

Полученные выражения для  $\Delta T$  оптически тонкого пламени позволяют оценить наибольшие значения  $\Delta T$ , так как при увеличении оптической плотности пламени они уменьшаются. Приняв  $t_{pz} = 5$  мс и  $\psi_{m,0} = 0,1$ , для пиротехнического пламени получим  $\Delta T \approx 170$  К. Значения  $\Delta T$  больше для углеводородных пламен с высокой концентрацией сажи, к каким относится, например, пламя продуктов взрывчатого превращения тротила, массовая доля сажи в которых превышает 0,1 [9].

Таким образом, погрешность расчета  $T_{pz}$ , обусловленная неучетом теплообмена излучением, максимальна для пиротехнических и углеводородных пламен с высокой концентрацией сажи и может достигать нескольких сотен градусов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сполдинг Д. Б. Горение и массообмен.— М.: Машиностроение, 1985.
2. Вулис Л. А., Ярин Л. П. Аэродинамика факела.— Л.: Энергия, 1978.
3. Шорин С. Н. Теплопередача.— М.: Высш. шк., 1964.
4. Международный светотехнический словарь/Под ред. Д. Н. Лазарева.— М.: Русский язык, 1979.
5. Бакиров Ф. Г. и др. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив.— М.: Машиностроение, 1989.
6. Льюис Б., Элбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах.— М.: ИЛ, 1948.
7. Handbook of infrared radiation from combustion gases/C. B. Ludwig, W. Malkmus, B. E. Reardon, A. L. Thomson.— Washington, 1973.
8. Бахир Л. П. и др. Определение мнимой части комплексного показателя преломления жидкой окиси магния // ЖПС.— 1978.— XXIX, вып. 4.— С. 18—24.
9. Баум Ф. А. и др. Физика взрыва.— М.: Физматгиз, 1959.

г. Казань

Поступила в редакцию 21/III 1991,  
после доработки — 27/VII 1992

УДК 662.661.938

В. И. Хмыров, В. О. Кроль, А. К. Слямбаева

### КОНВЕРСИЯ ОКСИДА АЗОТА В ПЛАМЕНИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ДВУХСТУПЕНЧАТОМ СЖИГАНИИ

На основе кинетической модели конверсии оксида азота при горении углеводородного топлива рассчитаны стадии процесса конверсии NO, определена степень конверсии при ступенчатом сжигании. Результаты расчетов сопоставлены с данными промышленных испытаний. Оценены предельные значения степени конверсии, достижимые в условиях промышленных топок.

Оксиды азота (NO), образующиеся при сжигании топлива,— основные токсичные загрязнители, выбрасываемые в атмосферу стационарными и транспортными топками и камерами сгорания. В процессе сгорания топлива они получают из молекулярного азота воздуха и из азота нитросоединений, содержащихся в топливе. Механизм и закономерности процесса изложены в [1, 2].

Оксиды азота не только образуются, но и разлагаются в процессе сгорания топлива. Установленные закономерности позволяют целенаправленно организовать сжигание так, чтобы, с одной стороны, возможно меньше возникало оксидов, а с другой — как можно полнее происходило их разложение. На основе этих закономерностей разработаны и освоены в промышленных условиях технологии сжигания топлива с низким выходом NO [3, 4].

Важным элементом ряда технологий служит так называемая газовая ступень — зона топки, в которой сжигается углеводородное топливо с не-

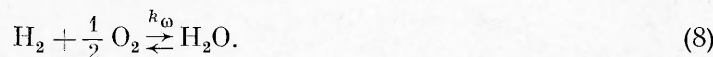
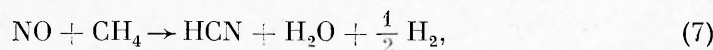
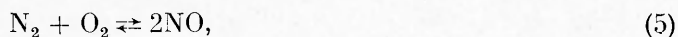
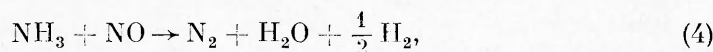
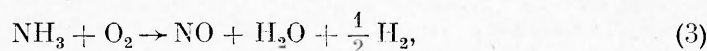
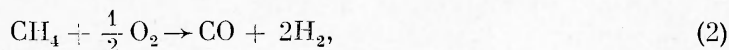
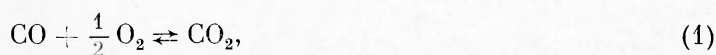
достатком окислителя и происходит разложение NO. Затем подается дополнительно окислитель и дожигаются оставшиеся горючие компоненты смеси.

Желание получить возможность определять параметры газовой ступени и рассчитывать степень разложения оксидов азота в ней побудило авторов выполнить изложенную в настоящей статье работу. В ней на основе кинетической модели процесса разложения оксида азота в пламени углеводородного топлива рассчитаны стадии и ход процесса конверсии NO, а также вычислена эффективность работы газовой ступени. Данные расчетов сопоставлены с результатами промышленных испытаний [5].

Наиболее важные суммарные химические реакции схематически показаны на рис. 1. Выбранные реакции учитывают горение углеводорода, трансформацию оксида азота в аммиак и последующее его расходование по механизму [2] на генерацию и разложение оксида азота. Взаимодействие между образующимися при этом NO и N<sub>2</sub> регулируется термическим механизмом [1].

В пламени углеводородного топлива NO взаимодействует с метилдиаминовым радикалом CH<sub>3</sub> и образует цианистый водород HCN. Последующая цепь реакции HCN с OH и H приводит к образованию различных аминов NH<sub>i</sub>. Система NH<sub>i</sub> представляется внутренне уравновешенной, и NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NH и N легко могут переходить друг в друга [6, 7]. В связи с этим замкнутую модель можно строить на основе любого из перечисленных компонентов. В данной работе был выбран NH<sub>3</sub>, поскольку он наиболее устойчив, а его концентрация может быть достаточно просто измерена.

Процесс, схема которого показана на рис. 1, описывается следующими суммарными реакциями:



Соответствующие кинетические уравнения и константы скоростей реагирования заимствованы из [8]:

$$\omega_1 = \frac{d[\text{CO}]}{d\tau} = -k_1 [\text{CO}] [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2\text{O}]^{1/2},$$

$$\omega_2 = \frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = -2k_2 \frac{p^2}{T^{1.5}} f_{\text{CH}_4} f_{\text{O}_2},$$

$$\omega_3 = \frac{d[\text{NH}_3]}{d\tau} = -\frac{k_3 y_{\text{NH}_3} y_{\text{O}_2}}{1 + k_d y_{\text{O}_2}} \frac{p}{R'T},$$

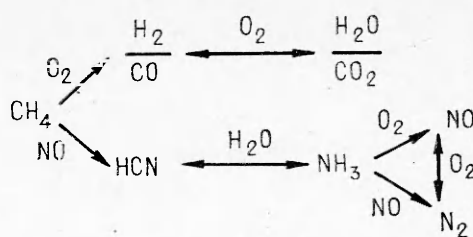


Рис. 1. Схема модельного процесса конверсии оксида азота в пламени углеводородного топлива.

$$\omega_4 = \frac{d[\text{NH}_3]}{d\tau} = -k_4 y_{\text{NH}_3} y_{\text{NO}} \frac{p}{R'T},$$

$$\omega_5 = \frac{d[\text{NO}]}{d\tau} = \frac{2k_5 k_0 \left(\frac{p}{R'T}\right)^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{N}_2] - 2 \frac{k_{-5} k_{-55}}{k_{55}} k_0 \left(\frac{p}{R'T}\right)^{1/2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^{-1/2}}{1 + \frac{k_{-5} [\text{NO}]}{k_{55} [\text{O}_2]}}$$

$$\omega_6 = \frac{d[\text{HCN}]}{d\tau} = -k_6 y_{\text{HCN}} y_{\text{O}_2} \frac{p}{R'T},$$

$$\omega_7 = \frac{d[\text{HCN}]}{d\tau} = k_7 y_{\text{NO}} y_{\text{CH}_4} \frac{p}{R'T},$$

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,3 \cdot 10^{14} \exp(-30\,000/RT), & k_{55} &= 1,4 \cdot 10^9 T \exp(-6260/RT), \\ k_2 &= 3,39 \cdot 10^{10} \exp(-40\,000/RT), & k_{-55} &= 1,4 \cdot 10^9 T \exp(-38\,300/RT), \\ k_3 &= 3,48 \cdot 10^{20} \exp(-100\,000/RT), & k_0 &= 3,6 \cdot 10^3 \exp(-61\,800/RT), \\ k_d &= 6,90 \cdot 10^{-6} \exp(42\,000/RT), & k_6 &= 1,94 \cdot 10^{15} \exp(-78\,400/RT), \\ k_4 &= 6,22 \cdot 10^{14} \exp(-55\,000/RT), & k_7 &= 1,00 \cdot 10^4, \\ k_5 &= 7,8 \cdot 10^{13} \exp(-75\,500/RT), & k_w &= \exp(3,95 + 2,97 \cdot 10^{-4} T + \\ & & & + 2,87 \cdot 10^4/T - 1,41 \ln T). \\ k_{-5} &= 1,69 \cdot 10^{13}, \end{aligned}$$

Здесь  $\omega_i$  — скорость реакции, моль/(см<sup>3</sup> · с); [X] — концентрация компонента X в газовой фазе, моль/см<sup>3</sup>;  $f_x$  — массовая доля компонента X в газовой фазе;  $y_x$  — мольная доля компонента X в газовой фазе;  $k_0$  — константа равновесия для диссоциации кислорода;  $k_d$  — температурная зависимость для расхода кислорода по реакции 3;  $k_w$  — константа равновесия окисления H<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>O;  $\tau$  — время, с;  $p$  — давление, атм;  $T$  — температура, К;  $R$  ( $R'$ ) — универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/(моль · К) (87,057 см<sup>3</sup>/(атм · (моль · К)));  $k_i$  — константы скоростей.

Для проверки адекватности модели использовались результаты экспериментального исследования эффективности работы газовой ступени оксида азота в системе ступенчатого сжигания, выполненные на промышленном жаротрубном котле [5].

Газовая ступень экспериментальной установки представляла собой проточный реактор, на вход которого подавались продукты сгорания углеводородного топлива при избытке воздуха  $\alpha = 1,1$ , содержащие постоянное количество NO (~180 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>). В продукты сгорания на входе в реактор вводился метан в количестве, обеспечивающем избыток воздуха в ступени  $\alpha_{гс} = 0,7 \div 1,0$ . Средняя температура в ступени изменилась незначительно и составляла ~1500 К, среднее время пребывания ~200 мс. На выходе из газовой ступени в продукты сгорания для дожига горючих компонентов подавался воздух в количестве, обеспечивающем постоянное для всех  $\alpha_{гс}$  величину избытка воздуха в конце топки  $\alpha = 1,1$ . Концентрацию оксида азота измеряли после дожига горючих компонентов.

Расчет проводился методом Гира. Для учета равновесности (8) в кинетические уравнения, описывающие суммарные скорости изменения концентраций H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, вводились дополнительные источники скорости

$$\omega_s = \frac{k_w F_{\text{H}_2\text{O}} - 0,5 c_{\text{O}_2}^{-1/2} c_{\text{H}_2} F_{\text{O}_2} - c_{\text{O}_2}^{1/2} F_{\text{H}_2}}{0,25 c_{\text{O}_2}^{-1/2} c_{\text{H}_2} + c_{\text{O}_2}^{1/2} + k_w},$$

где  $c_{\text{O}_2}$ ,  $c_{\text{H}_2}$  — текущие концентрации кислорода и водорода;  $F_{\text{H}_2}$ ,  $F_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $F_{\text{O}_2}$  — правые части дифференциальных уравнений для H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>.

Начальные концентрации реагирующей смеси определялись следующим образом. По программе «Астра» [9] рассчитывался равновесный состав продуктов сгорания метана при  $\alpha = 1,1$ . Затем к продуктам сто-

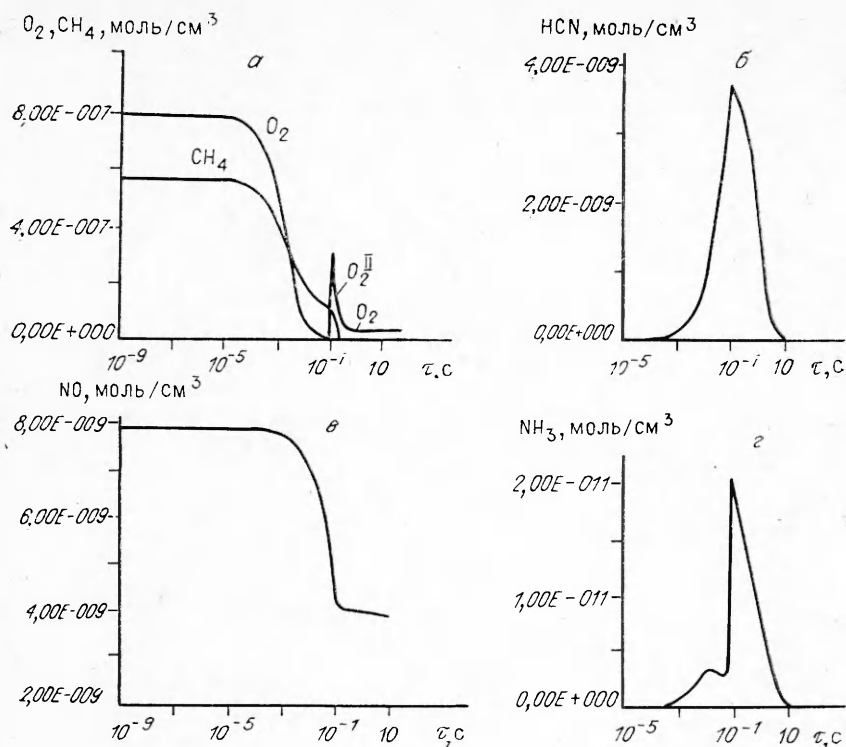


Рис. 2. Зависимости концентраций реагентов от времени ( $O_2^{\text{II}}$  — время добавки кислорода).

рания добавлялся NO в количестве  $180 \text{ см}^3/\text{м}^3$  и  $\text{CH}_4$  в соответствующем принятому значению избытка воздуха количестве. Концентрации компонентов полученной смеси и использовались в расчетах. В численном эксперименте дополнительный кислород для дожигания горючих компонентов «подавался» в систему в момент практически полного расхода первичного кислорода, когда его концентрация становилась меньше  $10^{-12} \text{ моль}/\text{см}^3$ .

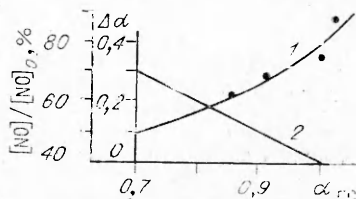
На рис. 2 показаны расчетные зависимости концентраций реагентов от времени, полученные для  $\alpha_{\text{гс}} = 0,7$ , и концентрации NO на входе  $[\text{NO}]_0 = 180 \text{ см}^3/\text{м}^3$ . Видно, что процесс разложения NO в газовой ступени принципиально двухстадийный. В первой стадии до ввода дополнительного кислорода выгорает метан (рис. 2, а) и трансформируется азот из оксида в HCN (рис. 2, б), а затем в  $\text{NH}_3$  (рис. 2, г). Во второй стадии после подачи дополнительного кислорода по механизму [2] одновременно происходит образование и разложение NO из  $\text{NH}_3$  по реакциям (3) и (4). При этом конечное содержание уменьшается по сравнению с первоначальным значением (2).

Расчеты показали, что при  $\alpha_{\text{гс}} = 0,8 \div 0,95$  выход NO из ступени снижается по сравнению с концентрацией на выходе на 30—40 %.

На рис. 3 сопоставлены результаты расчетов конверсии NO в газовой ступени в зависимости от избытка воздуха в ней и экспериментальные данные [5]. Поскольку модель представляет собой проточный реак-

Рис. 3. Влияние избытка воздуха в газовой ступени на эффективность конверсии NO.

1 — расчетная эффективность разложения (точки — эксперимент); 2 — добавка окислителя  $\Delta\alpha$  в расчетной модели после ступени разложения.



тор идеального смещения, то равная с экспериментом эффективность разложения оксида азота достигается, естественно, при меньшем значении избытка воздуха после дожига. На рис. 3 нанесены также значения дополнительного избытка окислителя, подаваемого в расчетах для дожига горючих компонентов, которые обеспечили равную с экспериментом эффективность разложения оксида азота.

Хорошее согласование расчетной зависимости с данными промышленных опытов позволяет говорить об адекватности выбранной модели (1)–(8) процессам, происходящим в газовой ступени. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что в условиях топочной камеры при  $T \approx 1500$  К,  $\tau > 200$  мс,  $\alpha_{гс} \approx 0,8 \div 0,95$  газовая ступень может обеспечить снижение выхода оксида азота на 30–40 %. Такое уменьшение можно получить независимо от предшествующих огнетехнических мер подавления выхода NO. Согласование расчетных и экспериментальных данных по разложению NO газовой ступенью позволяет считать достигнутые значения конверсии оксида азота близким к предельным для условий промышленных топочных камер.

Авторы выражают благодарность И. Г. Шпильбергу за помощь при проведении расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. — М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // 13th Int. Symp. on Combust.— Pittsburg, 1971.— P. 374.
3. Sommer T. M., Jackson C. A., Lindstrom G. D. Дальнейшая разработка системы сжигания топлив с низким уровнем выбросов NO<sub>x</sub> и их применение в работающих на угле энергетических котлах // Тр. Америк. об-ва инженеров-механиков. Энергетические машины.— 1980.— № 3.— С. 143–153.
4. Sigehiro M., Takasi K., Hirose Y. et al. Combustion Technology of a pulverized coal with low emissions NO<sub>x</sub> for a big thermal power station // Papers of the ISCC, 1987/ Ed. J. Feng.— Springer Verlag, 1989.
5. Мелхоланд Г. А., Ланье В. С. Применение двухступенчатого сжигания для снижения уровня выбросов NO<sub>x</sub> в блочных жаротрубных котлах // Тр. Америк. об-ва инженеров-механиков. Энергетические машины.— 1985.— 107, № 3.— С. 126–131.
6. Haynes G. S. The oxidation of hydrogen cyanide in fuel-rich flames // Combust. Flame.— 1977.— 28.— P. 113.
7. Haynes G. S. Reactions ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon — air flames // Ibid.— P. 81.
8. Mitchell J. W., Tarbell J. M. A kinetic model of nitric oxide formation during pulverized coal combustion // AJChE J.— 1982.— 28, N 2.— P. 302.
9. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов/ Г. Б. Спьярев, Н. А. Ватолиц, Б. Г. Трусов и др.— М.: Наука, 1982.

г. Алма-Ата

Поступила в редакцию 8/VIII 1991,  
после доработки — 10/XI 1992

УДК 536.46

О. Б. Ковалев, А. П. Петров, В. М. Фомин

### ГОРЕНИЕ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В УСЛОВИЯХ СТАТИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Механические напряжения оказывают прогрессирующее воздействие на характеристики горения смесевых твердых топлив. На основе кинетической теории долговечности полимеров, входящих в их состав, изучен механизм влияния напряженно-деформированного состояния на скорость стационарного горения. В результате приложенного напряжения активизируются химические связи полимерной матрицы и возрастает скорость ее термической деструкции. Показано, что это — главная причина увеличения скорости горения при одноосном растяжении. Получена аналитическая формула, выражающая зависимость скорости горения от величины задаваемой или экспериментально измеряемой деформации.

© О. Б. Ковалев, А. П. Петров, В. М. Фомин, 1993.