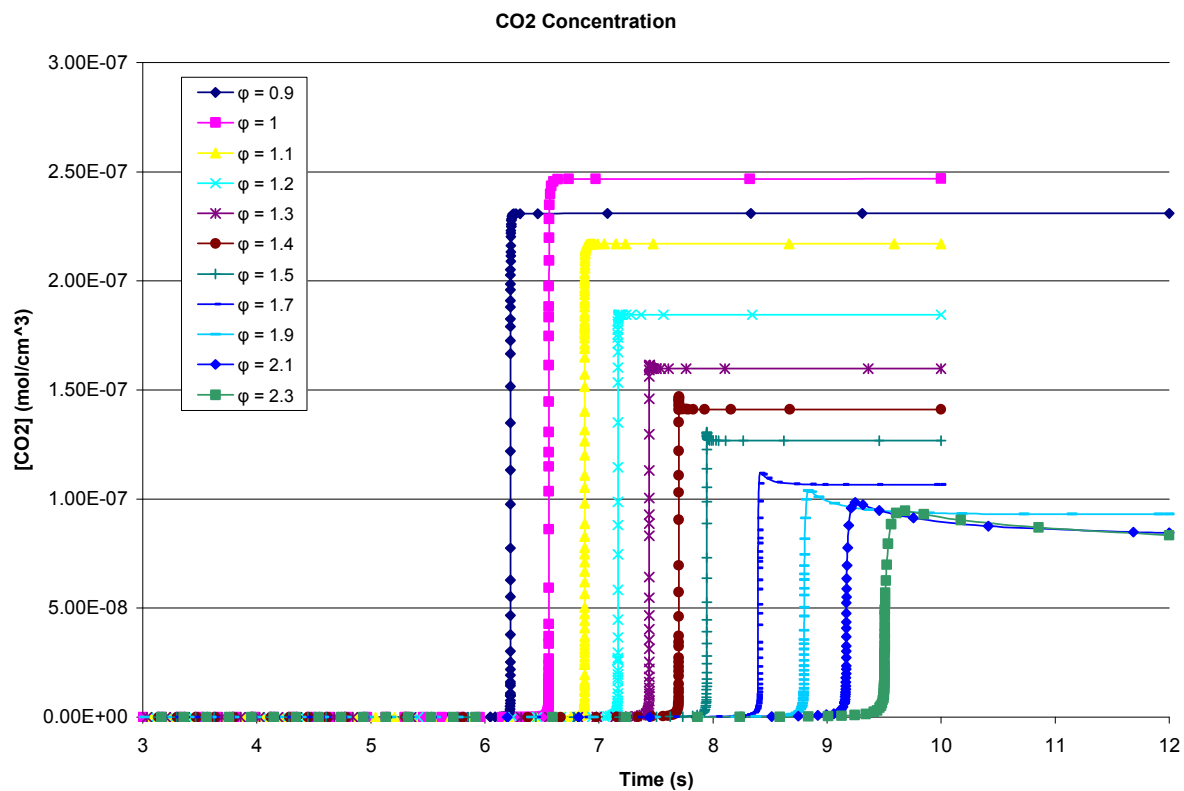
نتایج حالت شماره ۳ که در آن درجه حرارت ابتدایی  $1711\text{ K}$  است در شکل ۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴: مقایسه پروفیل غلظت  $CO$  و غلظت نسبی  $OH$  خروجی از کد این پژوهش با مرجع [۱۷] در حالت ۳

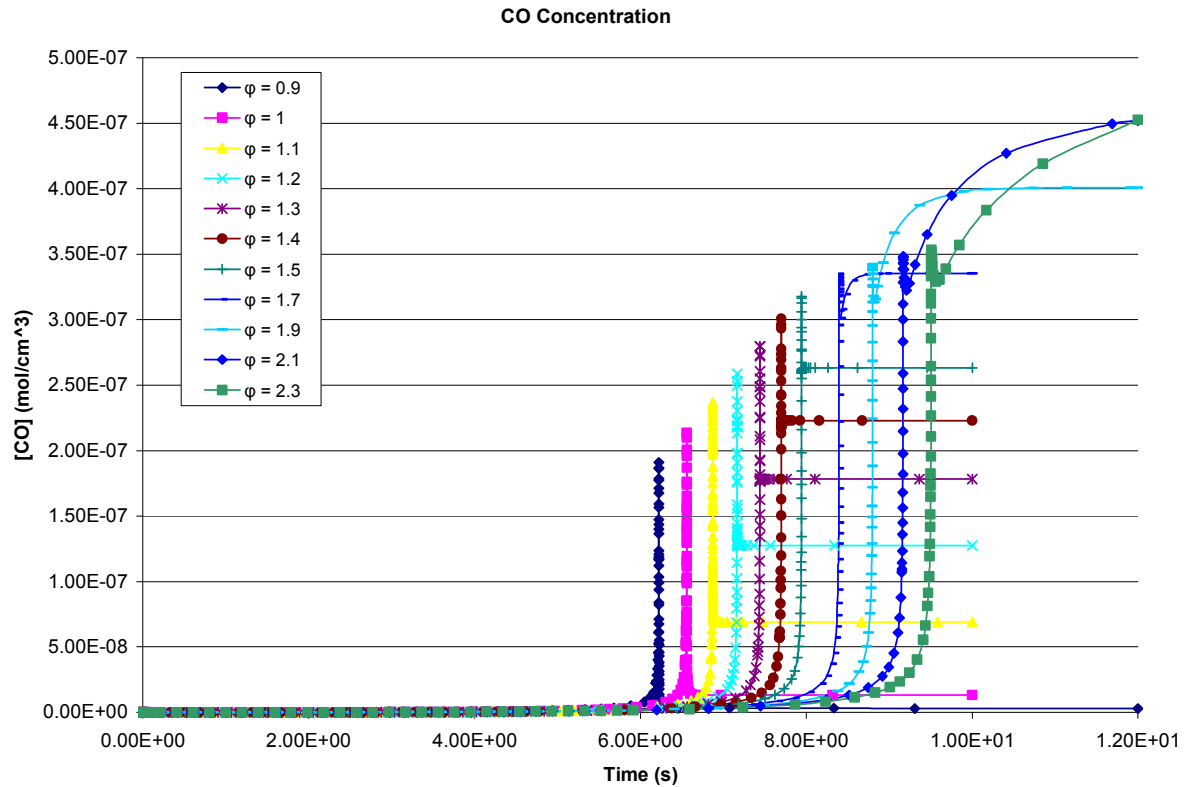
#### ۱-۴- نتایج و تحلیل آن

در این قسمت به بررسی و تحلیل نتایج بدست آمده از اجرای کد در نسبتهای متفاوت تعادل (Equivalent Ratio) می پردازیم. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود پس از ضریب هم ارزی یک، با افزایش نسبت تعادل که به مفهوم افزایش مقدار سوخت می باشد، غلظت ماکزیمم  $CO_2$  کاهش می یابد. در واقع این بدان مفهوم است که فرآیند احتراق به سمت احتراق ناقص و افزایش مقدار  $CO$  پیش می رود. همانطور که در شکل مشاهده می شود و انتظار می رود، مقدار ماکزیمم غلظت  $CO_2$  در حوالی نسبت تعادل یک بدست می آید.

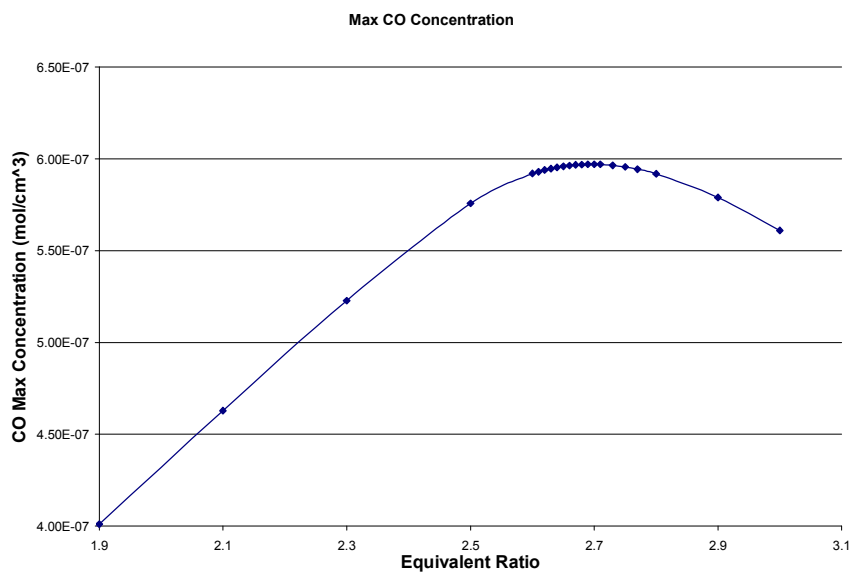


شکل ۵: مقایسه پروفیل غلظت  $CO_2$  در ضرایب هم ارزی متفاوت

در شکل شماره ۶ پروفیل غلظت  $CO$  در نسبت تعادل های متفاوت بر حسب زمان مشاهده می شود. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، این کد مقدار ماکزیمم غلظت  $CO$  را در نسبت تعادل ۲/۷۰ نشان می دهد. مقدار ماکزیمم  $CO$  از آن نظر اهمیت دارد که در فرآیند ذوب آهن در کوره ها، اگر احتراق ما به صورتی باشد که  $CO$  در محیط احتراق زیاد باشد، می تواند توسط واکنش های سطحی اکسیژن زائد موجود در سنگ آهن را جذب کند و آهن خالص تری را بدهد.

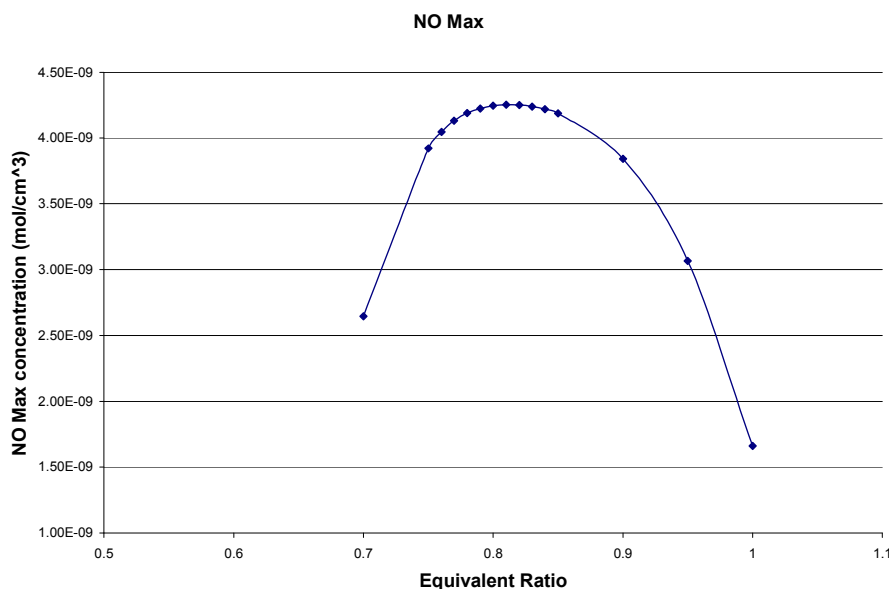


شکل ۶: مقایسه پروفیل غلظت  $CO$  در ضرایب هم ارزی متفاوت



شکل ۷: ماکزیمم غلظت  $CO$  در ضرایب هم ارزی متفاوت

همچنین، با اجرای متوالی کد نگارش یافته در نسبت تعادل های مختلف، مقدار غلظت  $NO$  نیز به عنوان یکی از مهمترین آلاینده های محیط زیست مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود، مقدار ماکزیمم غلظت  $NO$  در نسبت تعادل ۰/۸۱ بدست می آید. برای مقایسه مقدار ماکزیمم  $NO$ ، مدل با دمای ورودی ۱۰۰۰ درجه کلون تا زمان ۳ دقیقه اجرا گردیده و پروفیل اجزاء شیمیایی بدست آمده است.



شکل ۸: ماکزیمم غلظت  $NO$  در ضرایب هم ارزی متفاوت

## مراجع

- [1] Tonse S.R., Moriarty N.W., Frenklach M., and Brown N.J., "Computational Economy Improvements in PRISM", Int. J. Chem. Kin., 35:438-452, 2003.
- [2] امیرسرودی، محمد علی بزاز " استفاده از سینتیک شیمیایی ساده شده در مدلسازی احتراق گاز طبیعی "، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه شریف، ۱۳۸۲
- [3] Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C.J., Lissinsky V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., and Goldenberg M., "GRI-Mech Home Page", [http://www.me.berkelev.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkelev.edu/gri_mech), 2000.
- [4] Hutson P.L., Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, McGraw-Hill, 2001.
- [5] Kuo K.K., Principles of Combustion, John Wiley & Sons, 1986.
- [6] Cathonnet M., "Chemical Kinetic Modeling of Combustion from 1969 to 2019", Comb. Sci. Tech., 98:256-279, 1994.
- [7] Turnş S.R., and Mantel, S.J., An Introduction to Combustion, McGraw Hill, 2000
- [8] Wamatz J., Maas U., and Dibble R.W., Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, 2rd ed., Springer, 1999.
- [9] GAS-PHASE KINETICS Core Utility Manual, CHEMKIN Collection, Release 3.7.1, Reaction Design, 2003.
- [10] Ferguson C.R. and Kirkpatrick A.T., "Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences", John Wiley & Sons, 2001.

- [11] Bechtold R.L., *Alternative Fuels Guide Book: Properties, Storage, Dispensing and Vehicle Facility Modifications*, SAE International, 1997.
- [12] Gala M.G., Abdel Aal M.M., and El Kady M.A., "A Comparative Study between Diesel and Dual-Fuel Engines: Performance and Emissions", *Comb. Sci. Tech.*, 174(11&12):241-256, 2002.
- [13] Gemmen R.S., "Oxidation of Low Calorific Value Gases - Applying Optimization Techniques to Combustor Design", U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, DOE/NETL-2000/1107, 1999.
- [14] *Using Natural Gas in Engines*, IMechE Seminar Publication, 1996-2, 1996.
- [15] Burkhardt H., Sippel M., Klevanski J., and Herbertz A., "Comparative Study of Kerosene and Methane Propellants for Reusable Liquid Booster Stages", AIAA 2002-5235, 2002.
- [16] Brown P.N., Byrne G.D., and Hindmarsh A.C., "VODE: A Variable Coefficient ODE Solver", *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 10:1038-1051, 1989.
- [17] Yu, C.-L., Wang, C., and Frenklach, M., 'Chemical Kinetics of Methyl Oxidation by Molecular Oxygen,' *J. Phys. Chem.* **99**, 14377 (1995)