

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Steward. Comb. Sci. and Technol., 1970, 2.
2. K. Heß. Dissertation. Karlsruhe, 1964.
3. Н. А. Замятина.— В сб.: Труды Общественного семинара по теории горения. М., «Наука», 1970.
4. П. В. Левченко, Б. И. Китаев. Сталь, 1952, 3, 265.
5. С. Н. Шорин, О. Н. Ермолаев. Теплоэнергетика, 1959, 2, 57.
6. Г. Г. Шевяков, В. Ф. Комов, С. Н. Шорин. 11-я Всесоюзная конференция по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, изд. ОГУ, 1972, с. 59.
7. В. Ф. Комов, Г. Г. Шевяков и др.— В сб.: Процессы горения и проблемы тушения пожаров. М., ВНИИПО МВД СССР, 1973.
8. В. И. Головичев, В. А. Ясаков. ФГВ, 1972, 8, 1, 51.
9. В. К. Баев, П. П. Кузнецов и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 485.
10. В. К. Баев, В. А. Ясаков. ФГВ, 1974, 10, 6, 835.
11. В. Гаусс, Д. Уиддел, Г. Хоттель.— В сб.: Вопросы горения. Т. 1. М., ИЛ, 1953.
12. A. A. Putnam, C. F. Speich. 9-th Symp. on Comb. Academic — Press, New York — London, 1963, 867.
13. Л. А. Вулс, Ш. А. Ершин, Л. П. Ярин. Основы теории газового факела. Л., «Энергия», 1968.
14. Б. Льюис, Г. Элье. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

*Н. А. Гуревич, В. Ф. Стадник, А. Р. Брун-Цеховой, К. Е. Махорин,
И. Я. Сигал, Б. К. Ильенко, С. С. Курдюмов*

Несмотря на большое число публикаций по окислению азота в процессах горения, влияние давления на образование окиси азота остается малоизученным. Экспериментально установлено [1, 2], что выход окиси азота растет с увеличением давления в условиях, когда конечная концентрация NO лимитируется кинетикой ее образования. В данной работе исследовано образование окиси азота в условиях быстрого охлаждения (10^4 — 10^5 град/с) продуктов сгорания, характерного для горения в псевдоожиженном слое.

Опыты выполнены на экспериментальном стенде, описанном в [3]. Конструкция газораспределительной решетки для сжигания природного газа в псевдоожиженном слое под давлением приведена в [4]. Концентрация окиси азота в продуктах сгорания определялась линейно-колористическим методом по методике [5]. Контрольные измерения выполнялись колориметрическим методом с применением реактива Грисса и аппарата ФЭК-2М. Температура по высоте псевдоожиженного слоя контролировалась платиновыми платиновыми термопарами. В качестве псевдоожиженного материала использовался шариковый корунд фракции 0,5—1 мм.

Концентрация окиси азота в продуктах сгорания исследовалась в зависимости от давления (1—16 ат) и коэффициента расхода воздуха (0,8—1,2) для температуры слоя 900°C. При изменении давления и состава горючей смеси число псевдоожижения поддерживалось постоянным путем соответствующего изменения расходов газа и воздуха. В отдельной серии опытов проведено исследование влияния на концентрацию NO числа псевдоожижения (2,5—5), что эквивалентно изменению тепловой нагрузки сечения аппарата от $4 \cdot 10^9$ до $8 \cdot 10^9$ Вт/м². В опытах определялись по высоте слоя состав продуктов сгорания и содержание в них окиси азота.

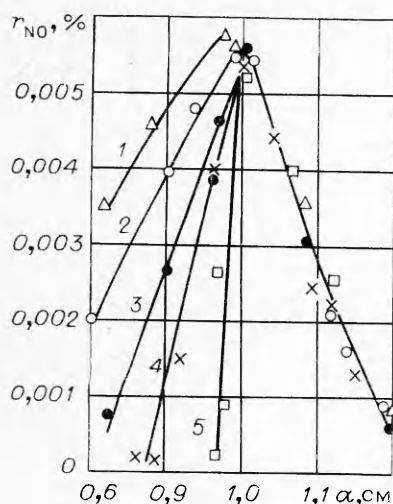


Рис. 1. Влияние давления и состава горючей смеси на концентрацию окиси азота в продуктах сгорания.
 p , ат: 1 — 1, 2 — 5, 3 — 8, 4 — 11, 5 — 16.

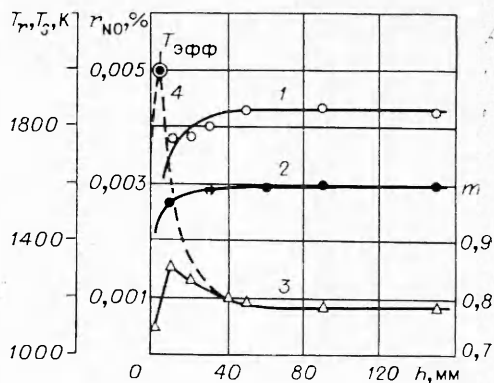


Рис. 2. Распределение по высоте слоя концентрации окиси азота (1), степени выгорания (2), температуры частиц (3) и температуры продуктов сгорания (4); $p=16$ ат, $\alpha_{см}=1,05$.

Влияние состава горючей смеси на концентрацию окиси азота при различном давлении показано на рис. 1. Выход окиси азота уменьшается при росте давления в богатых горючим смесях и не зависит от давления в стехиометрической и бедных смесях. Максимальная концентрация NO получена при коэффициенте расхода воздуха $\alpha_{см}=1$, что характерно для предварительно перемешанных газозвушных смесей.

Распределение по высоте слоя концентрации окиси азота, степени выгорания и температуры показано на рис. 2. Горение топлива завершается на расстоянии 10 мм от газораспределительной решетки. В этой же зоне образуется свыше 90% окиси азота. На высоте слоя 40 мм продукты сгорания охлаждаются до температуры твердых частиц (слоя). Аналогичное распределение температур и концентраций получено для других давлений и составов горючей смеси.

Поскольку при изменении давления число псевдооживления поддерживалось постоянным, то в опытах, результаты которых показаны на рис. 1, одновременно с изменением давления менялась тепловая нагрузка. Чтобы выявить непосредственно влияние давления, в отдельной серии опытов проведено исследование концентрации NO при разнотой тепловой нагрузке сечения аппарата и неизменном давлении. Эти опыты, как и ранее [6], показали, что тепловая нагрузка не влияет на выход окиси азота при горении газа в псевдооживленном слое. Таким образом, данные, представленные на рис. 1, характеризуют зависимость концентрации NO только от давления p .

Рассмотрим экспериментальные данные, исходя из цепной схемы окисления азота через атомарный кислород [1]:



Полагаем, что в псевдооживленном слое сохраняются кинетические закономерности образования NO, установленные для гомогенной системы. Образование окиси азота определяется скоростью реакции (1):

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = 2 \cdot k \cdot C_O \cdot C_{N_2}. \quad (3)$$

Для интегрирования уравнения (3) в неизотермических условиях воспользуемся аппроксимацией Д. А. Франк-Каменецкого [1]

$$C_{\text{NO}} = \int_0^{\infty} 2kC_{\text{O}}C_{\text{N}_2}d\tau \approx 2(k \cdot C_{\text{O}})_{T_{\text{max}}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot \frac{RT_{\text{max}}^2}{E\varphi}, \quad (4)$$

связывающей конечную концентрацию окиси азота с взятыми при температуре горения значениями кинетических параметров и скоростью охлаждения продуктов сгорания φ в зоне максимальных температур.

Рассмотрим результаты опытов с бедными смесями, для которых допустимо упрощение выражения (4) путем использования гипотезы о равновесии атомов и молекул кислорода (термическая теория [1]):

$$C_{\text{NO}} = 2(kK)_{T_{\text{max}}} \cdot \sqrt{C_{\text{O}_2}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot \frac{RT_{\text{max}}^2}{E\varphi}, \quad (5)$$

где C_{NO} — конечная концентрация окиси азота; k — константа скорости реакции $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$; K — константа равновесия реакции $0,5\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{M}$; C_{O_2} и C_{N_2} — соответственно концентрации молекулярного кислорода и азота; T_{max} — максимальная температура; R — газовая постоянная; E — энергия активации; по данным [9]: $k = 8,3 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-37000/T}$ см³/с, $K = 6,6 \cdot 10^{12} \cdot e^{-30500/T}$ (1/см³)^{0,5}, $E = 135$ ккал/моль.

В области температур ниже 1800°C диссоциация продуктов сгорания практически не влияет на температуру горения природного газа. Увеличение давления от 1 до 20 ат повышает температуру горения незначительно: от 2036 до 2044 К [7]. Пренебрегая этим изменением температуры, получим, что в бедных смесях скорость реакции образования растет пропорционально $\sqrt{p}$, если выражать концентрации в уравнении (5) в относительных единицах (об. %).

Для определения зависимости скорости охлаждения продуктов сгорания от давления воспользуемся соотношением

$$\varphi = dT/d\tau = dh/d\tau \cdot dT/dh = W \text{ grad } T,$$

где h — высота слоя; W — скорость фильтрации продуктов сгорания. Далее рассмотрим зону, в которой интенсивность теплоотвода существенно больше интенсивности тепловыделения. Градиент температуры в этой зоне определяет теплоотдачу от газа к частицам и может быть найден из уравнения теплового баланса

$$\lambda \cdot \text{grad } T = \alpha(T_b - T_s),$$

где λ — коэффициент теплопроводности продуктов сгорания; α — коэффициент теплоотдачи от газа к частицам; T_b и T_s — температура продуктов сгорания и частиц.

При обтекании частиц газом $\alpha \sim p^{0,59}$ [8] и, следовательно, градиент температуры в слое растет при повышении давления: $\text{grad } T \sim p^{0,59}$. В меньшей степени возрастает скорость охлаждения продуктов сгорания, так как при росте давления и постоянном числе псевдооживления абсолютное значение скорости фильтрации несколько уменьшается: $W \sim p^{-(0,1 \div 0,2)}$. Например, для частиц $d_s = 0,75$ мм при постоянном числе псевдооживления, равном 2,5, $W = 0,61$ и $0,41$ м/с соответственно для давлений 1 и 20 ат. В среднем можно считать, что $\varphi \sim \sqrt{p}$. Таким образом, в бедных смесях скорость образования растет, а характерное время реакции $\left(\frac{RT_{\text{max}}^2}{E\varphi}\right)$ уменьшается пропорционально квадратному корню из давления. Этот вывод подтверждается данными опытов, представленными на рис. 3.

При других условиях охлаждения продуктов сгорания, например путем их разбавления, концентрация окиси азота будет расти $\sim \sqrt{p}$,

что было показано в экспериментах на камере сгорания газотурбинных установок [2].

В том случае, когда атомы кислорода образуются главным образом в результате равновесной диссоциации его молекул, содержание окиси азота в продуктах сгорания может служить чувствительным «термометром» для определения температуры в зоне горения. Это следует из формулы (4), связывающей конечную концентрацию NO с максимальным значением скорости реакции, соответствующим наибольшей температуре (температуре горения). Действительно, соотношение (5) можно представить в виде

$$\frac{C_{\text{NO}} \cdot W \cdot \text{grad } T}{\sqrt{C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{N}_2}}} = 2 \frac{RT_{\text{max}}^2}{E} \cdot k \cdot K = f(T_{\text{max}}). \quad (6)$$

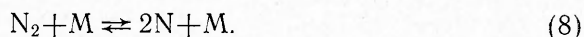
Вследствие очень сильной температурной зависимости констант k и K , погрешность измерения параметров, входящих в левую часть соотношения (6), сказывается на точности определения температуры горения незначительно. Найденная таким образом температура горения показана на рис. 2 ($T_{\text{max}} = 2000 \text{ K}$). Согласно полученным данным, в псевдоожиженном слое максимальная температура продуктов сгорания по абсолютной величине ближе к теоретической температуре горения, а не к температуре слоя, как это иногда утверждается в технической литературе.

Для опытов с богатыми смесями характерно аномально высокое (в свете термической теории) содержание NO в продуктах сгорания. При $\alpha_{\text{см}} = 0,8$ и атмосферном давлении равновесная концентрация атомарного кислорода очень мала $[r_{\text{O}}] = 5 \cdot 10^{-4} \%$, и для образования полученного в опытах выхода окиси $r_{\text{NO}} = 0,003 \%$ необходимо время около 3 с, тогда как по данным опытов образование NO заканчивается через 0,05 с.

Аномально высокие концентрации окиси азота получены в богатых смесях многими исследователями [10—13]. Для лучшего согласования опытных и расчетных данных иногда вводят в рассмотрение реакцию



скорость которой в богатых смесях более чем на порядок превосходит скорость реакции (1). Однако вклад реакции (7) в образование NO не может быть ощутимым, так как для образования экспериментально обнаруживаемых концентраций NO недостаточно равновесного количества атомов азота (при $\alpha_{\text{см}} = 0,8$ $[r_{\text{N}}] = 5 \cdot 10^{-7} \%$). Единственным источником атомов азота, необходимых для протекания реакции (7), является диссоциация его молекул¹. Поэтому скорость образования окиси по реакции (7) определяется скоростью более медленной реакции диссоциации молекул азота на атомы



В интервале температур 2000—2200 K скорость этой реакции слишком мала для образования полученного в опытах выхода окиси азота. В цепной схеме окисления азота (1), (2), в отличие от реакций (7),

¹ Здесь не рассматривается горение топлива, содержащего соединения азота, которые могут разлагаться при горении с выделением атомарного азота или азотсодержащих радикалов.

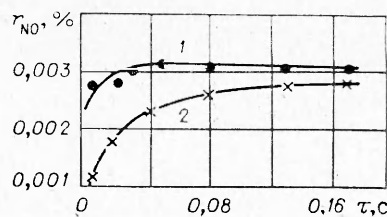


Рис. 3. Влияние давления на время образования окиси азота в псевдоожиженном слое.
p, ат: 1 — 16, 2 — 5.

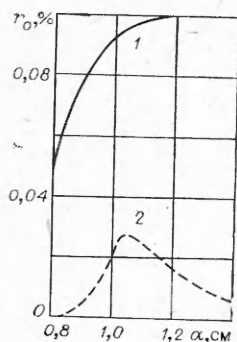


Рис. 4. Влияние состава горючей смеси на концентрацию атомарного кислорода.

1 — максимальная концентрация во фронте горения [15]; 2 — равновесная концентрация в продуктах сгорания [7].

(8), происходит непрерывная регенерация активных центров, и атомарный кислород не расходуется. Эта особенность цепной схемы образования ставит ее в исключительное положение по сравнению с другими схемами, тоже основанными на взаимодействии молекулы азота с атомом или радикалом, например C_2 и CH [10].

Расхождение опытных и расчетных концентраций NO , особенно заметное при избытке горючего, указывает на отклонение состава продуктов сгорания, в частности концентрации атомарного кислорода, от равновесия, а не на изменение механизма образования окиси азота. В ходе реакций горения концентрация атомарного кислорода отклоняется от равновесия тем сильнее, чем больше избыток горючего (рис. 4). Поэтому в богатых смесях при образовании сравнительно небольших (по абсолютному значению) концентраций NO влияние горения не сводится только к нагреву реагентов. Отмеченная возможность обсуждалась для малых концентраций окиси азота и детально рассмотрена в [14].

При сверхравновесных количествах атомарного кислорода уравнение кинетики образования NO (3) остается в силе, однако время протекания реакции зависит не только от скорости охлаждения реагентов, но и от скорости рекомбинации атомов кислорода. В этих условиях аппроксимация (4) непригодна для анализа экспериментальных данных по образованию окиси азота. Снижение концентрации NO в продуктах сгорания богатых смесей указывает на то, что повышение давления сильнее влияет на скорость рекомбинации атомарного кислорода, чем на скорость образования окиси азота. Вследствие этого по мере роста давления полученные в опытах концентрации NO должны приближаться к величинам, предсказываемым термической теорией. Этот вывод подтверждается рис. 1.

Институт газа
АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
3/IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.—Л., АН СССР, 1947.
2. А. Г. Тумановский.— В сб. Теория и практика сжигания газа. Т. 5. Л., «Недра», 1972.
3. А. Р. Брун-Цеховой, А. Н. Евсеньков и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, 6, 27.
4. В. Ф. Стадник, А. Р. Брун-Цеховой и др. Химия и технология топлив и масел, 1976, 2, 31.
5. С. С. Нижирик, В. В. Хоха и др. Химическая технология, 1975, 2, 47.
6. И. Я. Сигал, К. Е. Махорин и др. Теплоэнергетика, 1974, 12, 30.
7. И. Н. Карп, Б. С. Сорока и др. Продукты сгорания природного газа при высоких температурах. Киев, «Техника», 1967.
8. Г. П. Сеченов, Л. Б. Рабинович, В. С. Альтшуллер. Материалы IV Всесоюзного совещания по тепло- и массообмену. Минск, 1968.
9. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.
10. C. P. Fenimore. 13-th Symposium (International) on Combustion, 1971.
11. I. B. Homer, M. M. Sutton. Combustion and Flame, 1973, 20, 1, 71.
12. R. L. Gay, W. S. Young, E. L. Knuth. Combustion and Flame, 1975, 24, 3, 391.
13. A. F. Sarofim, I. H. Pohl. 14-th Symposium (International) on Combustion, 1973.
14. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, 10, 2371.
15. Л. А. Гуссак, О. Б. Рябников и др. Докл. АН СССР, 1973, 208, 1126.