

ности образования окиси азота  $\Delta c_{\text{NO}}/\Delta \tau$ :

$\alpha_f$	$(\Delta c_{\text{NO}}/\Delta \tau)$ , %/с	$l'$ , м	$T'$ , К	$T_{\max}$ , К	$T'/T_{\max}$
1,02	0,430	1,46	1910	2000	0,96
1,065	0,160	1,14	1930	2040	0,95

Построение графиков  $\Delta c_{\text{NO}}/\Delta \tau = f(\tau)$  позволило определить временную координату и расстояние  $l'$  точки, в которой наблюдается максимальная скорость образования NO, от устья горелки (что имеет немаловажное значение, в частности, при выборе места ввода влаги для зонального воздействия на факел с целью уменьшения выброса окиси азота). Выше приведены результаты таких построений и расчетов для рассматриваемых двух опытов на котле ТГМП-314. Кроме  $l'$  даны температуры  $T'$ , при которых наблюдается  $(\Delta c_{\text{NO}}/\Delta \tau)_{\max}$  и их отношения к максимальной температуре факела. Эти отношения оказались близкими к полученным для указанных выше стендовых экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
2. Б. М. Гурович, С. М. Межерицкий, Л. М. Цирульников и др. Изв. АН УзССР. Сер. техн. наук, 1981, 3, 30.
3. Я. И. Соколова, Л. М. Цирульников, В. Г. Конюхов. Снижение образования ароматических углеводородов при сжигании природного газа (информационный обзор, № 4). М.: ВНИИЭГазпром, 1982.
4. Аэродинамика закрученной струи/Под ред. Р. Б. Ахмедова. М.: Энергия, 1977.
5. Р. Б. Ахмедов, Д. М. Ахмедов, Т. Б. Балагула.—В кн.: Использование газа в народном хозяйстве. Вып. 8. М.: ВНИИЭГазпром, 1976.

Поступила в редакцию 11/IX 1985,  
после доработки — 21/I 1986

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОПЛИВЕ НА ЭМИССИЮ ОКСИДОВ АЗОТА ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

В. П. Свинухов, Е. М. Филиппова

(Москва)

В рамках решения экологической проблемы в настоящее время большое внимание уделяется вопросам оценки и уменьшения выбросов оксидов азота различными техническими устройствами, в том числе и газотурбинными двигателями. С перспективой использования альтернативных топлив из угольного и сланцевого сырья ожидается увеличение связанного азота в топливе (топливного азота), содержание которого по оценкам может доходить до 1,0—1,5% [1]. Если же учесть, что выход топливной NO при условии полного перехода 1% азота в NO дает индекс эмиссии, равный 33 ед. (в эквиваленте  $\text{NO}_2$ ), то становится очевидным, что пренебрегать этим фактором нельзя. Под индексом эмиссии понимается отношение ингредиента в граммах (в данном случае NO и  $\text{NO}_x$ ) к килограмму сожженного топлива.

Анализ ранее проведенных исследований в этой области (см. [2—4] и др.) свидетельствует прежде всего о недостаточности экспериментальных данных для понимания процессов образования топливной  $\text{NO}_x$ . В частности, требуются убедительные доказательства для правомерности утверждения о том, что выход  $\text{NO}_x$  не зависит от типа азотсодержащих соединений в топливе и при горении все количество связанного азота сначала превращается в NO, а последующее образование или разложение оксида азота определяется механизмом Зельдовича [3, 4]. Во всяком случае, такое допущение, как и всякое другое, требует точностной оценки.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение зависимости выхода топливной  $\text{NO}_x$  от содержания связанного азота в топливе, имитируемого различными видами азотсодержащих соединений, применительно к камерам сгорания газотурбинных двигателей.

Исследования проводили на малоразмерном газотурбинном двигателе с типичной для такого класса двигателей кольцевой камерой сгорания с завихрительным фронтовым устройством и на двух режимах работы двигателя, отличающихся в основном дисперсностью распыла топлива и параметрами воздуха на входе в камеру. На режиме 1 температура, давление и коэффициент избытка воздуха в зоне горения камеры сгорания составляли  $T_k = 450 \text{ K}$ ,  $p_k = 0,3 \text{ МПа}$ ,  $\alpha = 1,05$ , а на режиме 2 —  $T_k = 330 \text{ K}$ ,  $p_k = 0,16 \text{ МПа}$  и  $\alpha = 1,00$ . В первом режиме к фронту горения подавалась испаренная топливно-воздушная смесь, а во втором имело место горение капель топлива вследствие низкого перепада давления топлива на центробежной форсунке.

Отработанные газы анализировали непрерывно в темпе эксперимента по компонентам  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x(\text{NO} + \text{NO}_2)$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_x\text{H}_y$  с тем, чтобы можно было рассчитать величину индекса эмиссии оксидов азота ( $EI_{\text{NO}_x}$ ). Анализ  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_x$  проводился на хемилюминесцентном анализаторе, в котором при определении  $\text{NO}_x$  газ перед анализом проходил через конвертер, преобразующий  $\text{NO}_2$  в  $\text{NO}$ .  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  исследовали в инфракрасных анализаторах, а несгоревшие углеводороды — в анализаторах с пламенно-ионизационным детектором в водородном пламени. Указанная измерительная аппаратура обладает высокой точностью и в комплексе с высокими характеристиками стенда обеспечивает определение  $EI_{\text{NO}_x}$  с погрешностью не хуже  $\pm 1,0\%$  при двух параллельных измерениях с доверительной вероятностью 0,95.

Исследовались топливо ТС-1 и азотсодержащие соединения: пиридин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), пиперидин ( $\text{C}_5\text{H}_11\text{N}$ ) и анилин ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ). Использование этих веществ диктовалось наличием подобных соединений с высокомолекулярным строением в дистиллятах нефтей и крекинга [5], а также в продуктах сжижения угля. Кроме того, выбор определялся стремлением проследить выход топливной  $\text{NO}_x$  из азота, содержащегося в трех характерных для топлива группах углеводородных соединений, т. е. азота из ароматического кольца (пиридин), из наftenового кольца (пиперидин) и из простого линейного присоединения (аминная группа  $\text{NH}_2$  анилина).

Окисление молекулярного азота воздуха, поступающего в камеру сгорания, в соответствии с механизмом Зельдовича [6] идет в основном по схеме  $\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N}$  с большой затратой энергии на разрыв молекулярного азота, равной 47 ккал. Предполагается, что для отрыва атома N из углеводородного соединения потребуется энергии значительно меньше, что должно вызвать рост эмиссии  $\text{NO}$  даже при низких температурах пламени.

Результаты испытания топлива ТС-1 с добавками пиперидина представлены на рис. 1. При малых концентрациях N резко увеличивается  $\text{NO}_x$ , но по мере достижения  $[N] \approx 0,75\%$  наблюдается выход на «полку».

Уменьшение выхода  $\text{NO}$  с ростом содержания азота в топливе, по-видимому, можно объяснить недостаточным количеством в зоне их образования атомарного кислорода, расходуемого на основную реакцию горения. Подтверждением этого может служить рост отношения  $[\text{NO}]/[\text{NO}_x]$  (рис. 2). Отметим, что, хотя испытываемые азотсодержащие соединения легко испаряются, на режиме 2 эмиссия оксида углерода увеличивается до 10% (при  $[N] \rightarrow 1\%$ ) с одновременным снижением эмиссии несгоревших углеводородов. В любом другом случае ввод легкоиспаряющихся фракций в керосиновое топливо на режиме, когда горят капли топлива, приводит к одновременному уменьшению как  $[\text{C}_x\text{H}_y]$ , так и  $[\text{CO}]$ . Этот факт свидетельствует, с одной стороны, о большой активности топливного азота, способного отнимать кислород из реакции окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ , оказывая «паразитное» влияние на горение топлива,

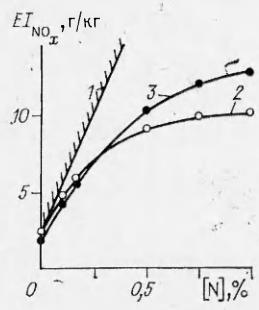


Рис. 1. Изменение эмиссии оксидов азота при вводе в топливо ТС-1 пиридинина ( $[N]$  — массовая концентрация азота).

1 — выход  $\text{NO}_x$  100%; 2, 3 — режимы 1, 2 соответственно.

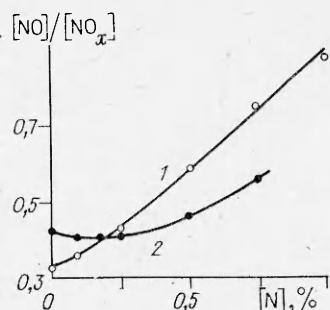


Рис. 2. Изменение  $[\text{NO}]/[\text{NO}_x]$  при вводе в ТС-1 пиридинина.

1, 2 — режимы 1, 2 соответственно.

а с другой — подтверждает наличие дефицита О<sub>2</sub>, объясняющего характер поведения выхода топливной  $\text{NO}_x(g)$ .

При представлении величины  $g$  в логарифмических координатах удаётся линеаризовать зависимость  $g = f([N])$  (рис. 3, а). Как видно, в данном случае не наблюдается 100%-ного выхода  $\text{NO}_x$  при  $[N] \rightarrow 0$ , как, впрочем, и с другими азотсодержащими соединениями. Этим полученные результаты качественно отличаются от представленных в работе [2], где авторы экстраполировали зависимости к 100%-ной точке.

В опытах с другими топливами (изооктан и спирт) получен тот же характер изменения величины  $g$  с ростом содержания азота, хотя значения  $g$  несколько различны (рис. 3, б). Обнаруженная (хотя и незначительная) разница для керосинового и изооктанового пламени входит в противоречие с выводами работ [3, 4], связывающих увеличение  $g$  с уменьшением температуры пламени (так как температура керосинового пламени выше) и основанных на обнаруженному эффекте роста общего уровня  $\text{NO}_x$  с впрыском воды (снижение температуры пламени).

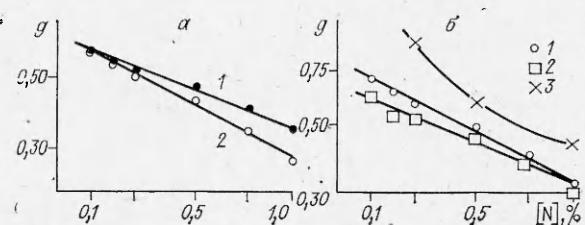
По мнению авторов настоящей работы, можно иначе объяснить выход  $\text{NO}_x$  для различных топлив, по крайней мере для стехиометрических и несколько переобогащенных смесей, а именно — дефицитом атомарного кислорода, о чём говорилось выше. Действительно, углеводородные пламена с более низкой температурой пламени, каким является изооктановое (по сравнению с керосиновым), должны характеризоваться более низкими концентрациями равновесного атомарного кислорода в зоне горения, столь необходимого для окисления азота.

Однако для спиртового пламени (ещё более низкая температура) наблюдается увеличенное значение  $g$  по сравнению с ТС-1. Это можно объяснить присутствием атома кислорода в молекуле спирта, способствующего окислению топливного азота, которое помимо указанного меняет сам характер выхода  $\text{NO}_x$  при уменьшении содержания топливного азота, т. е. достигает 100% выхода при  $[N] < 0,25\%$  (см. рис. 3, б).

При вводе в ТС-1 других азотсодержащих соединений (пиридин и анилин) наблюдается тот же характер уменьшения  $g$  с ростом  $[N]$ , однако уровень выхода зависит также и от структуры азотсодержащего соединения. Так, из рис. 4 видно, что наименьшие значения  $g$  наблюдаются для пиридина, а наибольшие — для пиперидина и анилина. По-види-

Рис. 3. Выход топливной  $\text{NO}_x$  при вводе пиперидина в различные топлива.

а) ТС-1: 1 — режим 2,  $g = 0,787$  ( $1 + [N]^{-1,187}$ ); 2 — режим 1,  $g = 0,791$  ( $1 + [N]^{-1,695}$ ); б) режим 2: 1 — ТС-1, 2 — изооктан, 3 — спирт (этанол).



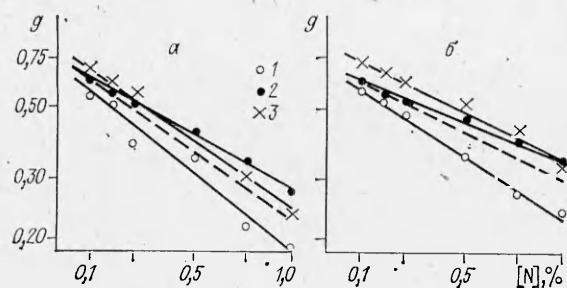


Рис. 4. Выход топливной  $\text{NO}_x$  при вводе в ТС-1 различных азотсодержащих соединений.

а) режим 1; б) режим 2; 1 — пиридин; 2 — пиперидин; 3 — анилин; штриховые линии:  $g = 0,683 (1 + [N])^{-1,586}$  (а) и  $g = 0,697 (1 + [N])^{-1,218}$  (б).

димому, атому азота труднее «освободиться» из бензольного кольца (пиридин), чем порвать связи в аминной группе (анилин) или в нафтеновом кольце с одинарными связями (пиперидин). Эти данные опровергают предположения, выдвинутые в [3, 4], о том, что весь азот топлива мгновенно переходит в  $\text{NO}_x$ , а далее конечный выход  $\text{NO}_x$  определяется кинетикой образования и разложения по термическому механизму Зельдовича. Во всяком случае, погрешность такого допущения по полученным в настоящей работе данным следует оценивать до 20 %.

Для более детальной идентификации механизма образования топливной  $\text{NO}_x$  требуются дальнейшие исследования, но они, по-видимому, будут иметь чисто научный интерес, поскольку на практике даже идентифицировать азотсодержащие соединения в топливе не всегда удается. Указанные обстоятельства затрудняют точную априорную оценку «выхода» оксидов азота газотурбинного двигателя, однако для приближенных расчетов можно рекомендовать следующую обобщенную зависимость с погрешностью до 10 % на уровне  $[N] = 0,1\%$  и до 25 % при  $[N] = 1,0\%$ , полученную статистической обработкой экспериментальных данных на обоих режимах для керосинового пламени и различных азотсодержащих соединений:

$$g = 0,690 \cdot (1 + [N])^{-1,387}.$$

#### ЛИТЕРАТУРА

- П. М. Канило, В. Д. Однолетков, В. И. Шмидт.— В кн.: Вопросы теории и расчет рабочих процессов тепловых двигателей. № 5. Куйбышев, 1981.
- В. А. Крутнев и др. Теплоэнергетика, 1976, 10.
- Хун. Энергетич. машины и установки, 1976, 3, 22.
- Хун. Там же, 1977, 4, 86.
- З. А. Саблина. Состав и химическая стабильность моторных топлив. М.: Химия, 1978.
- Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Оксиление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947.

Поступила в редакцию 21/X 1985,  
после доработки — 27/VII 1986

## ИНИЦИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ХЛОРИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

А. С. Мальцева, Г. М. Ронкин, Ю. Е. Фролов,  
Е. П. Якушина, А. И. Розловский  
(Москва)

### Критерии пожароопасности твердых продуктов

При изучении горючих свойств твердых материалов принято изменять следующие параметры: массовую скорость сгорания, скорость распространения зоны горения по поверхности, калориметрические характеристики сгорания, кислородный индекс, т. е. минимальное содержание кислорода в атмосфере, при котором возможно устойчивое горение, температуры воспламенения и самовоспламенения [1, 2]. Два последние тер-