

любом соотношении между окислителями предельная объемная концентрация СО равна 12,6—12,7%. Полученное значение предела согласуется с предельной концентрацией для бинарной смеси СО—воздух [2]. При избытке топлива наблюдается некоторое отклонение экспериментальных значений предельных концентраций окислителей от вычисленных по правилу Ле-Шателье: в предельной смеси сгорает топлива больше, чем можно было бы ожидать на основании правила. Отсюда можно сделать вывод о том, что при избытке СО один из окислителей обладает промотирующими свойствами.

В системе  $\text{CH}_4\text{—O}_2\text{—воздух}$  кислород и воздух формально рассматривались различными окислителями. Из рис. 2 видно, что правило Ле-Шателье для данных условий выполняется, и его можно использовать для оценки влияния добавок азота на пределы распространения в смесях метан—кислород: достаточно знать пределы распространения пламени в смесях метан—кислород и метан—воздух.

Необходимо отметить, что, как и для многокомпонентных горючих, правило Ле-Шателье для конкретных многокомпонентных окислителей можно применить только при соответствующем обосновании. Обработка немногочисленных экспериментальных результатов [6—9] показывает, что в ряде случаев правило не выполняется. Так, для системы  $\text{H}_2\text{—Br}_2\text{—воздух}$  [8] концентрационная взрывоопасная область (по водороду) уже предсказанной правилом. Сужение взрывоопасной (по горючему) области имеет место также для смесей  $\text{H}_2\text{—воздух—NO}$  [9],  $\text{H}_2\text{—NO—Cl}_2$  [6],  $\text{H}_2\text{—NO—N}_2\text{O}$  [9]. Расширение взрывоопасной (по горючему) области наблюдалось для смесей  $\text{CS}_2\text{—N}_2\text{O—NO}$  [7],  $\text{H}_2\text{—N}_2\text{O—воздух}$  [9].

Можно надеяться, что исследование выполнимости правила Ле-Шателье, а следовательно и аддитивных свойств горючих смесей, для многокомпонентных окислителей позволит получить дополнительную информацию о сравнительной эффективности и роли различных окислителей в процессах горения.

*Институт химической кинетики и горения  
СО АН СССР,  
Новосибирск*

*Поступила в редакцию  
20/VII 1976*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Coward, G. W. Jones, US Bur. Mines Bull., 1952, 503.
2. M. G. Zabetakis. US Bur. Mines Bull., 1965, 627.
3. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.
4. В. А. Бунев, В. С. Бабкин. ФГВ, 1973, 9, 605.
5. В. А. Бунев, В. С. Бабкин. ФГВ, 1975, 11, 1, 135.
6. W. P. Jorissen. Rec. trav. chim., 1938, 57, 467.
7. J. A. M. Van Liempt, J. A. de Vriend. Rec. trav. chim., 1933, 52, 862.
8. R. F. Simmons, H. G. Wolfhard. Trans. Farad. Soc., 1955, 51, 1211.
9. F. E. Scott, R. W. Van Dolah, M. G. Zabetakis. 6-th Symposium (International) on Combustion. New York, 1957, p. 540.

### ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В ТУРБУЛЕНТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕНАХ

*О. Н. Мишин, Р. С. Тюльпанов*

Влияние режимных параметров на процесс образования окислов азота в зависимости от условий горения имеет свои особенности. Рассматривается случай диффузионного горения метана, когда топливо и

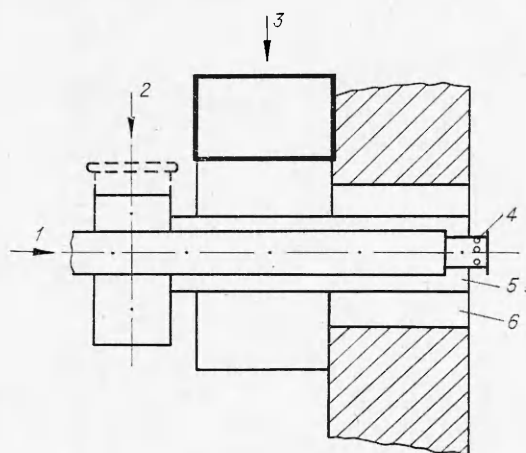


Рис. 1. Схема турбулентной диффузионной горелки.

1 — подвод газа; 2 — подвод первичного воздуха; 3 — подвод вторичного воздуха; 4 — отверстия для выхода газа; 5 — кольцевой зазор для первичного воздуха; 6 — кольцевой зазор для вторичного воздуха.

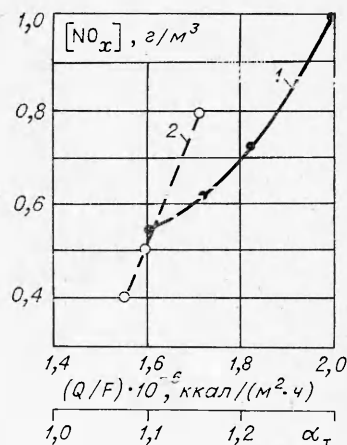


Рис. 2. Зависимость концентрации окислов азота в уходящих газах от форсировки топочной камеры (1) и от коэффициента избытка воздуха (2).

воздух подаются в топочную камеру в виде системы перпендикулярных струй (диффузионная турбулентная горелка). В силу высоких значений интенсивности турбулентности в топочной камере процесс горения идет по микродиффузионному механизму [1].

Опыты проводились с турбулентными диффузионными горелками типа Бабкок-ТКЗ (рис. 1). Топливо подавалось через 8 отверстий диаметром 26 мм, расположенных по образующей у торца трубы  $d_0 = 382$  мм. Воздух подводился через кольцевой зазор выходного сопла с внешним диаметром 850 и шириной 240 мм. В качестве топлива использовался природный газ Дашавского месторождения (98,9%  $CH_4$ , содержание азота  $\leq 0,4\%$ ). Три одинаковые по конструкции горелки были установлены в один ряд на фронтальной стенке топочной камеры котла «Тампелла» объемом 560 м<sup>3</sup> и высотой 20 м. Продукты сгорания отбирались на выходе из топочной камеры с помощью хроматографа ГПХ-4 по методике, изложенной в работе [2]. Опыты проводились в диапазоне изменения коэффициента избытка воздуха  $\alpha_T = 1,07 \div 1,15$  и расходов газа через горелки  $G_T = 4800 \div 6000$  м<sup>3</sup>/ч при нормальных условиях (соответствующая форсировка топочной камеры при этом менялась от  $1,6 \cdot 10^6$  до  $2 \cdot 10^6$  ккал/(м<sup>2</sup>·ч).

На рис. 2, 1 приведена зависимость концентрации окислов азота на выходе из топочной камеры от форсировки топочной камеры при  $\alpha_T = 1,07$ . Каждая точка на рис. 2 есть результаты осреднения по большому числу опытов (10–12) с разбросом, не превышающим  $\pm 25\%$  от измеряемой величины. Из рис. 2, 1 видно, что с ростом форсировки топочной камеры (соответственно с увеличением скоростей газа и воздуха) наблюдается увеличение суммарной концентрации окислов азота  $NO + NO_2$ , обозначаемой  $[NO_x]$ , в 2,5 раза. Это много больше погрешности в определении  $[NO_x]$  по используемой методике, составляющей  $\pm 25\%$ . Средняя температура факела при этом менялась незначительно (согласно расчету, менее 10°C), так как с ростом форсировки процесса почти линейно возрастала теплоотдача.

Образование окислов азота определяется системой разветвленных реакций и зависит от концентрации атомов N и O [3, 4]. Однако реакции синтеза азота идут с достаточно большими энергиями активации и в пламени протекают не очень активно, ввиду конкурирующих реак-

ций по схеме окисления метана [5, 6]. В диффузионных пламенах с высокой турбулентностью химические реакции локализованы в некоторых зонах горения и скорость их определяется не только кинетическими характеристиками, но и процессами обмена [7]. Процессы обмена различных компонент между зонами горения и окружающим потоком определяются в свою очередь ускоренной молекулярной диффузией [8, 9].

Поток вещества  $g$  под действием ускоренной молекулярной диффузии пропорционален средней величине квадратов градиентов мгновенных значений скорости и коэффициенту молекулярной диффузии  $D_{mi}$   $i$ -го компонента:

$$g_i \sim (\nabla u)^2 \cdot D_{mi}.$$

Ускоренная молекулярная диффузия различна для газов с различными  $D_{mi}$ . При небольших скоростях и интенсивностях турбулентности значения  $(\nabla u)^2$  и  $g$  малы, а  $D_{mi} \ll D_T$  ( $D_T$  — коэффициент турбулентной диффузии). С ростом скорости или интенсивности турбулентности потока вещества, определяемые ускоренной молекулярной диффузией, уже становятся заметнее на фоне турбулентных перемещений молекул среды. В силу этого становится различным «вывод» атомов Н и О, N из зон горения. Вывод атомов О и N увеличивается меньше, чем атомов Н. В этих условиях отношение концентрации атомов Н к концентрации других активных частиц, в частности N, в зонах горения будет уменьшаться, и реакции синтеза азота будут играть большую роль, что может привести к существенному увеличению концентрации NO. В работах [10, 11] на основании других, но также качественных соображений авторы приходят к аналогичным выводам об увеличении выхода NO в диффузионных пламенах с ростом турбулентности и скорости потока.

На рис. 2, 2 приведена зависимость концентрации  $\text{NO}_x$  в уходящих газах от коэффициента избытка воздуха. С ростом значений  $\alpha_T$  наблюдается почти линейное увеличение  $\text{NO}_x$ . Эта зависимость качественно отличается от соответствующего изменения при горении предварительно перемешанных смесей  $\text{CH}_4$  с воздухом. Для последних характерно наличие максимума  $\text{NO}_x$  в диапазоне  $\alpha_T = 0,9 \div 1,1$  [6].

Последнее обстоятельство очевидно связано с тем, что для предварительно перемешанных смесей падение температур факела с ростом  $\alpha_T$  сказывается сильнее на ход кинетических закономерностей, чем для диффузионных пламен, горение в которых сосредоточено в локальных зонах, где температура меньше зависит от разбавления избыточным воздухом. Избыточное же содержание воздуха в диффузионных пламенах приводит к синтезу  $\text{NO}_x$  на конечных участках факела, где температура велика уже во всей области течения.

Из рассмотренных экспериментов следует, что в соответствии с качественными представлениями теории, выход окислов азота существенно увеличивается как с повышением форсировки процесса при данной геометрии горелок, так и с ростом коэффициента избытка воздуха. Ввиду того, что развитие топочных устройств как стационарных, так и транспортных аппаратов идет в сторону увеличения форсировки процесса горения, а концентрация  $\text{NO}_x$  при этом увеличивается, необходимо исследование различных типов горелочных устройств и нахождение таких конструктивных и режимных параметров, которые позволили бы увеличить форсировку топочных устройств без заметного увеличения  $\text{NO}_x$ . Из изложенного выше видно, что для этого необходимо уменьшить роль обменных процессов. По-видимому для этой цели необходимо увеличение среднего размера зон горения, а следовательно, и диаметра горелки  $D$ . В частности, в работе [10] экспериментально бы-

ло получено, что  $[\text{NO}_x] \sim D^{-1/4}$ . Однако этот и еще ряд затронутых в статье вопросов требуют дальнейшей экспериментальной и теоретической разработки.

Ленинградский технологический институт  
целлюлозно-бумажной промышленности

Поступила в редакцию  
5/IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Тюльпанов, В. Ф. Соколенко, А. И. Алимпиев.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 318.
2. Газоопределитель химический ГПХ-4. Донецк, 1973.
3. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.—Л., 1947.
5. Н. В. Лавров, Н. А. Федоров.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Т. VI. Л., «Недра», 1975, с. 128.
6. И. Я. Сигал, Н. А. Гуревич, Е. М. Лавренцов.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Т. VI. Л., «Недра», 1975, с. 513.
7. Р. С. Тюльпанов, В. Ф. Соколенко, В. Н. Тарарин.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Т. VI. Л., «Недра», 1975, с. 163.
8. Н. М. Алексеев, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1974, 10, 5.
9. A. A. Townsend. Proc. Roy. Soc., 1957, 224A, p. 487.
10. R. W. Bilger, R. E. Beck. Abstracts of Papers. XV Int. Symp. on Comb., Tokyo, 1974.
11. H. A. Becker. Abstracts of Papers. XV. Int. Symp. on Comb., Tokyo, 1974.

### О ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ ПЕРЕДНЕГО ФРОНТА ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

*В. И. Манжале́й*

Основная особенность детонационного фронта в газах — наличие поперечных волн, сжигающих часть проходящего через передний фронт газа [1]. При движении детонации вдоль закопченной стенки на ней остается характерная сетка траекторий [2]. В некоторых смесях газов внутри ячейки, образованной двумя соседними поперечными волнами, видна сетка более мелких следов, оставаемых волнами тонкой структуры переднего фронта. Волны тонкой структуры заметны также на тепловых фотографиях в плоском канале [3]. На рис. 1 показана схема скачков основной и тонкой структуры.

В настоящее время установлены следующие факты относительно волн тонкой структуры переднего фронта (автором проведены опыты в трубе  $\varnothing 27$  мм со смесями  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14} + 11\text{O}_2$ ,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2 + 3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + 24\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2 + \text{H}_2 + 15\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{воздух}$ ):

1) эти волны наблюдаются в смесях  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  [3],  $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$  [4],  $\text{C}_6\text{H}_{14} + 11\text{O}_2$ ;

2) в смесях  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  [4] и  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$  [4] они отсутствуют;

3) при разбавлении указанных выше смесей кислородом ( $\text{H}_2 + 3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 + 15\text{O}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2 + 24\text{O}_2$ ) появляются волны тонкой структуры; при замене в смеси  $\text{C}_2\text{H}_2 + 15\text{O}_2$  избыточного  $\text{O}_2$  на  $\text{N}_2$  волны сохраняются;

4) добавка 70% Ag в смесь  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  не приводит к исчезновению тонкой структуры. При разбавлении аргоном смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$  тонкая структура отсутствует, но улучшается регулярность [4], т. е. форма ячейки становится правильной и все ячейки имеют одинаковый размер;

5) при пересжатии смеси  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{Ag}$  до 2400 м/с тонкая структура исчезает, а следовой отпечаток становится регулярным [5].