

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Р.Г. Акмен

**ПАЛИВО, ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ
ТА ПАЛИВНІ ПРИСТРОЇ**

Текст лекцій і задачі для окремих розділів курсу
для студентів спеціальностей 7.050601-01 «Теплоенергетика»
і 7.050601-02 «Енергетичний менеджмент»

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 3 від 28.12.2009

Харків НТУ «ХП» 2010

ББК 31.35
А40
УДК 662.6.9

Рецензенти: *В.В. Соловей*, д-р.техн. наук, проф., Інститут проблем машинобудування ім. А.Н. Підгорного НАН України
О.О. Шевелев, канд.техн.наук, проф., НТУ «ХПІ»

Акмен Р.Г.

А40 Паливо, основи теорії горіння та паливні пристрої : текст лекцій і задачі для окремих розділів курсу для студентів спеціальностей 7.050601-01 «Теплоенергетика» і 7.050601-02 «Енергетичний менеджмент / Р.Г.Акмен. – Х.: НТУ «ХПІ», 2010. – 95 с.

ISBN

Пропонується повний курс лекцій із статички та динаміки горіння органічних палив, а також класифікація та конструкції основних паливних пристроїв. Наводяться приклади розв'язання типових задач горіння органічних палив.

Призначено для студентів спеціальностей «Теплоенергетика» і «Енергетичний менеджмент». Може бути використано студентами енергетичних спеціальностей.

Іл. 21. Табл. 4. Бібліогр. 5 назв.

ISBN

ББК 31.35
© Р.Г. Акмен, 2010 р.

ВСТУП

Горіння є першим технічним процесом, який був опанований людиною. У техніці цей процес займає одне з провідних місць, будучи основою енергетики, транспорту, більшості технологічних процесів і побуту. За вжитком енергії можна судити про рівень розвитку країни. Основним постачальником енергії є паливо.

Паливом називають речовини, що виділяють в результаті тих або інших перетворень енергію, яка може бути технічно використана. У теперішній час людство має в своєму розпорядженні два типи палива: ядерне та хімічне. Перше виділяє енергію при ядерному розпаді (або синтезі, але цей процес ще не освоєний); друге – в результаті хімічних реакцій окиснення. Окиснення, що відбувається з високою швидкістю, і називають *горінням*.

До палива ставиться ряд вимог:

- запаси палива мають бути достатніми для економічно вигідного його видобутку;
- продукти реакції повинні легко видалятися із зони реагування;
- продукти реакції мають бути нешкідливими для довкілля та пристроїв, де відбувається реагування;
- процес реакції має бути легко керованим.

Щонайкраще в наш час ці вимоги задовольняє хімічне паливо, в основі якого лежать органічні речовини, що містять С, Н, О та їх з'єднання. У природі хімічне паливо включає: деревину, торф, вугілля, горючі сланці, нафту і природний газ.

Горіння є досить складним і до кінця ще не вивченим процесом. Тому, як правило, виникає необхідність тривалого і копіткого дослідного доведення тих агрегатів та пристроїв, де джерелом теплоти є горіння палива. Це пояснюється такими причинами. По-перше, головний учасник процесу – паливо – є складним комплексом природних горючих речовин органічного походження із складним

хімічним складом. При нагріванні палива відбувається розкладання складних комплексів на простіші з'єднання. Ця обставина ускладнює вивчення процесу. По-друге, в процесі горіння (окиснення) відбувається контакт пального і окиснювача (кисню повітря) – перший, фізичний етап процесу, і сама взаємодія молекул окиснювача і палива – хімічний етап. Залежно від умов спалювання палива визначальний вплив може чинити будь-який з етапів процесу горіння. По-третє, горіння в принципі не є рівноважним процесом, оскільки обов'язково виникають неоднорідності як поля температури, так і поля концентрації реагуючих речовин та, відповідно потоки теплоти і маси.

Тому задачі теорії горіння можна характеризувати як задачі нестационарного тепло- і масопереносу за наявності джерел теплоти і речовини.

1. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНОГО ПАЛИВА

Основним елементом процесу горіння є паливо, а його характеристики багато в чому обумовлюють як спосіб спалювання, так і проходження процесу горіння. Паливо буває природним (деревина, торф, кам'яне вугілля, сланці, антрацити – тверді палива, нафта – рідке паливо, горючі гази – газоподібне) і штучним, отриманим або в результаті переробки природного палива (кокс для доменних печей; генераторний газ при газифікації твердого палива; бензин, гас і тому подібне при переробці нафти), або як попутний продукт технологічного процесу (коксовий газ, доменний газ).

Особливості природного палива пов'язані з його походженням і геологічним віком. Прийнято вважати (це доведено вивченням структури), що вся гамма твердих палив від торфу до антрациту являє собою різні стадії геологічного старіння первинних вуглеутворювачів рослинного походження від деревних порід до мохів, мулу. Рослинні організми складаються з целюлози (геміцелюлози), білків, лігнінів, воску і смол. Якщо будова і склад целюлози добре відомий (полімерні вуглеводи типу $(C_6H_{10}O_5)_n$), то будова лігніну, воску і смол вивчені недостатньо. Відомий лише їх елементарний склад: С – 62–70 %; Н – 4,5–6,6 %; кисень та деякі інші елементи. В процесі геологічного старіння целюлоза і білки легко піддаються розкладанню і можуть виділятися з органічної маси. Лігніни, віск та смоли залишаються в паливі і перетворюються на вугілля. З часом до органічних залишків додаються неорганічні з'єднання, що являють собою золу палива. Перехід від торфу до бурого, кам'яного вугілля і антрациту характеризується підвищенням вмісту вуглецю і зниженням вмісту водню і кисню в паливі. З твердих палив виділяється так зване сапропелеве вугілля (зустрічається рідко), що являє собою продукт геологічного старіння мулу і планктону. Воно характеризується зниженим вмістом кисню і підвищеним вмістом водню. Різновидом сапропелевого вугілля, що має підвищену зольність через накопичення мінеральних домішок, є горючі сланці (Естонія).

Однією з особливостей твердого палива є виділення газоподібних летких компонентів при нагріванні (V^r). Після виділення летких залишається твердий залишок (кокс), що складається з вуглецю і золи (A). Леткі визначають процес займання палива, а горіння визначається вигоранням вуглецю коксу. Окрім названих компонентів, природне паливо містить вологу (W). Середній склад твердого палива наведений в табл.1.1.

Таблиця 1.1 – Середній склад твердого палива

Паливо	V ^r , %	C ^r , %	H ^r , %	O ^r , %	N ^r , %	S ^r , %	A ^c , %	W ^p , %
Торф	~65	~55	6	35	3	1	10	40
Буре вугілля	~50	66	6	25	1	<5	15	30
Кам'яне вугілля	~35	80	5	15	1	<3	20	10
Пісне вугілля	10	85	4	2	1	<2	20	7
Антрацит	<8	85	3	1	1	<2	20	6
Сланці	90	~73	6	10	1	10	55	20
Кокс	<5	95	–	–	<1	<2	15	5

Штучним твердим паливом є кокс, який отримують шляхом нагрівання кам'яного вугілля (марок ПЖ, ПС, К та ін.), що коксується, без доступу повітря до температури порядку 1000 °С. Відбувається виділення летких, а маса, що залишилася, спікається, утворюючи тверду пористу структуру, яка і називається коксом. Кокс використовується як відновник і джерело теплоти в доменних печах (здобуття чавуну з руди).

Єдиним природним рідким паливом є нафта. Процес утворення нафти з органічних залишків до цих пір не ясний. Вважається, що нафта утворилася з органічних залишків при герметичності (залишки розкладання целюлози і білків не видаляються), підвищеному тиску і температурі. Нафта є коштовним продуктом, що дозволяє отримати штучні рідкі палива (бензин, гас), та змащуючі речовини (органічні масла). Процеси переробки нафти: крекінг та піроліз. Крекінг нафти полягає в її нагріві без доступу повітря до приблизно 200 °С. При цьому отримують рідкі палива, а залишок, званий мазутом, використовується як енергетичне і транспортне (корабельне) паливо. Піроліз є глибшою переробкою нафти, що дозволяє отримати не лише рідкі палива, але і масла, і полягає в нагріві нафти до 300–400 °С при підвищеному тиску без доступу повітря. Залишок після піролізу називається асфальт.

Природне газоподібне паливо – це сухі природні гази (з чисто газових родовищ, що містять більше 80% CH₄ та його гомологи) і жирні гази (попутні гази нафтових родовищ (CH₄ < 60%, його гомологи і інші вуглеводні). Попутні гази представляють собою цінну хімічну сировину для здобуття штучного каучуку, і не використовується як паливо. Сухі гази найчастіше використовуються як паливо. Склад природного газу істотно залежить від родовища і змінюється в досить широких межах. Окрім вуглеводнів природний

газ містить домішки, що складаються в основному з N_2 , CO_2 , зрідка – He.

Контрольні запитання

1. Що називають «паливом», існуючі види палива.
2. Вимоги, що ставляться до палива.
3. Класифікація природного твердого палива.
4. Штучне тверде паливо, його видобуток та призначення.
5. Природне газоподібне паливо, класифікація.

1.1. Технічні характеристики палива

Склад палива є його важливою технічною характеристикою, початковою для аналізу більшості процесів, що відбуваються з паливом в промислових установках. Первинні вуглеутворювачі, що складаються з C, H, O, N, S, становлять **горючу масу** твердого і рідкого палива, куди відносять і органічний азот, що не бере участі в реакціях окиснення. Склад горючої маси палива можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} & C^{\Gamma} + H^{\Gamma} + O^{\Gamma} + N^{\Gamma} + S^{\Gamma} = 100 \% \\ \text{або} & C^{\Gamma} + H^{\Gamma} + O^{\Gamma} + N^{\Gamma} + S^{\Gamma} = 1, \end{aligned} \quad (1.1)$$

де X^{Γ} – процентний або масовий вміст даного компонента в горючій масі. Слід зазначити, що сірка горючої маси складається з органічної сірки, яка входить до складу вуглеутворювачів, і колчеданної сірки, що входить у FeS_2 . Тоді

$$S^{\Gamma} = S_{\text{ор}}^{\Gamma} + S_{\text{кол}}^{\Gamma}. \quad (1.2)$$

У процесі геологічного старіння до первинних вуглеутворювачів додаються неорганічні домішки, що складають золу палива. Зольність палива (A) визначається шляхом спалювання певної маси палива. При цьому волога, що міститься в паливі, випаровується. **Суха маса** палива складається з вуглеутворювачів і золи. Тоді

$$\begin{aligned} & C^c + H^c + O^c + N^c + S^c + A^c = 100 \% , \\ \text{або} & C^c + H^c + O^c + N^c + S^c + A^c = 1. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Загальна маса палива, що включає суху масу і вологу (W), називається

робочою масою. Тоді

$$C^P + H^P + O^P + N^P + S^P + A^P + W^P = 100 \%,$$

або
$$C^P + H^P + O^P + N^P + S^P + A^P + W^P = 1. \quad (1.4)$$

Елементарний склад горючої маси палива визначається шляхом спалювання певної маси палива з подальшим уловлюванням і аналізом продуктів згорання. Тому в таблицях твердого палива наводиться склад **горючої маси** палива. Перерахунок вмісту будь-якого компонента горючої маси в робочу масу відбувається таким чином.

Визначається зольність робочої маси палива з балансу мас у вигляді

$$A^P = A^c (100 - W^P) / 100, \text{ або } A^P = A^c (1 - W^P). \quad (1.5)$$

Вміст баласту робочої маси палива

$$B^P = A^P + W^P. \quad (1.6)$$

Вміст будь-якого компонента робочої маси за відомим вмістом цього ж компонента в горючій масі визначається також з балансу маси у вигляді

$$X^P = X^r (100 - B^P) / 100, \text{ або } X^P = X^r (1 - B^P). \quad (1.7)$$

Склад горючих газів можна також характеризувати співвідношеннями (1.1)–(1.4). Проте зручніше (й прийнято) визначати склад газоподібного палива за об'ємним вмістом окремих його компонентів. Тобто

$$CH_4 + \sum C_m H_n + CO + CO_2 + N_2 + H_2 + H_2S = 100 \%,$$

або
$$CH_4 + \sum C_m H_n + CO + CO_2 + N_2 + H_2 + H_2S = 1. \quad (1.8)$$

Теплову цінність палива характеризує його теплотворна здатність (Q), яка являє собою кількість теплоти, що виділяється одиницею палива (кг або нм^3) при його повному згоранні (до утворення кінцевих продуктів окиснення).

У продуктах згорання палива завжди міститься водяна пара, що утворилася при горінні водню палива та випаровуванні вологи палива. Ця пара може залишати агрегат або пристрій, де спалюється паливо, в газоподібному стані або конденсуватися до рідкої фази, віддаючи при цьому приховану теплоту паротворення. Теплотворна здатність палива при конденсації водяної пари

називається **вищою теплотворною здатністю** і позначається Q_B^P . Проте в реальних пристроях, що використовують процес горіння палива, продукти згорання залишають пристрій при досить високій температурі і виносять пару, що не сконденсувалася. Теплотворна здатність палива, визначена без конденсації водяної пари, називається **нижчою теплотворною здатністю** і позначається Q_H^P .

Зазвичай теплотворна здатність палива визначається експериментально, шляхом спалювання певної маси палива в калориметричному пристрої, і наводиться в таблицях палива. Для наближених її розрахунків за складом робочої маси твердого і рідкого палива можна використовувати формулу Менделєєва

$$Q_H^P = 81C^P + 246H^P + 26(S^P - O^P) - 6W^P \text{ [ккал/кг]},$$

або
$$Q_H^P = 339C^P + 1030H^P + 109(S^P - O^P) - 25W^P \text{ [кДж/кг]}, \quad (1.9)$$

де компоненти робочої маси мають стояти у відсотках.

Для сухих природних і штучних газів з достатньою точністю можна визначити нижчу теплотворну здатність за співвідношенням

$$Q_H^c = 25,8H_2 + 30,2CO + 85,6CH_4 + 152,3C_2H_6 + 218C_3H_8 + \\ + 283C_4H_{10} + 348,9C_5H_{12} + 55,9H_2S \text{ [ккал/нм}^3\text{]},$$

$$Q_H^c = 108H_2 + 126CO + 359CH_4 + 637C_2H_6 + 913C_3H_8 + \\ + 1186C_4H_{10} + 1460C_5H_{12} + 234H_2S \text{ [кДж/нм}^3\text{]}, \quad (1.10)$$

де компоненти палива мають стояти в об'ємних відсотках.

Теплотворна здатність твердого палива коливається в досить широких межах, що пояснюється істотною відмінністю складу робочої маси палива. Природний газ має менші відмінності в складі, тому в середньому теплотворна здатність природного газу становить приблизно 35 МДж/нм³.

Склад штучного газу істотно залежить від способу його здобуття. Так в коксовому газі $H_2 \sim 55\%$, $CO \sim 10\%$, $CH_4 \sim 20\%$, а його теплотворна здатність приблизно 16 МДж/нм³. Відносно мала теплотворна здатність коксового (та інших штучних газоподібних палив) пояснюється високим вмістом баласту: CO_2 – в коксовому газі; CO_2 , N_2 – в генераторному і доменному. В генераторному газі

$H_2 \sim 15 \%$, $CO \sim 30 \%$, а його теплотворна здатність $\sim 5,5$ МДж/нм³. Доменний газ вміщує до 70 % азоту, $H_2 \sim 5 \%$, $CO \sim 25 \%$, а його теплотворна здатність ~ 4 МДж/нм³.

Контрольні запитання

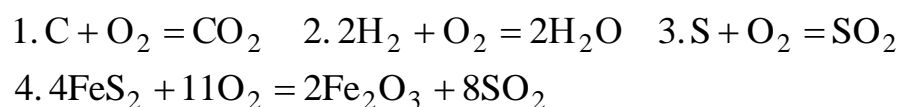
1. З яких елементів складається горюча маса твердого (рідкого) палива?
2. Що таке «суха» і «робоча» маси палива?
3. Як перерахувати «горючу» масу в «робочу»?
4. Дайте визначення теплотворної здатності палива.
5. Чим відрізняється «вища» теплотворна здатність від «нижчої»?
6. Природне і штучні рідкі палива, їх видобуток.
7. Штучне газоподібне паливо, його отримання, характеристики.

2. СТАТИКА ГОРІННЯ

У процесі горіння палива відбувається окиснення органічної маси палива киснем повітря і утворення продуктів згорання. Якщо не брати до уваги розвиток процесу в часі, тобто динаміку цього процесу, то для статичних розрахунків досить мати дані щодо складу палива і окиснювача (повітря). Тоді, вважаючи, що процес окиснення йде до утворення кінцевих продуктів реакції, можна записати рівняння хімічних реакцій і скласти матеріальний баланс процесу горіння. Останній дає можливість визначити кількість повітря, необхідну для повного спалювання одиниці палива, а також знайти склад продуктів згорання.

2.1. Матеріальний баланс процесу горіння

Повне окиснення горючих компонентів робочої маси твердого палива відбувається через реакції:



або в масових одиницях, враховуючи молекулярні маси компонентів:

1. $12 + 32 = 44$; 2. $4 + 32 = 36$; 3. $32 + 32 = 64$;
 4. $480 + 352 = 320 + 512$.

На одиницю маси горючого компонента кількість кисню і продуктів реакції виходить:

1. $1 + 8/3 = 11/3$; 2. $1 + 8 = 9$; 3. $1 + 1 = 2$;
 4. $1,875 + 1,375 = 1,25 + 2$.

Як бачимо з реакцій, на горіння органічної і колчеданної сірки потрібна різна кількість кисню. Але, в зв'язку з малим вмістом сірки в паливі, цією відмінністю нехтують і вважають горіння всієї сірки як органічної.

Якщо склад робочої маси твердого або рідкого палива заданий в масових частках за (1.4), очевидно, що в реакціях 1, 2 та 3 кількість кисню для спалювання одиниці маси палива можна визначити як

$$L_{O_2} = 8/3(C^P) + 8H^P + S^P. \quad (2.1)$$

За наявності в паливі кисню можна зробити припущення, що кисень палива пов'язаний з воднем палива за реакцією 2. Тоді кількість вільного водню палива, який вступає в реакцію з киснем повітря, відповідно зменшується. Отримаємо

$$L_{O_2} = 8/3(C^P) + 8(H^P - O^P / 8) + S^P = 8/3(C^P) + 8H^P + (S^P - O^P). \quad (2.2)$$

Враховуючи, що в повітрі масовий вміст кисню $m_{O_2} = 0,232$, маса повітря, яка необхідна для повного згорання одиниці палива, кг пов. /кг п.

$$L^0 = \frac{8/3(C^P) + 8H^P + (S^P - O^P)}{0,232}. \quad (2.3)$$

У практичних розрахунках статистики горіння палива визначають не масову, а об'ємну кількість повітря горіння. Це пов'язано з необхідністю розрахунків прохідних перерізів повітроводів. Об'єм повітря відносять до нормальних умов. Враховуючи густину повітря за нормальних умов ($\rho_0 = 1,293 \text{ кг/нм}^3$), теоретична об'ємна витрата повітря для повного спалювання одиниці твердого або рідкого палива складе, $\text{нм}^3/\text{кг п.}$

$$V^0 = L^0 / \rho_0 = 8,89C^P + 26,7H^P + 3,3(S^P - O^P). \quad (2.4)$$

Якщо склад палива заданий в масових відсотках, то об'єм повітря можна знайти як

$$V^0 = 0,0889C^P + 0,267H^P + 0,033(S^P - O^P) . \quad (2.4a)$$

При виведенні співвідношень (2.2)–(2.4) приймалося, що весь кисень повітря витрачається на окиснення горючих компонентів робочої маси палива. Проте у міру вигорання палива, кількість кисню зменшується, а кількість продуктів згорання, що утворилися, збільшується. Це ускладнює доступ кисню до горючих компонентів. Може статися, що на виході з пристрою для спалювання палива не всі горючі компоненти палива вступають у реакцію з киснем повітря. Тому для забезпечення повного згорання палива доводиться подавати в топковий пристрій декілька більшу кількість повітря.

Відношення дійсної кількості повітря, що подається для спалювання одиниці палива, до теоретично необхідної кількості називають **коефіцієнтом надлишку повітря**:

$$\alpha = V_{\text{п}} / V^0 . \quad (2.5)$$

Коефіцієнт надлишку повітря залежить від роду палива, способу його спалювання і таке інше. Для газоподібного палива зазвичай $\alpha = 1,05\text{--}1,1$; рідкого $\alpha = 1,1\text{--}1,3$; твердого $\alpha = 1,2\text{--}1,7$.

Поряд з розрахунком повітря горіння в процесі теплового розрахунку топкових пристроїв необхідно визначати і кількість продуктів згорання, що утворилися. За реакціями 1, 2 і 3 кількість продуктів реакції при згоранні одиниці палива, що утворюються, виходить:

– кількість CO_2 , що утворився, $m_{\text{CO}_2} = 11C^P/3$, кг CO_2 / кг п.;

– кількість H_2O з врахуванням вологи палива $m_{\text{H}_2\text{O}} = 9H^P + W^P$, кг H_2O / кг п.;

– кількість SO_2 $m_{\text{SO}_2} = 2S^P$, кг SO_2 / кг п.

Крім того, в продуктах згорання є азот, що внесений з повітрям горіння і міститься в паливі (вважається, що азот не реагує з киснем). Тоді кількість азоту в продуктах згорання (при $\alpha = 1$), кг N_2 / кг п.

$$m_{\text{N}_2}^0 = 0,768L^0 + N^P .$$

Вважається, що в атмосферному повітрі міститься приблизно 10 г. вологи

на 1 кг повітря. Тоді вміст водяної пари, кг H_2O /кг п.

$$m_{H_2O}^0 = 9H^P + W^P + 0,01L^0.$$

Загальна маса продуктів згорання при стехіометричному горінні міститиме: трьохатомні гази (CO_2 і SO_2), азот і водяну пару. Отримаємо

$$L_{п.з.}^0 = 11C^P/3 + 2S^P + 0,768L^0 + N^P + 9H^P + W^P + 0,01L^0. \quad (2.6)$$

Якщо паливо спалюється з надлишком повітря, то в продуктах згорання міститься надлишкове вологе повітря, що не бере участі в процесі горіння $\Delta m_{п.} = (\alpha - 1)L^0$, кг в./кг п. Отримаємо

$$L_{п.з.} = 11C^P/3 + 2S^P + 0,768L^0 + N^P + 9H^P + W^P + 0,01L^0 + \Delta m_{п.} \quad (2.7)$$

Аналізуючи (2.6) і (2.7), можна відзначити, що вміст трьохатомних газів (CO_2 і SO_2) в продуктах згорання не залежить від надлишку повітря, а визначається складом палива. Враховуючи, що вміст сірки в паливах, як правило, невеликий, можна об'єднати в єдиний комплекс CO_2 і SO_2 , і теплофізичні характеристики цього комплексу визначати за властивостями CO_2 . Тоді

$$m_{RO_2} = m_{CO_2} + m_{SO_2} = 11/3 (C^P + 0,545S^P). \quad (2.8)$$

Сухими газами називають продукти згорання без водної пари. Тоді

$$L_{с.г}^0 = 11/3 (C^P + 0,545S^P) + 0,768L^0 + N^P, \quad (2.9)$$

$$L_{с.г} = 11/3 (C^P + 0,545S^P) + 0,768L^0 + N^P + (\alpha - 1)L^0. \quad (2.10)$$

Як йшлося вище, в практиці розрахунку топкових пристроїв частіше визначається не масова, а об'ємна кількість повітря горіння, віднесена до нормальних умов. Окрім розрахунку повітроводів необхідно розраховувати і прохідні перерізи газоходів. Тому подамо вихід продуктів згорання в нормальних кубічних метрах. Враховуючи густину газів за нормальних умов $\rho_{CO_2}^0 = 1,963$, $\rho_{SO_2}^0 = 2,85$, $\rho_{N_2}^0 = 1,26$, $\rho_{H_2O}^0 = 0,804$ (умовно) та $\rho_{пов}^0 = 1,293$ кг/нм³, отримуємо:

– об'єм CO_2 в продуктах згорання $V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}^0} = \frac{11/3 C^P}{1,963} = 1,868 C^P$;

– об'єм SO_2 в продуктах згорання $V_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{\rho_{\text{SO}_2}^0} = \frac{2 S^P}{2,85} = 0,7 S^P$;

– теоретичний об'єм N_2 $V_{\text{N}_2}^0 = \frac{m_{\text{N}_2}}{\rho_{\text{N}_2}^0} = 0,79 V^0 + 0,8 N^P$;

– той же об'єм H_2O $V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^0} = 1,242(9H^P + W^P) + 0,0161 V^0$;

– об'єм надлишкового вологого повітря горіння $\Delta V_{\text{п}} = (\alpha - 1) V^0$.

Об'єм трьохатомних газів становить, $\text{нм}^3 / \text{кг п.}$

$$V_{\text{RO}_2} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} = 1,868(C^P + 0,375 S^P);$$

теоретичний об'єм сухих газів становить:

$$V_{\text{с.г}}^0 = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2} = 1,868(C^P + 0,375 S^P) + 0,79 V^0 + 0,8 N^P; \quad (2.11)$$

дійсний об'єм сухих газів:

$$V_{\text{с.г}} = 1,868(C^P + 0,375 S^P) + 0,79 V^0 + 0,8 N^P + (\alpha - 1) V^0. \quad (2.12)$$

Повний об'єм продуктів згорання при стехіометричному горінні буде:

$$V_{\text{п.з}}^0 = 1,868(C^P + 0,375 S^P) + 0,79 V^0 + 0,8 N^P + 1,242(9H^P + W^P) + 0,0161 V^0. \quad (2.13)$$

Позначивши $K^P = C^P + 0,375 S^P$, отримуємо при $\alpha > 1$

$$V_{\text{п.з}} = 1,868 K^P + 0,79 V^0 + 0,8 N^P + 1,242(9H^P + W^P) + 0,0161 V^0 + (\alpha - 1) V^0. \quad (2.14)$$

Слід ще раз зазначити, що в (2.11)-(2.14) склад палива прийнятий в масових частках. Щоб отримати ці ж співвідношення при заданні складу палива у відсотках за масою, треба коефіцієнти при K^P , N^P і в дужці $(9H^P + W^P)$ зменшити в 100 разів.

Склад газоподібного палива зазвичай задається в об'ємних відсотках. Реакції повного окиснення компонентів газоподібного палива можна записати у

вигляді:

1. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$
3. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{C}_m\text{H}_n + (m + n/4)\text{O}_2 = m\text{CO}_2 + (n/2)\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$

Тоді, враховуючи, що молярні і об'ємні частки газу в суміші рівні, отримаємо об'єм кисню, необхідний для повного спалювання одного нормального кубічного метру газу.

$$V_{\text{O}_2}^0 = 0,5(\text{H}_2 + \text{CO}) + 2\text{CH}_4 + \sum (m + n/4)\text{C}_m\text{H}_n + 1,5\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2. \quad (2.15)$$

В атмосферному повітрі кисню за об'ємом міститься 21%. Тоді необхідний об'єм повітря для стехіометричного горіння може бути знайдений як

$$V^0 = 4,76[0,5(\text{H}_2 + \text{CO}) + 2\text{CH}_4 + \sum (m + n/4)\text{C}_m\text{H}_n + 1,5\text{H}_2\text{S} - \text{O}_2]. \quad (2.16)$$

У виразах (2.15) та (2.16) склад палива прийнятий в об'ємних частках. При заданні складу палива у відсотках за об'ємом треба в (2.15) перед загальним вираженням поставити співмножник 0,01, а коефіцієнт в (2.16) зменшити в 100 разів.

За реакціями повного горіння компонентів газоподібного палива (1)–(5) легко визначається склад продуктів згорання палива, при заданні його складу в об'ємних частках:

– об'єм трьохатомних газів

$$V_{\text{RO}_2} = \text{CO} + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \sum m\text{C}_m\text{H}_n; \quad (2.17)$$

– теоретичний об'єм азоту $V_{\text{N}_2}^0 = 0,79V^0 + \text{N}_2$; (2.18)

– теоретичний об'єм водяної пари при вологовмісті газу d г вол./нм³ г.

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = [\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{CH}_4 + \sum n\text{C}_m\text{H}_n/2] + 0,0124d + 0,0161V^0. \quad (2.19)$$

Стехіометричний об'єм продуктів згорання:

$$V_{\text{п.з}}^0 = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + V_{\text{H}_2\text{O}}^0. \quad (2.20)$$

При спалюванні газу з $\alpha > 1$ до складу продуктів згорання додається надлишкове вологе повітря. Тоді, позначивши $\Delta V_{\text{п}} = (\alpha - 1)V^0$, отримуємо

$$V_{\text{п.з}} = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta V_{\text{п}}. \quad (2.21)$$

Об'єм сухих газів можна отримати з (2.20) і (2.21), якщо прибрати з цих виразів $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$, тобто вміст водяної пари.

Таким чином, отримані всі співвідношення, що дозволяють для заданого твердого, рідкого або газоподібного палива визначити кількість повітря, що подається на спалювання одиниці палива, і кількісний склад продуктів згорання.

2.2. Визначення коефіцієнта надлишку повітря за складом продуктів згорання

Коефіцієнт надлишку повітря є однією з важливіших експлуатаційних характеристик пристроїв, в яких реалізується процес згорання палива (парові котли, промислові печі і т.ін.). При збільшенні об'єму відхідних продуктів згорання збільшується і частка теплоти від згорання палива, яка втрачається з цими газами.

Використовуючи отримані вище рівняння матеріального балансу процесу горіння, можна визначити коефіцієнт надлишку повітря за вмістом (концентрацією) в продуктах згорання CO_2 , O_2 або N_2 .

Загальний принцип визначення коефіцієнта надлишку повітря полягає в тому, що при повному згоранні палива змінюється концентрація в сухих газах CO_2 , O_2 або N_2 при зміні коефіцієнту надлишку повітря. В газоаналізаторах досліджуються попередньо висушені продукти згорання. Це вносить деякі зміни в об'ємні частки продуктів згорання, що особливо істотно для палив, багатих водневими з'єднаннями (природні гази, рідке паливо).

Розглянемо визначення коефіцієнта надлишку повітря за концентрацією CO_2 в продуктах згорання. Якщо нехтувати вмістом сірки і азоту в паливі (що справедливо для більшості твердих палив), то теоретичний об'єм сухих газів (при стехіометричному горінні) можна подати у вигляді

$$V_{\text{с.г}}^0 = 1,868C^{\text{p}} + 0,79V^0, \quad (2.22)$$

а максимальна концентрація CO_2 в сухому газі становитиме

$$\text{CO}_2^{\max} = 1,868C^P / (1,868C^P + 0,79V^0). \quad (2.23)$$

Якщо в повітрі згорає чистий вуглець, то за стехіометрією реакції виходить, що на утворення одного моля CO_2 витрачається один моль кисню. Враховуючи об'ємний вміст кисню в повітрі (0,21), отримуємо, що у випадку згорання чистого вуглецю $\text{CO}_2^{\max} = 0,21$.

Природне паливо, крім вуглецю, вміщує ще і водень, на окиснення якого також витрачається кисень. Тому для такого палива при стехіометричному горінні концентрація CO_2 в продуктах згорання стає меншою, ніж для чистого вуглецю. Тоді, якщо ввести деякий коефіцієнт (паливний коефіцієнт Бунте), що враховує витрату кисню на горіння водню та залежить від складу палива, отримуємо

$$\text{CO}_2^{\max} = 0,21 / (1 + \beta). \quad (2.24)$$

Значення паливного коефіцієнта Бунте можна отримати з виразу

$$L_{\text{O}_2}^0 = 8/3(C^P) + 8(H^P - O^P / 8). \quad (2.25)$$

Очевидно, що на горіння одного моля водню треба втричі більше кількості кисню, ніж для згорання вуглецю. Тоді паливний коефіцієнт Бунте можна визначити як відношення кисню, що потрібен на горіння водню та на горіння вуглецю, тобто

$$\beta = (1 - 0,21)3(H^P - O^P / 8) / C^P = 2,37(H^P - O^P / 8) / C^P. \quad (2.26)$$

Таблиця 2.1 – Значення паливного коефіцієнта

Паливо	CO_2^{\max}	β	Паливо	CO_2^{\max}	β
Водень	0	∞	Антрацит	20,4	0,03
Метан	11,7	0,79	Торф	19,6	0,07
Мазут	16	0,33	Буре вугілля	19,4	0,08
Кам'яне вугілля	18,6	0,13	Оксид вуглецю	34,7	-0,315

Таким чином, якщо відомий склад палива, можна обчислити максимальну концентрацію CO_2 в продуктах згорання, використовуючи (2.24) і дані табл.2.1 або (2.26). Якщо відомий склад палива, то максимальну концентрацію CO_2 в продуктах згорання можна знайти як

$$\text{CO}_2^{\max} = V_{\text{CO}_2} / V_{\text{с.г}}^0. \quad (2.27)$$

При $\alpha > 1$ концентрація CO_2 в продуктах згорання зменшується через розбавлення останніх надлишковим повітрям. Якщо порівняти кількість CO_2 при $\alpha = 1$ і при $\alpha > 1$, отримуємо

$$\text{CO}_2^{\max} V_{\text{с.г}}^0 = \text{CO}_2 V_{\text{с.г}}. \quad (2.28)$$

Враховуючи, що
отримуємо
звідки

$$\begin{aligned} V_{\text{с.г}} &= V_{\text{с.г}}^0 + (\alpha - 1)V^0, \\ \text{CO}_2^{\max} V_{\text{с.г}}^0 &= \text{CO}_2 [V_{\text{с.г}}^0 + (\alpha - 1)V^0], \\ \alpha &= \frac{\text{CO}_2^{\max} V_{\text{с.г}}^0}{\text{CO}_2 V^0} + (1 - V_{\text{с.г}}^0 / V^0). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Для точного розрахунку коефіцієнта надлишку повітря за (2.29) треба за складом палива розрахувати V^0 , $V_{\text{с.г}}^0$ і CO_2^{\max} . Дійсна концентрація CO_2 в продуктах згорання визначається експериментальним шляхом, і за (2.29) знаходиться коефіцієнт надлишку повітря. Однак для більшості твердих палив з достатнім для практики ступенем точності можна прийняти, що

$$V_{\text{с.г}}^0 \approx V^0.$$

Тоді наближено коефіцієнт надлишку повітря за експериментально визначеним вмістом CO_2 в продуктах згорання може бути знайдено з

$$\alpha \approx \text{CO}_2^{\max} / \text{CO}_2. \quad (2.30)$$

Це співвідношення отримало назву «вуглекислотна формула» для визначення коефіцієнта надлишку повітря.

Контрольні запитання

1. Що таке «теоретично необхідна» кількість повітря горіння?
2. Що таке коефіцієнт надлишку повітря?
3. Запишіть реакції окиснення горючих компонентів твердого палива.
4. Визначте за цими реакціями кількість кисню для окиснення 1 кг палива.
5. Запишіть реакції окиснення компонентів газоподібного палива.

6. Визначте за цими реакціями кількість кисню для окиснення 1 нм³ газу.
7. Теоретичний склад продуктів згорання.
8. Дійсний склад продуктів згорання палива.
9. Принцип визначення коефіцієнта надлишку повітря з аналізу продуктів згорання.

2.3. Тепловий баланс процесу горіння

При горінні природного палива розвивається досить висока температура. Якщо вважати, що вся теплота, яка внесена до топкового простору при спалюванні палива, витрачається лише на нагрівання продуктів згорання, то подібний процес називають **адіабатним горінням**. Температура продуктів згорання при адіабатному горінні називається **адіабатною температурою**. Тепловий баланс адіабатного горіння палива може бути поданий у вигляді

$$I_T + I_{\Pi} + Q_H^p = I_{\text{п.с.}} = t_a (V_{\text{RO}_2} c'_{p\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 c'_{p\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2}^0 c'_{p\text{N}_2} + \Delta V_{\Pi} c'_{p\text{вл.п}}), \quad (2.31)$$

де $I_T = c_T t_T$ – фізична теплота, внесена з одиницею палива (підігрітого до t_T) або ентальпія палива; $I_{\Pi} = \alpha V^0 c'_{p\text{вл.п}} t_{\Pi}$ – фізична теплота, внесена з підігрітим до t_{Π} повітрям горіння або ентальпія повітря горіння; Q_H^p – теплотворна здатність палива.

З (2.31) можна визначити адіабатну температуру продуктів горіння у вигляді

$$t_a = \frac{I_T + I_{\Pi} + Q_H^p}{V_{\text{RO}_2} c'_{p\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 c'_{p\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2}^0 c'_{p\text{N}_2} + \Delta V_{\Pi} c'_{p\text{вл.п}}}. \quad (2.32)$$

Проте з (2.32) t_a можна визначити лише послідовними наближеннями, оскільки теплоємності продуктів згорання істотно залежать від невідомої температури.

Адіабатна температура продуктів стехіометричного горіння без підігрівання палива і повітря називається **жаровидатністю** палива. Ця величина характеризує придатність палива для високотемпературного процесу. З (2.32) отримуємо

$$t_{\text{ж}} = \frac{Q_{\text{H}}^{\text{p}}}{V_{\text{RO}_2} c'_{\text{pCO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 c'_{\text{pH}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2}^0 c'_{\text{pN}_2}}. \quad (2.33)$$

Найбільшу жаровидатність має СО ($t_{\text{ж}} = 2900 \text{ }^\circ\text{C}$), найнижчу – доменний газ ($t_{\text{ж}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Якщо в процесі горіння палива мають місце втрати теплоти (неповнота згорання палива, втрати через стінки топкової камери і так далі), то температура продуктів згорання, визначена з урахуванням втрат теплоти, називається **калориметричною** температурою. Тоді

$$t_{\text{к}} = \frac{I_{\text{T}} + I_{\text{В}} + Q_{\text{H}}^{\text{p}} - Q_{\text{ВТ}}}{V_{\text{RO}_2} c'_{\text{pCO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 c'_{\text{pH}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2}^0 c'_{\text{pN}_2} + \Delta V_{\text{п}} c'_{\text{пВЛ.п}}}. \quad (2.34)$$

При теплових розрахунках установок, де як теплоносії використовуються продукти згорання палива (зокрема – парогенераторів), часто доводиться виконувати варіантні розрахунки температури продуктів згорання заданого палива. Вживання видозміненої залежності (2.34) для розрахунку температури вимагає послідовних наближень через залежності теплоємності продуктів згорання від температури. Обійтися без послідовних наближень дозволяє заздалегідь побудована для заданого палива $I-t$ діаграма продуктів згорання. Позначимо

$$I_{\text{п.з}}^0 = (V_{\text{RO}_2} c'_{\text{pCO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 c'_{\text{pH}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2}^0 c'_{\text{pN}_2}) t. \quad (2.35)$$

Тоді, задаючи послідовно температуру (зазвичай з кроком $100 \text{ }^\circ\text{C}$), можна побудувати таблицю або $I-t$ діаграму продуктів згорання. Додатково будується залежність

$$I_{\text{п}}^0 = V_{\text{п}}^0 c'_{\text{пВЛ.п}} t. \quad (2.36)$$

Ентальпія продуктів згорання при заданому коефіцієнті надлишку повітря α і при температурі t знаходиться як

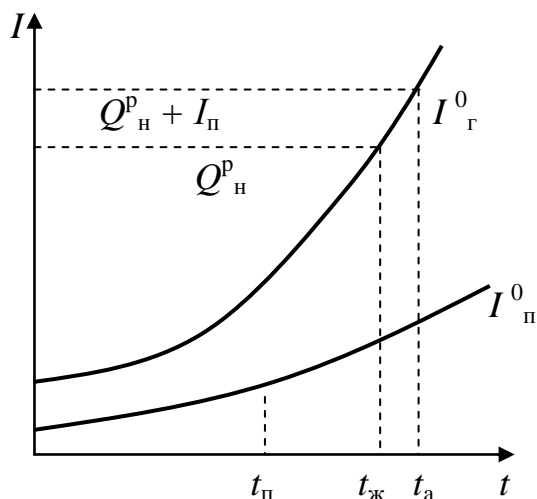
$$I_{\text{п.з}} = I_{\text{п.з}}^0 + (\alpha - 1) I_{\text{п}}^0. \quad (2.37)$$

Принцип використання $I-t$ діаграми видно з рис. 2.1. Крім того, при заздалегідь відомій зміні коефіцієнта надлишку повітря трактом продуктів

згорання можна побудувати серію кривих (2.37) при різних значеннях коефіцієнта надлишку повітря. Для точніших розрахунків використовують не $I-t$ діаграму, а $I-t$ таблицю продуктів згорання, побудовану з інтервалом $100\text{ }^\circ\text{C}$, в межах якого допускається лінійна інтерполяція.

Щоб знайти зміну температури продуктів згорання при відведенні від них деякої кількості теплоти Q при різних коефіцієнтах надлишку повітря до і після процесу відведення теплоти, треба використовувати тепловий баланс у вигляді

$$I_2 = I_1 - Q. \quad (2.38)$$



По заданій температурі t_1 і відповідному коефіцієнті надлишку повітря визначається I_1 , а з (2.38) знаходиться шукана ентальпія I_2 . За $I-t$ таблицею або діаграмою визначається шукана температура при заданому коефіцієнті надлишку повітря після відведення теплоти.

Рисунок 2.1 – $I-t$ діаграма продуктів згорання

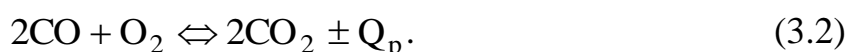
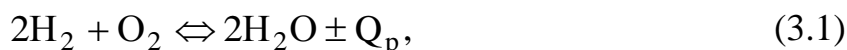
Контрольні запитання

1. Що називають «адіабатним горінням»?
2. Запишіть і поясніть тепловий баланс адіабатного горіння.
3. Що таке «адіабатна температура горіння»?
4. Що таке «жаровидатність»?
5. Дайте визначення «калориметричної» температури горіння.
6. Призначення і побудова $I - t$ діаграми продуктів згорання..
7. Наведіть приклад використання $I - t$ діаграми.

3. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

3.1. Принцип Ле Шательє-Брауна

Хімічні реакції в більшості випадків оборотні, тобто поряд з прямою реакцією (окиснення – в разі горіння) має місце і зворотна реакція розкладання (дисоціації) продуктів реакції. Тоді реакції окиснення треба записати у вигляді



Якщо компоненти реагуючих речовин контактують досить довгий час, то в суміші встановлюється динамічна рівновага. Залежно від зовнішніх умов (температура, тиск) рівновага може бути зрушена як в один, так і в інший бік. Спостереження над хімічними реакціями привели до встановлення принципу Ле Шательє-Брауна, згідно з яким **«при зміні зовнішніх умов рівновага хімічної реакції зміщується у бік протидії цим змінам»**.

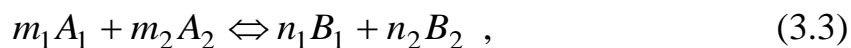
Для реакцій горіння (3.1) і (3.2) застосування цього принципу приводить до наступних результатів. Прямі реакції (3.1) і (3.2) відбуваються з виділенням теплоти (екзотермічні), отже, при підвищенні температури рівновага цих реакцій зрушується у бік дисоціації продуктів згорання і глибина реагування зменшується. В продуктах згорання підвищується вміст вихідних компонентів.

Тиск впливає на рівновагу в тому випадку, коли реакція проходить із зміною об'єму реагуючих компонентів (числа молів). Для тих же реакцій горіння (3.1) і (3.2) підвищення тиску (що супроводжується зменшенням об'єму) приводить також до збільшення в суміші вихідних компонентів, тобто до зменшення глибини реагування.

3.2. Закон діючих мас

Принцип Ле Шательє-Брауна лише встановлює напрям зсуву рівноваги хімічних реакцій, але не може кількісно визначити склад реагуючих компонентів. Термодинамічні методи дозволяють провести кількісні розрахунки рівноваги хімічних реакцій. У термодинаміці доводиться, що при прагненні системи до рівноваги при постійному тиску і температурі, ізобарно-ізотермічний потенціал системи $Z = I - TS$ наближається до мінімуму.

Тоді для реакції вигляду



де A, B – вихідні речовини і продукти реакції, n, m – стехіометричні коефіцієнти, умову мінімуму ізобарно-ізотермічного потенціалу дає вираз

$$\frac{P_{B_1}^{n_1} P_{B_2}^{n_2}}{P_{A_1}^{m_1} P_{A_2}^{m_2}} = e^{-\Delta Z/RT} = K_p. \quad (3.4)$$

Величина K_p називається константою рівноваги хімічної реакції за парціальним тиском і залежить лише від температури, а співвідношення (3.4) виражає закон діючих мас. Згідно з цим законом зв'язок між парціальним тиском (а отже, і масами) речовин, що беруть участь в реакції, визначається константою рівноваги даної реакції. Для реакцій (3.1) і (3.2) константи рівноваги запишуться у вигляді

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = K_{p1}, \quad \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}} = K_{p2}.$$

Для з'ясування залежності рівноваги хімічної реакції від тиску треба перейти від парціального тиску до концентрацій (молярних часток) реагуючих речовин. Якщо врахувати, що $C_{A_1} = P_{A_1}/P$, $C_{B_1} = P_{B_1}/P$ і т.ін., де P – повний тиск, то (3.4) можна записати у вигляді

$$\frac{C_{B_1}^{n_1} C_{B_2}^{n_2}}{C_{A_1}^{m_1} C_{A_2}^{m_2}} = K_c = K_p P^{(n_1+n_2-m_1-m_2)}, \quad (3.5)$$

де K_c – константа рівноваги за концентраціями. З (3.4) випливає, що K_c безрозмірна величина, а K_p – розмірна, якщо сума стехіометричних коефіцієнтів в показнику міри P відмінна від нуля. Якщо реакція йде без зміни числа молів, то константи рівноваги за парціальним тиском і концентраціями рівні.

Слід зазначити, що вживання термодинамічних методів передбачає поведінку реагентів як ідеальних газів. Проте якщо в реакції бере участь і тверда фаза, то



рівновага газових компонент реакції також може бути подана у вигляді

$$p_{O_2} / p_{CO_2} = K_p = K_c. \quad (3.7)$$

Контрольні запитання

1. Що таке оборотні хімічні реакції?
2. Сформулюйте принцип Ле Шательє-Брауна?
3. Сформулюйте закон діючих мас і запишіть вираз константи рівноваги за парціальним тиском для реакції: $2H_2 + O_2 \Leftrightarrow 2 H_2O$.
4. Запишіть для цієї ж реакції константу рівноваги за концентраціями. Як вона пов'язана з константою рівноваги за парціальними тисками?

3.3. Специфічні процеси спалювання природного газу

При горінні природного газу факел продуктів згорання, який утворюється, і сама зона горіння мають дуже низьку радіаційну здатність, що істотно погіршує променисте перенесення теплоти від факела до продуктів, що нагріваються. Для збільшення радіаційної здатності газового факела в нього вносять компоненти, що мають добру радіаційну здатність. Це може бути проведено різними методами. По-перше, спільно з природним газом спалюється деяка кількість мазуту, який при розкладанні в зоні високих температур виділяє вуглець у вигляді сажі, яка має добру радіаційну здатність. По-друге, це здійснюється спеціальним методом спалювання природного газу, при якому він спочатку розкладається (реформується), виділяючи при цьому також вуглець у вигляді сажі.

3.3.1. Реформація природного газу, при якій виділяється вуглець у вигляді сажі

Для здійснення подібного процесу спалювання природного газу необхідні такі умови:

- коефіцієнт надлишку повітря менш 1 ($\alpha = 0,4-0,6$);
- погане перемішування природного газу і первинного повітря;

– температура процесу не нижче 900 °С.

Кінцеві продукти згорання містять компоненти неповного горіння палива і повинні далі догорати, щоб уникнути втрат теплоти від хімічного недопалювання палива.

Друга умова процесу реформації дозволяє зробити висновок, що кількість палива, яка пропорційна коефіцієнту надлишку повітря, згорає повністю, а вуглеводи палива, що залишилися, розкладаються з виділенням вуглецю за реакцією



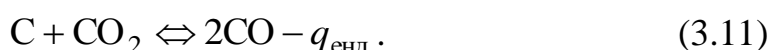
При температурі вище 800 °С всі високомолекулярні вуглеводи розкладаються повністю за (3.8). В той же час метан, що розкладається за реакцією



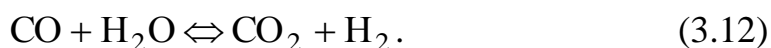
повністю не розкладається і може міститися в продуктах згорання. Тоді склад газоподібних продуктів реформації може бути визначений

$$V_{п.р} = V_{N_2} + V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{CO} + V_{H_2} + V_{CH_4}. \quad (3.10)$$

Поява CO у продуктах реакції пояснюється наявністю вільного вуглецю, що з'явився за реакціями (3.8) і (3.9) і, отже, наявністю відновної реакції



Загальний вміст CO, CO₂, H₂ і H₂O у продуктах реформації визначається рівновагою реакції



У рівнянні (3.10) міститься 5 невідомих. Об'єм азоту легко визначається як

$$V_{N_2} = 0,79\alpha V^0 + N_2. \quad (3.13)$$

Об'єм CO₂ без урахування реакції (3.11) знайдеться як

$$V'_{CO_2} = \alpha (CO + CH_4 + \sum mC_m H_n) + CO_2. \quad (3.14)$$

Об'єм водної пари

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha(2\text{CH}_4 + \sum nC_m\text{H}_n/2) + 0,0161\alpha V^0. \quad (3.15)$$

Позначимо кількість метану, що розкладається за (3.9), як Y , а кількість CO_2 , що відновився за (3.11), як X . Тоді кількість вільного водню, що створився за (3.8) і (3.9), буде

$$V_{\text{H}_2} = 2Y + (1 - \alpha)\sum nC_m\text{H}_n/2, \quad (3.16)$$

а кількість оксиду вуглецю, що утворився за (3.11),

$$V_{\text{CO}} = 2X. \quad (3.17)$$

Вільного метану в продуктах згорання залишиться

$$V_{\text{CH}_4} = (1 - \alpha)\text{CH}_4 - Y = A - Y \quad (3.18)$$

Константа рівноваги реакції (3.9) у припущенні, що $P = 1$, та записана для концентрацій, матиме вигляд

$$\frac{[2Y + (1 - \alpha)\sum nC_m\text{H}_n/2]^2}{A - Y} = K_{c1}, \quad (3.19)$$

звідки для відомої температури процесу t_p легко визначається Y .

Константа рівноваги за концентрацією для реакції (3.12) може бути подана

$$\frac{2X \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{(V'_{\text{CO}_2} - X)[2Y + (1 - \alpha)\sum nC_m\text{H}_n/2]} = K_{c2}, \quad (3.20)$$

звідки може бути визначений X і вміст CO і CO_2 в продуктах згорання при даній температурі. Після цього знаходиться загальний склад газоподібних продуктів згорання.

Кількість вуглецю, що утворився у вигляді сажі, можна знайти, $\text{кг/нм}^3 \text{ г}$

$$C_T = [Y - X + (1 - \alpha)\sum mC_m\text{H}_n] \cdot 12/22,4, \quad (3.21)$$

де 12 – молекулярна вага вуглецю; 22,4 – об'єм моля газу за нормальних умов.

Теплотворну здатність реформованого газу можна визначити, використовуючи (1.9) та (1.10), $\text{кДж/нм}^3 \text{ г}$

$$Q'_H = 33900C_T + 10800V_{H_2} + 12600V_{CO} + 35900V_{CH_4}. \quad (3.22)$$

Слід врахувати, що реакція (3.11) ендотермічна, тобто для її перебігу необхідно витратити теплоту, і для відновлення X [$m^3CO_2/nm^3Г$] витрачається кількість теплоти

$$Q_{енд} = q_{енд} X. \quad (3.23)$$

Температуру адіабатного горіння при реформації із сажоутворенням можна знайти з рівняння теплового балансу:

$$I_{II} + Q_H^c = t_p (V_{CO_2} c'_{pCO_2} + V_{H_2O} c'_{pH_2O} + V_{N_2} c'_{pN_2} + V_{CO} c'_{pCO} + V_{CH_4} c'_{pCH_4} + V_{H_2} c'_{pH_2}) + Q'_H + Q_{енд}. \quad (3.24)$$

Як зазначалося вище, газ, що утворився при реформації, має досить високу теплоту горіння і надалі допалюється, даючи факел продуктів згорання з доброю радіаційною здатністю. Теоретична витрата вторинного повітря для допалювання продуктів реформації визначається як

$$V_{вт.п}^0 = 8,89C_T + 4,76(2V_{CH_4} + 0,5V_{H_2} + 0,5V_{CO}). \quad (3.25)$$

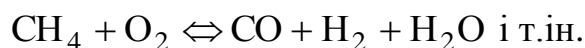
3.3.2. Реформація газоподібного палива без сажоутворення

Наявність в продуктах повного згорання палива CO_2 і H_2O , що є хорошими окиснювачами (особливо при високих температурах), приводить до окиснення металу, що нагрівається в полум'яних печах, опалювальних газом. Досвід експлуатації нагрівальних печей показав, що наявність в атмосфері печі відновників (CO , H_2) приводить до різкого зменшення окиснення металу, а при відносному вмісті $V_{CO}/V_{CO_2} \geq 3,5$ та $V_{H_2}/V_{H_2O} \geq 1,35$ окиснення практично не відбувається. Подібна атмосфера в печі називається **безокиснювальною**.

Реформація газоподібного палива без сажоутворення призначається для створення в робочому просторі полум'яних печей безокиснювальної атмосфери. Природно, конструкція печей при цьому ускладнюється, оскільки продукти згорання, що залишають робочий простір печі, містять горючі компоненти і вимагають подальшого допалювання. Умови реформації газоподібного палива без сажоутворення наступні:

- коефіцієнт надлишку повітря менше 1 ($\alpha = 0,4-0,6$);
- добре перемішування палива і повітря в спеціальних пальниках перед реформацією.

При цьому поряд з реакціями повного горіння мають місце і реакції неповного горіння, які потребують істотно меншої кількості кисню. Наприклад:



Крім того, добре перемішування газу і повітря дозволяє передбачити, щоб всі вуглеводи, які містяться в паливі, прореагували з киснем, і в продуктах згорання їх не залишилося. Тоді склад продуктів реформації можна подати у вигляді, $\text{м}^3/\text{м}^3 \text{Г}$

$$V_{\text{п.р}} = V_{\text{N}_2} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2}. \quad (3.26)$$

Припустимо, що склад палива в об'ємних долях має вигляд

$$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 = 1. \quad (3.27)$$

Позначимо невідомі у (3.26) $V_{\text{CO}_2} = X$; $V_{\text{H}_2\text{O}} = Y$; $V_{\text{CO}} = Z$; $V_{\text{H}_2} = U$.

Об'єм повітря горіння $V_{\text{п}} = \alpha \cdot 4,76 (2\text{CH}_4 + 3,5\text{C}_2\text{H}_6)$.

Об'єм азоту в продуктах реформації $V_{\text{N}_2} = 0,79V_{\text{в}} + \text{N}_2$.

Складемо баланс вуглецю у вихідних речовинах і продуктах згорання:

$$\text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 = X + Z. \quad (3.28)$$

Складемо баланс кисню у вихідних речовинах і продуктах згорання:

$$\text{CO}_2 + 0,21V_{\text{п}} + 0,5 \cdot 0,0161V_{\text{п}} = X + 0,5Y + 0,5Z. \quad (3.29)$$

Складемо баланс водню у вихідних речовинах і продуктах згорання:

$$2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_6 + 0,0161V_{\text{п}} = Y + U. \quad (3.30)$$

Наявність у продуктах згорання CO_2 , CO , H_2O і H_2 приводить до згаданої вище реакції (3.12).

Рівноважний вміст компонентів у продуктах згорання повинен визначатися константою рівноваги реакції (3.12):

$$\frac{X \cdot U}{Z \cdot Y} = K_{c2}. \quad (3.31)$$

Таким чином, отримана система з чотирьох рівнянь (3.28)–(3.31) з чотирма невідомими, розв'язання якої дозволяє знайти всі компоненти продуктів реформації.

Для визначення теплотворної здатності продуктів реформації скористаємося (1.10), кДж/м³ Г

$$Q'_H = 10800V_{H_2} + 12600V_{CO}. \quad (3.32)$$

Тоді тепловий баланс процесу реформації отримуємо у вигляді

$$I_{II} + Q'_H = t_p (V_{N_2} c'_{pN_2} + V_{CO_2} c'_{pCO_2} + V_{H_2O} c'_{pH_2O} + V_{CO} c'_{pCO} + V_{H_2} c'_{pH_2}) + Q'_H.$$

Кількість вторинного повітря для допалювання продуктів реформації

$$V_{вт.п}^0 = 4,76(0,5V_{H_2} + 0,5V_{CO}). \quad (3.33)$$

Контрольні запитання

1. *Умови процесу реформації газоподібного палива з сажоутворенням. Призначення процесу.*
2. *Допущення при розрахунку процесу реформації газоподібного палива та склад продуктів згорання.*
3. *Додаткові реакції, що визначають кількісний склад продуктів згорання за даних умов.*
4. *Принцип розрахунку кількісного складу продуктів згорання.*
5. *Реформація природного газу без сажоутворення. Призначення процесу.*
6. *Допущення при розрахунку цього процесу і склад продуктів згорання.*
7. *Принцип розрахунку кількісного складу продуктів згорання.*
8. *Тепловий баланс процесу реформації природного газу без сажоутворення.*

4. ДИНАМІКА ГОРІННЯ

4.1. Основні положення динаміки хімічних реакцій

Акти хімічного перетворення (хімічні реакції) відбуваються при зіткненні молекул реагентів, тобто при достатньому їх зближенні, коли починають виявлятися сили міжмолекулярної взаємодії. При цьому кінетична енергія молекул, що стикаються, переходить в потенційну енергію і може бути витрачена на руйнування первинних зв'язків у молекулах. Проте ці зв'язки можуть бути зруйновані лише тоді, коли кінетична енергія молекул, що стикаються, перевищує деяку межу, звану **енергією активації**. Тоді для реакції виду $A + B \Leftrightarrow C$, що потребує зіткнення двох молекул, можна записати

$$\frac{mU_n^2}{2} \geq E' \quad , \quad (4.1)$$

де $m = m_a m_b / (m_a + m_b)$ – приведена маса молекул.

Повне число зіткнень молекул А і В за одиницю часу в одиниці об'єму

$$Z = \bar{U} \sigma N_a N_b, \quad (4.2)$$

де $\bar{U} = \sqrt{8kT/(\pi m)}$ – середня теплова швидкість молекул; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана; σ – переріз зіткнення (для моделі твердих куль $\sigma = \pi (r_a + r_b)^2$); N_a, N_b – число молекул в одиниці об'єму (концентрація молекул).

Під швидкістю хімічної реакції розуміють число актів хімічного перетворення за одиницю часу в одиниці об'єму. Тоді із загального числа зіткнень молекул реагентів за (4.2) слід виділити лише ті, для яких виконується умова (4.1). Якщо вважати, що розподіл молекул за їх швидкістю підкоряється закону Максвелла, то число активних зіткнень, коли $\bar{U} \geq \sqrt{2E'/m}$, складе:

$$Z_a = \bar{U} \sigma N_a N_b e^{-E'/(kT)}. \quad (4.3)$$

Якщо віднести енергію активації не до однієї молекули, а до моля газу, то

$$Z_a = \bar{U} \sigma N_a N_b e^{-E/(RT)}, \quad (4.4)$$

де $R = N_A \cdot k = 6,0246 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 = 8314$ Дж/(кмоль·К) – універсальна газова стала.

Слід урахувати, що не всі зіткнення молекул, енергія яких перевищує енергію активації, приводять до хімічного перетворення. Молекули є складними комплексами, і необхідно, щоб при зіткненні молекули були належним чином зорієнтовані між собою. Введемо вірогідність того, що молекули при зіткненні мають належну просторову орієнтацію (імовірнісний чинник $P = 1-1 \cdot 10^{-7}$). Тоді

$$W = P Z_a = k_0 N_a N_b e^{-E/(RT)}. \quad (4.5)$$

Величина k_0 , яка пропорційна числу зіткнень і імовірнісному чиннику, називається **сталю швидкості реакції**. Під коефіцієнтом швидкості хімічної реакції розуміють величину

$$k = k_0 e^{-E/(RT)}. \quad (4.6)$$

Швидкість хімічної реакції можна визначити і як швидкість зміни концентрації речовини. Тоді, якщо C – концентрація, то

$$W = -\frac{dC}{d\tau} = k_0 C_a C_b e^{-E/(RT)}. \quad (4.7)$$

Рівняння (4.5) і (4.7) виражають закон Арреніуса, згідно з яким швидкість хімічної реакції залежить від температури за експоненціальним законом.

У рамках даної теорії величини E , k_0 визначаються експериментально, шляхом обробки дослідних даних.

Для реакцій горіння, наприклад $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \pm Q_p$, співвідношення (4.7) характеризує лише матеріальний баланс реакції. Насправді горіння водню проходить проміжними етапами, в яких беруть участь окремі атоми і радикали. Для таких реакцій енергія активації істотно менша, швидкість реакції більша. Проте і для складніших реакцій можна формально записати швидкість реакції за законом Арреніуса пропорційно концентраціям реагентів. Сталу швидкості реакції і показники міри при концентраціях можна підібрати так, щоб добре задовольнити експериментальні дані.

Сума показників міри при концентраціях називається порядком реакції, а постійна швидкості реакції має розмірність, залежну від порядку реакції. Для реакції 1-го порядку k_0 [с^{-1}], для 2-го – [$\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$].

Перебіг згаданої вище оборотної реакції горіння водню можна подати таким чином. Для здійснення прямої реакції необхідно здолати деякий

енергетичний бар'єр E_1 , після якого реакція проходить довільно до нового енергетичного рівня. В результаті прямої реакції виділяється енергія Q_p , яка дорівнює різниці енергій першого і другого енергетичного рівня. При проходженні зворотної реакції необхідно здолати більший енергетичний бар'єр E_2 , і при поверненні системи на перший рівень відбувається поглинання енергії Q_p .

Проведемо детальніший аналіз залежності швидкості хімічної реакції від температури. Скористаємося залежністю (4.6) і розглянемо властивості функції

$$f(T) = k/k_0 = e^{-E/(RT)}. \quad (4.8)$$

Очевидно, що при $T = 0$ $f(T) = 0$, а при $T \Rightarrow \infty$ $f(T) \Rightarrow 1$. На кривій $f(T)$ має місце точка перегину. Отримуємо

$$f' = \frac{E}{RT^2} e^{-E/(RT)}, \quad f'' = \left[-\frac{2E}{RT^3} + \frac{E^2}{R^2 T^4} \right] e^{-E/(RT)} = 0, \quad \text{і } T_{\pi} = E/(2R).$$

При $T < T_{\pi}$ швидкість реакції дуже швидко зростає із зростанням температури. Надалі швидкість реакції уповільнюється. Якщо врахувати, що енергія активації для різних реакцій лежить в межах $40 \leq E \leq 400$ [МДж/моль], то температура перегину лежить в межах $2400 \leq T_{\pi} \leq 24000$ К, тобто практично не досягається при горінні органічного природного палива. Тому вважатимемо, що швидкість реакції горіння досить швидко збільшується із зростанням температури.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення швидкості хімічної реакції.
2. Що таке «енергія активації»?
3. Як залежить швидкість хімічної реакції від температури?
Сформулюйте закон Арреніуса.

4.2. Динаміка горіння газових сумішей

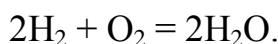
Хімічна реакція називається гомогенною, якщо реагуючі речовини знаходяться в однаковому фазовому стані. При гетерогенній реакції речовини

знаходяться в різних фазових станах. Якщо врахувати, що кисень, який бере участь у реакціях горіння, знаходиться в газоподібному стані, то спалювання газоподібного палива являє собою гомогенний процес. Аналіз динаміки горіння палива почнемо з простого випадку гомогенних реакцій.

4.2.1. Ланцюгові реакції горіння

Розрахункові значення швидкості реакції горіння газових сумішей, отримані методами формальної кінетики, виявляються істотно нижчими за реальні швидкості горіння. Як вже наголошувалося, реакції горіння найчастіше йдуть через проміжні стадії (прості реакції), в яких беруть участь окремі атоми і радикали, і, як наслідок, такі реакції мають низькі енергії активації. Це атоми Н, О, радикали ОН, НО₂, перекиси Н₂О₂ і так далі. Наявність подібних активних центрів підтверджується спектральним аналізом полум'я, за даними якого концентрація Н і ОН у факелі на багато порядків вища, ніж їх термодинамічно рівноважні значення. До того ж, концентрація Н у багато разів вища, ніж інших активних центрів. Механізм перебігу реакцій за участі активних центрів вивчається вже більше 40 років. Великий вклад в ці дослідження внесений академіком Семеновим.

Розглянемо механізм ланцюгових реакцій на прикладі горіння водню за реакцією



Можна записати такий набір згаданих проміжних реакцій:

- 1) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{OH}$ – зіткнення двох високоенергетичних молекул з утворенням активних центрів;
- 2) $\text{OH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ – продовження ланцюга з утворенням кінцевого продукту;
- 3) $\text{H} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{O}$,
- 4) $\text{O} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{H}$ – реакції галуження ланцюга, коли з 1-го центру утворюються 2;
- 5) $\text{H} + \text{стінка} \Rightarrow 0,5\text{H}_2$, $\text{O} + \text{стінка} \Rightarrow 0,5\text{O}_2$ і т.ін. – умовні реакції обриву ланцюга на стінках реакційної посудини;
- 6) $\text{OH} + \text{H} + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ – реакція обриву ланцюга в об'ємі при потрібному зіткненні з нейтральною молекулою.

За допомогою даного набору гіпотетичних реакцій пояснюються деякі особливості горіння водню. Після займання, коли реакції галуження ланцюга

переважають над реакціями обриву, швидкість горіння (утворення H_2O) визначається реакцією (2) з вельми великою постійною швидкості реакції ($k_2 = 7 \cdot 10^{12} \sqrt{T} e^{-42000/(RT)}$).

Реакція горіння оксиду вуглецю $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ проходить з вкрай низькою швидкістю. При додаванні до суміші водяної пари або водню швидкість реакції зростає на декілька порядків, оскільки радикал OH та інші активні центри мають малу енергію активації. Реакція продовження ланцюга з утворенням кінцевого продукту буде



При горінні натуральних і штучних газоподібних палив присутність водню (що утворюється при розкладанні вуглеводнів) і водяної пари забезпечує проходження горіння ланцюговим механізмом.

4.2.2. Ізотермічне ланцюгове займання

Під займанням розуміють перехід від повільної реакції окиснення до процесу з швидкістю реакції, що зростає в часі. Вихідні речовини після займання витрачаються за частки секунди.

Розглянемо просту схему ланцюгової реакції, коли в реакціях бере участь один активний центр (припустимо H , оскільки його концентрація при горінні палив найбільша). З приведених вище реакцій випливає, що їх швидкість має перший порядок за концентрацією активних центрів. Припустимо, що поточна концентрація активного центру n , а швидкість первинного зародження активного центру (за реакцією 1) W_0 . Константи швидкості реакцій розгалуження (реакції 3, 4) позначимо f , а обрив ланцюга (реакції 5, 6) – g . Швидкість утворення активних центрів можна подати у вигляді

$$dn/d\tau = W_0 + (f - g)n. \quad (4.10)$$

Реакція продовження ланцюга з утворенням кінцевого продукту не змінює концентрації активних центрів і не враховується в (4.10). Інтегруючи (4.10) за умови $n = 0$ при $\tau = 0$, отримуємо

$$n = W_0 (e^{\varphi\tau} - 1) / \varphi, \quad (4.11)$$

де $\varphi = f - g$. Швидкість утворення кінцевого продукту за реакцією 2

пропорційна концентрації активного центру у вигляді $W = k \cdot n$. Тоді

$$W = W_0 (e^{\varphi\tau} - 1) \cdot k / \varphi. \quad (4.12)$$

Якщо $\varphi < 0$, тобто швидкість галуження ланцюга менше швидкості обриву, то концентрація активного центру і швидкість реакції 2 з часом наближаються до стаціонарних значень $\tau \rightarrow \infty$, $n \rightarrow -W_0 / \varphi$, $W \rightarrow -kW_0 / \varphi$. У зв'язку з тим, що швидкість зародження первинних центрів W_0 дуже мала, то і швидкість утворення кінцевого продукту також мала, тому відбувається процес окиснення без займання.

При $\varphi > 0$ концентрація активних центрів і, відповідно, швидкість реакції утворення кінцевого продукту безперервно зростає в часі, тобто відбувається горіння суміші. Очевидно, що умова $\varphi = 0$ є кордоном переходу від окиснення до горіння суміші і являє собою умову ланцюгового займання.

Контрольні запитання

1. Суть поняття «активні центри» і ланцюговий механізм горіння газової суміші.
2. Набір гіпотетичних реакцій ланцюгового механізму горіння водню.
3. Умова ізотермічного займання.

4.2.3. Адіабатне теплове самозаймання

Ізотермічне займання має лише теоретичне значення і дозволяє з'ясувати механізм процесу горіння. Наявність тепловиділення й, відповідно, розігрівання суміші вносить істотні зміни до процесу реагування. Розглянемо вплив тепловиділення на перебіг реакції горіння. Основними величинами, що характеризують процес, уважатимемо температуру T і концентрацію C , що змінюються в часі.

Припустимо, що камера згорання має об'єм V і заповнена гомогенною горючою сумішшю з параметрами T_0 , C_0 , тепловий ефект реакції Q_p . Уважатимемо початкову температуру суміші досить високою, та, як наслідок, вважаємо що реакція горіння підкоряється закону Арреніуса. Експериментальні дослідження процесу горіння показали, що з достатньою для практики точністю можна вважати швидкість гомогенної реакції пропорційною концентрації лише палива. Тоді швидкість реакції

$$W = -dC/d\tau = k_0 C e^{-E/(RT)}. \quad (4.13)$$

У разі адіабатного горіння теплота, виділена в процесі реакції, йде лише на нагрівання продуктів згорання. Тоді тепловий баланс процесу можна подати як

$$dQ = Q_p W V d\tau = c_p V dT, \quad (4.14)$$

де c , ρ – теплоємність і густина суміші реагентів. Уважаючи, що ці характеристики не залежать від температури і складу суміші, проінтегруємо (4.14) з урахуванням (4.13) від початкових умов T_0 , C_0 до поточних значень. Отримаємо

$$Q_p (C_0 - C)/(c_p) = T - T_0. \quad (4.15)$$

При $\tau \rightarrow \infty$ концентрація палива $C \rightarrow 0$, а температура дорівнює температурі адіабатного горіння. Тобто

$$T_a = T_0 + Q_p C_0/(c_p). \quad (4.16)$$

Тоді, позначивши $\theta = T/T_a$, $\sigma = C/C_0$, отримуємо із (4.15) з урахуванням (4.16)

$$\sigma = (1 - \theta)/(1 - \theta_0), \quad (4.17)$$

тобто подібність поля концентрації і температури в часі.

Із (4.14) з урахуванням (4.13) отримаємо рівняння теплового балансу у вигляді

$$Q_p k_0 C e^{-E/(RT)} = c_p dT/d\tau, \quad (4.18)$$

або

$$dT/d\tau = k_0 C Q_p e^{-E/(RT)} / (c_p). \quad (4.19)$$

Враховуючи, що для реакції першого порядку розмірність константи швидкості [с^{-1}], приведемо (4.19) до безрозмірного вигляду. Приймавши $\xi = k_0 \tau$ і врахувавши прийняті вище позначення θ і σ , отримаємо

$$d\theta/d\xi = (1 - \theta_0) \sigma e^{-\text{Arr}/\theta}, \quad (4.20)$$

де $\text{Arr} = E/(RT_a)$ – критерій Арреніуса. Враховуючи (4.17), з (4.20) випливає

$$d\theta/d\xi = (1 - \theta) e^{-Arr/\theta} \quad \text{або} \quad d\xi = \frac{e^{Arr/\theta}}{1 - \theta} d\theta. \quad (4.21)$$

Точне розв'язання (4.21) неможливе, тому розв'язання подібних рівнянь проводять на ЕОМ.

Наведений вище критерій Арреніуса є мірою реакційної здатності суміші. Чим вище енергія активації і нижче адіабатна температура, тим вище критерій Арреніуса і тим важче проходять реакції горіння.

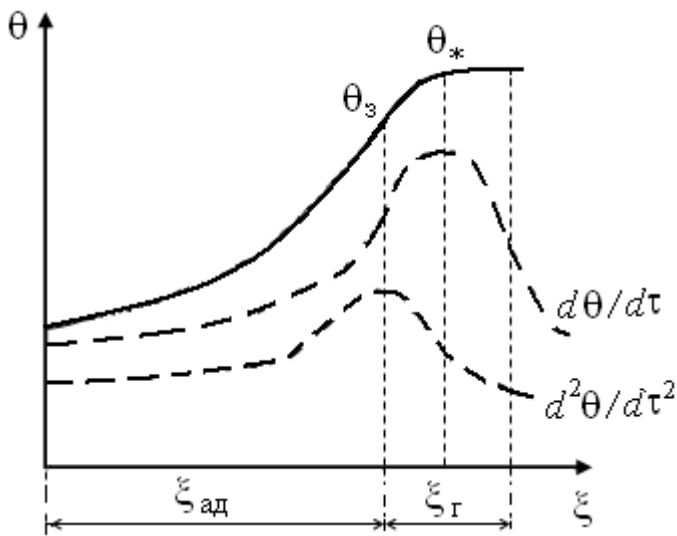


Рисунок 4.1 – Графік розв'язання (4.22) і його похідні

Графічне зображення розв'язання рівняння (4.21) наведено на рис. 4.1. З розв'язання видно, що адіабатна реакція з деякого моменту часу стає помітною, тобто суміш запалала. Тривалість прихованого перебігу процесу від змішення компонентів до появи зовнішніх ознак реакції називають **періодом індукції**. Передбачається, що це час до першого максимуму другої похідної. Температура, яка відповідає цій точці, називається

температурою займання.

З числового розв'язання (4.21) випливає, що період індукції може бути визначений в безрозмірному вигляді як

$$\xi_{ад} = 0,0125 \exp(Arr/\theta_0), \quad (4.22)$$

а температура займання отримується у вигляді

$$\theta_3 = 0,6 \exp(0,04 Arr). \quad (4.23)$$

Наведені співвідношення правдиві при $0,5 \leq Arr \leq 10$. Із (4.23) випливає, що температура займання не залежить від початкової температури суміші.

Максимум тепловиділення відповідає максимуму першої похідної, тобто $\theta' = 0$. Температуру в цій точці можна знайти з умови $\theta'' = 0$, а, використовуючи (4.21), отримаємо

$$\theta_* = 0,5Arr(\sqrt{1 + 4/Arr} - 1). \quad (4.24)$$

З отриманого виразу виходить, що температура максимуму тепловиділення також не залежить від початкової температури.

Якщо прийняти за час горіння період різкого зростання температури між екстремумами другої похідної, то з розв'язання (4.21) отримаємо вираз

$$\Delta\xi_{\Gamma} = \frac{1 - \theta_0}{1 - \theta_*} \exp(Arr/\theta_*). \quad (4.25)$$

Порівняння (4.23) та (4.25) показує, що час горіння становить дуже малу частку від часу індукції, тобто весь процес адіабатного самозаймання визначається в основному часом індукції.

Контрольні запитання

1. *Запишіть рівняння теплового балансу при адіабатному самозайманні.*
2. *Запишіть рівняння матеріального балансу за цієї ж умови.*
3. *Критерій Арреніуса, його вплив на процес займання.*
4. *Що таке «період індукції», від чого він залежить?*
5. *Співвідношення між часом індукції і часом горіння.*

4.2.4. Займання за наявності тепловідводу

Якщо реакційний посуд, в якому відбувається горіння палива, бере участь у теплообміні з довкіллям, процес займання різко змінюється. В умовах адіабатного горіння палива поля концентрації і температури подібні, а за наявності тепловідводу необхідно враховувати реальний розподіл температури і концентрації реагентів за перерізом посудини. При постійній температурі стінки посудини ($T_{\text{ст}} = \text{const}$) поблизу стінки швидкість реакції менша через малу температуру. В центрі посудини температура вища й, відповідно, вища швидкість реакції, що приводить до зменшення концентрації реагентів у центрі посудини. Наявність градієнта концентрації за перерізом посудини приводить до виникнення дифузійного потоку маси. Тому задача займання за наявності тепловідводу вимагає розв'язання системи диференціальних рівнянь теплопровідності і дифузії з урахуванням виділення теплоти і витрати маси реагентів. Граничні умови повинні враховувати відведення теплоти до стінки посудини і непроникисті стінок для реагентів. Повне аналітичне розв'язання

такої задачі натрапляє на непереборні труднощі. Тому існують два підходи до спрощеного рішення даної задачі. Перший, що належить Франк-Каменецькому, розглядає квазістаціонарний розподіл температури і концентрації реагентів, і за умови існування однозначного розв'язання визначаються умови займання і горіння суміші. Другий підхід, що належить Семенову, розглядає нестационарну задачу перенесення теплоти при усередненій за перерізом температурі і концентрації реагентів. Розглянемо другий підхід до даної задачі.

Є посудина об'ємом V , з поверхнею F , заповнена гомогенною горючою сумішшю з початковими параметрами T_0, C_0 .

Передбачимо, що конвективне перенесення теплоти всередині посудини велике, тому концентрація і температура вирівняні за перерізом посудини до середніх значень. Уважатимемо, що інтенсивність перенесення теплоти від реагуючої суміші до стінки посудини постійна. Тоді тепловий баланс такого процесу можна подати у вигляді

$$c_p V dT = Q_p k_0 C e^{-E/(RT)} d\tau - \alpha F (T - T_{ст}) d\tau, \quad (4.26)$$

тобто теплота, що витрачається на зміну внутрішній енергії реагентів, дорівнює різниці теплоти, яка виділена в результаті реакції, і теплоти, яка відведена до стінок посудини. Рівняння матеріального балансу матиме вигляд

$$dC = -k_0 C e^{-E/(RT)} d\tau. \quad (4.27)$$

Розділивши рівняння (4.26) на $V c_p k_0 d\tau$ і враховуючи прийняті вище позначення, отримаємо

$$d\theta/d\xi = (1 - \theta_0) \sigma e^{-A\pi/\theta} - \mu(\theta - \theta_{ст}), \quad (4.28)$$

де $\mu = \alpha F / (V c_p k_0)$ – безрозмірний критерій тепловідводу. Рівняння (4.27) в безрозмірному вигляді буде таким:

$$d\sigma/d\xi = -\sigma e^{-A\pi/\theta}. \quad (4.29)$$

Враховуючи прийняте вище допущення про усереднювання за об'ємом концентрації і температури, без особливої помилки можна вважати, що

$$(1 - \theta_0) \sigma = 1 - \theta. \quad (4.30)$$

Тоді (4.28) можна інтерпретувати як

$$d\theta/d\xi = (1 - \theta) e^{-A\pi/\theta} - \mu(\theta - \theta_{ст}) = q_1 - q_2, \quad (4.31)$$

тобто теплота, що акумульована сумішшю (у безрозмірному вигляді), дорівнює різниці тепловиділення в результаті реакції і тепловідводу до стінок посудини.

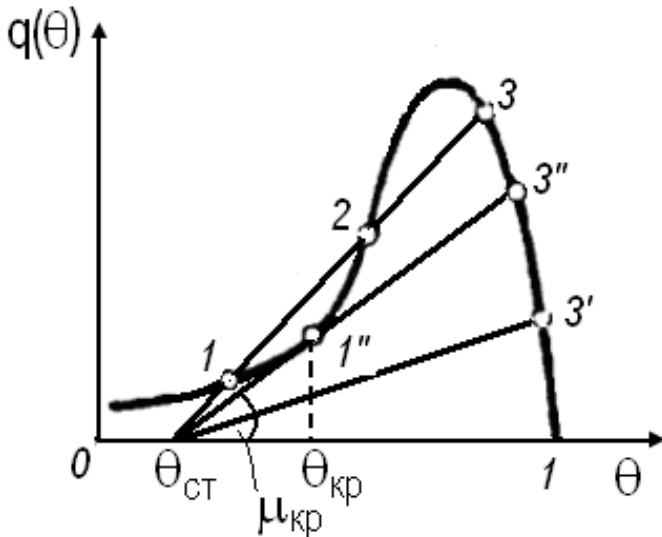


Рисунок 4.2 – Схема розв'язання рівняння (4.32)

Розглянемо поведінку двох функцій $q_1(\theta)$, $q_2(\theta)$ (рис.4.2). Перша з них спочатку зростає дуже повільно, оскільки при малих θ експонента дуже мала. Це означає, що реакція йде дуже повільно, тобто має місце процес окиснення реагентів без горіння. Проте при підвищенні температури швидкість реакції швидко збільшується за законом

Арреніуса.

Після досягнення максимуму тепловиділення кількість реагентів швидко зменшується через вигорання суміші, а температура дорівнює адіабатній температурі.

Функція $q_2(\theta)$ при $\mu = \text{const}$ являє собою прями лінії з кутом нахилу до осі θ , пропорційним тепловідводу.

Припустимо, що при певному значенні μ_1 пряма тепловідводу пересікає $q_1(\theta)$ в трьох точках (1, 2, 3). Стійкою є точка 1. Вище за неї (між 1 і 2) тепловідвід перевищує тепловиділення і, отже, самостійно система не може перейти в точку 2, де система нестійка. Щонайменше відхилення від точки 2 переводить систему або в точку 3, при високому тепловиділенні і горінні, або в точку 1, де відбувається повільна реакція окиснення з малим тепловиділенням. Таким чином, єдиним стійким положенням системи є точка 1.

При зменшенні тепловідводу до $\mu_2 < \mu_1$ функції тепловиділення і тепловідводу перетинаються в точці 3'. Ця точка характеризує єдине стійке положення системи, коли тепловиділення і тепловідвід рівні, і відповідає максимальній температурі процесу, що мало відрізняється від адіабатної температури. Після досягнення цієї точки швидкість тепловиділення падає

(відбувається догорання суміші) і суміш остигає до $\theta_{ст}$.

Граничною між першим і другим випадком є умова торкання кривою тепловиділення і тепловідводу в точці 1". Відхилення ліворуч від точки приводить до перевищення тепловиділення над тепловідводом і повертає систему в ту ж точку. Відхилення вправо приводить до займання системи і горіння в точці 3", яка характеризує максимальну температуру процесу. Таким чином, торкання функцій тепловиділення і тепловідводу можна прийняти за умову займання, а кут нахилу $q_2(\theta)$ при цьому визначити як $\mu_{кр}$. Якщо нехтувати вигоранням суміші до займання, то можна сформулювати математичні умови займання

$$q_1 = q_2, \quad (1 - \theta_0) e^{-Arr/\theta_{кр}} = \mu_{кр} (\theta_{кр} - \theta_{ст}),$$

$$\frac{dq_1}{d\theta} = \frac{dq_2}{d\theta}, \quad \frac{Arr(1 - \theta_0) e^{-Arr/\theta_{кр}}}{\theta_{кр}^2} = \mu_{кр}. \quad (4.32)$$

З розв'язку системи (4.32) отримуємо

$$\theta_{кр} = 0,5Arr (1 - \sqrt{1 - 4\theta_{ст}/Arr}) \approx \theta_{ст} + \theta_{ст}^2 / Arr, \quad (4.33)$$

де враховано, що $4\theta_{ст}/Arr \ll 1$ і корінь квадратний розкладається в ряд з урахуванням 3-х членів ряду. Якщо підставити (4.33) в (4.32), можна визначити $\mu_{кр}$ і попереднє відносне розігрівання суміші перед займанням:

$$(\theta_{кр} - \theta_{ст})/\theta_{ст} = \theta_{ст}/Arr. \quad (4.34)$$

Проте дослідження системи (4.32) на ЕОМ з урахуванням вигорання палива за період індукції показало, що значення критичного тепловідводу з урахуванням вигорання палива виходить істотно нижчим, ніж без урахування вигорання. Тому умовою самозаймання за наявності тепловідводу до стінок посудини можна прийняти

$$\mu \leq \mu_{кр}, \quad (4.35)$$

де критичне значення тепловідводу визначається як

$$\mu_{кр} = 10 \cdot \exp(-0,9Arr / \theta_0). \quad (4.36)$$

Тривалість періоду індукції при $\mu / \mu_{кр} \geq 0,12$ становить

$$\xi_{ад} / \xi_T = 1,08 - 0,68 \mu / \mu_{кр} , \quad (4.37)$$

де $\xi_{ад}$ визначається за (4.22).

Максимальна температура процесу горіння також залежить від тепловідводу і може бути визначена (при $0 \leq \mu / \mu_{кр} \leq 0,9$) з співвідношення

$$\theta_{max} = 1 - 0,45 \frac{\theta_0}{Arr} \left(\frac{\mu}{\mu_{кр}} \right)^{1,2} . \quad (4.38)$$

Отримані співвідношення дозволяють розрахувати основні параметри горіння газових сумішей.

Контрольні запитання

1. Запишіть рівняння теплового балансу при займанні гомогенної суміші в об'ємі з врахуванням тепловідводу до стінок.
2. Надайте спрощену графічну інтерпретацію розв'язання цього рівняння.
3. Сформулюйте умову займання гомогенної суміші при тепловідводі до стінок.

4.2.5. Поширення полум'я в газових сумішах

До цих пір розглядалося горіння нерухомої суміші, що заповнює деякий об'єм. У практиці найчастіше горіння має місце в рухомому через камеру згорання середовищі. Тому введемо деякі нові поняття.

Розглянемо трубку, заповнену гомогенною горючою сумішшю. Передбачимо, що з одного кінця трубки суміш запалала. Зона горіння (зона полум'я) являє собою тонкий шар, що відокремлює вихідну суміш від продуктів згорання (через малий часу горіння, див. (4.25)). У наслідок різниці температури між зоною горіння і вихідною сумішшю виникає тепловий потік від зони горіння до вихідної суміші, який нагріває її, і суміш запалюється. Фронт полум'я починає переміщатися у бік вихідної суміші.

Швидкістю поширення фронту полум'я (U_{ϕ}) називають видиму швидкість руху фронту полум'я відносно вихідної суміші.

Нормальною швидкістю поширення полум'я (U_n) називають швидкість руху фронту полум'я відносно вихідної суміші, направлену по нормалі до поверхні фронту полум'я в даній точці.

Для плоского фронту полум'я $U_\phi = U_n$.

При русі фронту полум'я по трубці через нерівномірність швидкості потоку по перерізу і тепловідводу до стінки трубки конфігурація фронту полум'я скривлюється і

$$U_\phi \cdot \pi R^2 = U_n F, \quad U_\phi = U_n F / \pi R^2, \quad (4.39)$$

де F – поверхня фронту полум'я.

Для дослідження закономірностей нормального поширення фронту полум'я розглянемо плоский фронт полум'я в трубці перерізом F , периметром u , заповнену однорідною горючою сумішшю. Прийmemo, що вихідна суміш рухається назустріч фронту із швидкістю U_n . Тоді фронт полум'я залишається нерухомим.

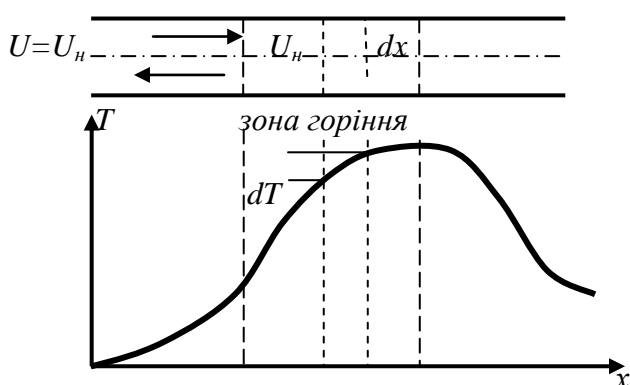


Рисунок 4.3 – До рівняння теплового балансу горіння в потоці

Виберемо (рис. 4.3) в зоні горіння елементарний об'єм dV завдовжки по осі x рівний dx і складемо тепловий і матеріальний баланси цього об'єму. В елементі виділяється теплота хімічної реакції

$$dQ_1 = Q_p k_0 C e^{-E/RT} dV, \quad (4.40)$$

у припущенні першого порядку реакції, і підводиться теплота теплопровідністю від більш гарячих шарів

$$dQ_2 = \lambda F \frac{d^2 T}{dx^2} dx. \quad (4.41)$$

З елемента теплота виноситься потоком газу і теплообміном із стінкою

$$dQ_3 = U_n F \rho c_p dT, \quad (4.42)$$

$$dQ_4 = \alpha u (T - T_{ст}) dx. \quad (4.43)$$

Підсумовуючи (4.40)–(4.43), отримуємо

$$Q_p k_0 C e^{-E/(RT)} dV + \lambda F \frac{d^2 T}{dx^2} dx - U_H F \rho c_p dT - \alpha u (T - T_{ст}) dx = 0. \quad (4.44)$$

Матеріальний баланс складається з внесення маси до елемента за рахунок дифузії

$$dM_1 = D \frac{d^2 C}{dx^2} dx, \quad (4.45)$$

винесення речовини з об'єму потоком газу

$$dM_2 = U_H dC, \quad (4.46)$$

витрати речовини за рахунок реакції горіння

$$dM_3 = k_0 C e^{-E/(RT)} dx. \quad (4.47)$$

Підсумовуючи, отримаємо

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} dx - U_H dC - k_0 C e^{-E/(RT)} dx = 0 \quad (4.48)$$

з крайовими умовами:

$$x \rightarrow -\infty \quad T = T_0, \quad C = C_0, \quad dT/dx = dC/dx = 0, \quad (4.49)$$

$$x \rightarrow +\infty \quad T = T_{ст}, \quad C = 0, \quad dT/dx = dC/dx = 0. \quad (4.50)$$

Для приведення рівнянь (4.44) і (4.48) до безрозмірного вигляду використовуємо введені раніше θ і σ і позначимо нові комплекси як

$$\tau = \frac{x k_0}{U_H}, \quad \mu = \frac{\alpha u}{F \rho c_p k_0}, \quad \text{Pe} = \frac{U_H^2 c_p \rho}{k_0 \lambda}, \quad \text{Pe}_D = \frac{U_H^2}{k_0 D}. \quad (4.51)$$

Отримуємо систему рівнянь

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{d^2 \theta}{d\tau^2} - (1 - \theta_0) \sigma e^{-A\pi/\theta} - \mu(\theta - \theta_{ст}), \quad (4.52)$$

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \frac{1}{Pe_D} \frac{d^2\sigma}{d\tau^2} - \sigma e^{-Arr/\theta} \quad (4.53)$$

з граничними умовами:

$$\tau \rightarrow -\infty, \quad \theta = \theta_0, \quad \sigma = 1, \quad d\theta/d\tau = d\sigma/d\tau = 0, \quad (4.54)$$

$$\tau \rightarrow +\infty, \quad \theta = \theta_{ст}, \quad \sigma = 0, \quad d\theta/d\tau = d\sigma/d\tau = 0. \quad (4.55)$$

Система рівнянь (4.52)–(4.53) не піддається точному розв'язанню. Проте розв'язання цих рівнянь має велике значення не лише для теорії горіння, але також для практики розрахунку пальників та паливних пристроїв. Тому розглянемо спочатку розв'язання цієї системи за відсутності теплообміну. Тоді, за Зельдовичем, область інтегрування розбивається на три зони: зона підігрівання (до τ_1), де можна нехтувати вигоранням палива; зона горіння (від τ_1 до τ_2) і зона догорання. В зоні підігріву реакції горіння відсутні, і рівняння (4.52) спрощується до

$$d^2\theta/d\tau^2 = Pe(d\theta/d\tau) \quad (4.56)$$

й після інтегрування

$$d\theta/d\tau = Pe(\theta_3 - \theta_0). \quad (4.57)$$

У другій зоні рівняння вимагає спрощень. Час підігрівання суміші має бути достатньо малим (при швидкості фронту 30 см/с це становить приблизно $4 \cdot 10^{-3}$ с), тому температура запалювання $\theta_3 \rightarrow 1$ (точніше $\theta_3 = 1 - 1/Arr$).

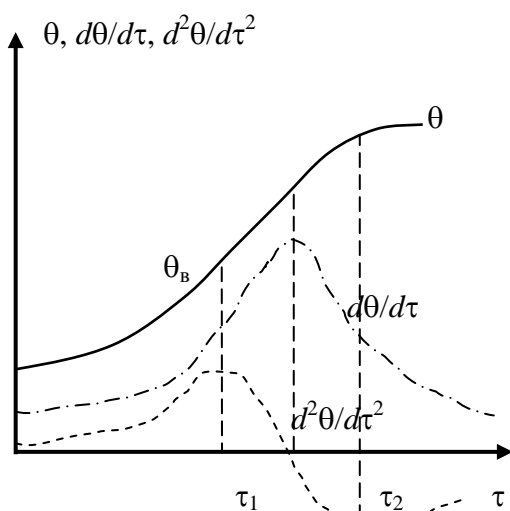


Рисунок 4.4 – До розв'язання рівняння (4.52)

З останнього випливає, що горіння відбувається при температурі, близької до адіабатної, коли концентрації реагентів невеликі. Тоді можна нехтувати витратою теплоти на нагрівання суміші. Отримаємо

$$d^2\theta/d\tau^2 = Pe(1 - \theta)e^{Arr/\theta}. \quad (4.58)$$

Розв'язання цього рівняння дає

$$d\theta/d\tau = \sqrt{2Pe \int_{\theta_B}^1 f(\theta)d\theta}. \quad (4.59)$$

Дослідження академіка Колмогорова показали, що система рівнянь (4.52)–(4.53) має розв’язок, що задовольняє граничним умовам лише при певному значенні критерію Pe . Тому з умови рівності похідних для першої і другої зон можна визначити шуканий критерій Pe . Отримаємо

$$Pe = 2 \int_{\theta_0}^1 f(\theta) d\theta / (1 - \theta_0)^2 \quad (4.60)$$

або в розмірному вигляді для реакції першого порядку

$$U_H = \frac{RT_a}{E} \sqrt{\frac{2\lambda k_0 (T_a - T_0)}{Q_p C_0}} e^{-A_{gr}}. \quad (4.61)$$

Проте отримане співвідношення приблизне через специфічну поведінку похідних функції θ . Суцільною лінією (рис. 4.5) показаний точний числовий розв’язок, з якого видно, що кут нахилу похідної відповідає нормальній швидкості поширення полум’я. Наближений розв’язок демонструє, що похідна в першій зоні постійна і максимальна.

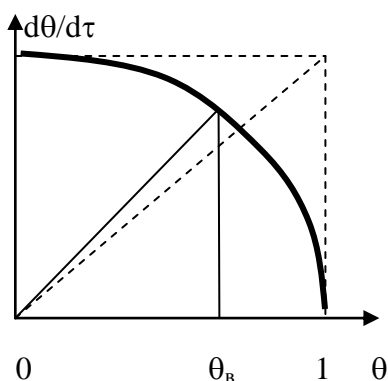


Рисунок 4.5 – Точне і наближене рішення (4.58)

З’єднання відбувається в точці $\theta = 1$. Чим більше насправді точка θ_3 зміщена від 1, тим більша похибка розв’язку.

Проведене числове інтегрування рівнянь (4.52, 4.53) на ЕОМ дозволило запропонувати для визначення критерію Pe наступну залежність

$$Pe_a = 5,35 \cdot 10^{-2} \theta_0^5 e^{-1,5 A_{gr}}, \quad (4.62)$$

або швидкість поширення фронту полум’я виходить у вигляді

$$U_{H.a} = 0,23 \sqrt{a \cdot k_0 \theta_0^5} e^{-1,5 A_{gr}}. \quad (4.63)$$

Наявність тепловідводу істотно змінює характер поширення полум’я. Досліди показують, що збільшення діаметра трубки до певної межі збільшує швидкість поширення фронту полум’я. Якщо зменшувати діаметр трубки, то швидкість поширення фронту полум’я також зменшується, поки при деякому діаметрі полум’я взагалі припиняє поширюватися по трубці. Наявність

тепловідводу приводить до того, що швидкість горіння падає за радіусом трубки і на стінці практично дорівнює нулю, тобто є деяка область трубки, де горіння відсутнє. Зменшення діаметра приводить до того, що весь переріз заповнений газом, який не горить.

Розв'язання системи (4.53) на ЕОМ з урахуванням тепловідводу приводить до такої залежності швидкості фронту від тепловідводу

$$Re_T / Re_a = 0,365 + 0,635 e^{-2,5\mu/\mu_{кр}}, \quad (4.64)$$

де $\mu_{кр}$ визначається за (4.36).

Наведені співвідношення дозволяють розрахувати всі параметри горіння потоку газових сумішей.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення поняттям: швидкість поширення фронту полум'я, нормальна швидкість поширення фронту полум'я.
2. Як пов'язані швидкість поширення фронту полум'я і нормальна швидкість поширення фронту полум'я?
3. Запишіть рівняння теплового балансу горіння при русі газової суміші трубкою.
4. Запишіть рівняння матеріального балансу для цього ж випадку.
5. Від яких параметрів залежить швидкість поширення фронту полум'я (плоского)?
6. Як впливає тепловідвід на швидкість поширення фронту полум'я.

5. ДИФУЗИЯ І МАСООБМІН

Як говорилося раніше, процес горіння складається з двох стадій: підводу окиснювача та відведення продуктів згорання (фізичний етап) і проходження хімічної реакції (хімічний етап). Розглянемо детальніше фізичний етап процесу горіння.

Припустимо, що мається суміш двох різних газів (бінарна суміш) при загальному постійному тиску P , але з наявністю градієнта парціального тиску p_1 і p_2 (концентрацій C_1 і C_2) за об'ємом суміші. Тоді тепловий рух молекул через

відмінності концентрацій компонент приведе до виникнення потоків маси. Згідно з законом Фіка, при постійному повному тиску суміші потоки маси компонент у бінарній суміші визначаються як

$$g_1 = -D_{12} \frac{dC_1}{dx} = -g_2 = D_{21} \frac{dC_2}{dx}, \quad (5.1)$$

де $D_{12} = D_{21}$ – коефіцієнти взаємної дифузії за концентрацією. Якщо C [моль/м³], то при g [моль/м² с] коефіцієнт дифузії D [м²/с].

У загальному випадку коефіцієнти дифузії залежать від температури та тиску суміші і визначаються як

$$D_{12} = D_{012} (P_0/P) (T/T_0)^{1,5}, \quad (5.2)$$

де P_0, T_0 – нормальні умови.

Таблиця 5.1 – Коефіцієнти дифузії

Компоненти	D_{012} , см ² /с
Кисень – повітря	0,178
Кисень – оксид вуглецю	0,185
Вуглекислий газ – повітря	0,138
Кисень – азот	0,187
Водна пара – повітря	0,22

Коефіцієнти D_{012} (табл. 5.1) визначені експериментально.

Якщо компоненти бінарної суміші вважати ідеальними газами, то (5.1) можна записати як

$$-\frac{D_{12}}{RT} \frac{dp_1}{dx} = \frac{D_{21}}{RT} \frac{dp_2}{dx}. \quad (5.3)$$

Співвідношення для дифузійних потоків ускладнюються, якщо в системі проходять процеси,

пов'язані зі зміною об'єму газового середовища, або процеси, що відбуваються на поверхні, яка непроникна для одного з компонентів суміші (напівпроникна поверхня). При гетерогенних процесах (горіння вуглецю, конденсація пари з парогазового середовища і так далі) з'являється додаткове молярне перенесення маси, яке компенсує дифузійне перенесення інертного компонента в напрямку до напівпроникної поверхні, т. з. Стефанів потік. Отже, загальний потік маси будь-якого компонента запишеться у вигляді:

$$g_i = g_{iD} + w_c p_i / RT, \quad (5.4)$$

де w_c – швидкість Стефанового потоку, яка може бути знайдена з умови відсутності потоку маси інертного компонента на напівпроникній поверхні;

g_{iD} – дифузійний потік.

При гетерогенному горінні молекулярна дифузія (як і теплопровідність) здійснюється лише в ламінарному примжовому підшарі поблизу поверхні. При розрахунку теплообміну використовується гіпотеза Ньютона у вигляді $q = \alpha \Delta T$. Для розрахунку дифузійного масообміну біля поверхні твердого тіла вводиться аналогічне співвідношення у вигляді

$$g = \alpha_D \Delta C = \frac{\alpha_D}{RT} \Delta p, \quad (5.5)$$

де α_D – коефіцієнт масовіддачі; ΔC – різниця концентрацій компонента в потоці і біля поверхні, а якщо компоненти суміші можна вважати ідеальними газами, то Δp – різниця парціальних тисків.

Величина α_D (як і α) залежить від великого числа чинників і через подібність системи рівнянь, що описують процес теплообміну і масообміну, може бути знайдена (у першому наближенні) з критеріальних рівнянь конвективного теплообміну, при заміні в них критерію Pr на $Pr_D = \nu/D$ та критерію Nu на $Nu_D = \alpha_D L/D$. Зокрема, для масообміну сферичної частки в потоці повітря можна використовувати рівняння

$$Nu_D = 2 + 0,16 Re^{2/3} Pr_D^{0,3}. \quad (5.6)$$

Аналогія між теплообміном і масообміном не є повною, перш за все, через наявність Стефанового потоку маси. Для точних розрахунків масообміну слід використовувати дані експериментальних досліджень.

Контрольні запитання

1. Як визначається густина потоку маси згідно із законом Фіка?
2. Що є рушійною силою дифузійного перенесення маси?
3. Від чого залежить коефіцієнт дифузії?
4. Який процес перенесення маси називають масовіддачею?

6. ГОРІННЯ ВУГЛЕЦЮ

6.1. Механізм вигорання вуглецю

Тверде натуральне паливо, що містить вуглець, вологу, вуглеводневі з'єднання і золу, при попаданні в топкову камеру нагрівається і виділяє вологу і леткі з'єднання. В результаті залишається твердий залишок, що складається з вуглецю та золи. Виділення летких впливає на займання палива, оскільки це досить швидкий процес. При цьому виділяється лише близько 10 % теплоти. Основне тепловиділення приходить на вуглець коксового залишку. Тому закономірності горіння вуглецю визначають процес вигорання коксових частинок.

Горіння вуглецю – гетерогенний процес, що обумовлюється як кінетикою хімічних реакцій, так і дифузійним перенесенням кисню і продуктів згорання в примежовому шарі біля поверхні частинки. Крім того, на поверхні вуглецевої частинки відбувається процес адсорбції кисню з утворенням нестабільних хімічних сполук (хемосорбція). Надалі ці з'єднання розпадаються з виділенням у газове середовище CO і CO₂. При низькотемпературному процесі (600–800 °C) основну роль відіграють процеси хемосорбції і відбувається процес окиснення палива з малою швидкістю реакції. У діапазоні топкових температур (1400–1800 °C) процеси сорбції проходять практично миттєво, і можна вважати, що кількість окиснювача, поглинена паливом, відповідає стехіометрії реакцій окиснення. При цьому швидкість вигорання вуглецю за дослідними даними може бути подана у вигляді

$$W = k C , \quad (6.1)$$

де C – концентрація окиснювача біля поверхні вуглецевої частки; k – дослідна константа гетерогенної реакції.

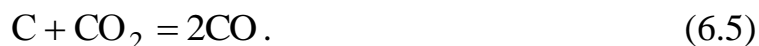
Незалежно від механізму горіння вуглецю первинними реакціями взаємодії палива і окиснювача є



Поряд з цими реакціями поблизу поверхні вуглецевої частки можлива взаємодія оксиду вуглецю з киснем, що дифундує, за реакцією

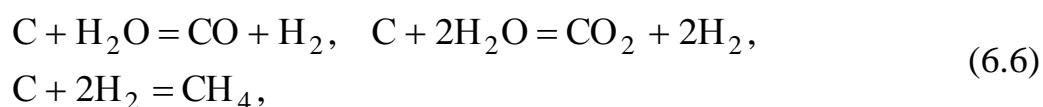


і на поверхні частинки відновлення вуглекислоти за рахунок вуглецю за реакцією

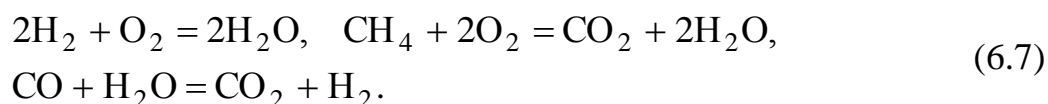


Ці реакції прийнято називати вторинними реакціями у зв'язку з тим, що в них беруть участь продукти первинних реакцій.

За наявності в топковому об'ємі водяної пари може відбуватися окиснення вуглецю за реакціями (первинні реакції)



а біля поверхні частинки виникають реакції



Ці реакції прийнято називати вторинними.

Кожна з цих реакцій має свій тепловий ефект і енергію активації. Залежно від умов визначальний вплив на процес вигорання частинки можуть мати як первинні, так і вторинні реакції. Крім того, при «мокрій» газифікації (за наявності водяної пари) реакції можуть проходити за участі активних центрів, що зменшує енергію активації і підвищує швидкість вигорання коксової частинки.

Розглядатимемо надалі лише «суху» газифікацію коксової частинки, коли H_2O в топковому об'ємі відсутня. Тоді набір реакцій, що визначає процес вигорання частинки, буде таким:

1. $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 394$ [МДж/моль],
2. $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 219$ [МДж/моль],
3. $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} - 186$ [МДж/моль],
4. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 570$ [МДж/моль].

Розглядаючи високотемпературне горіння, приймемо для швидкості гетерогенної реакції рівняння (6.1), і вважатимемо, що константа швидкості залежить від температури за законом Арреніуса. Тоді для кожної реакції буде правдиве співвідношення

$$dG_i = k_0 C_i e^{-E_i/(RT)}, \quad (6.8)$$

де G_i – кількість реагуючої речовини (моль/(м²с)) – для гетерогенної та моль/(м³с) – для гомогенної реакції); C_i – діюча концентрація газової компоненти (моль/м³); E_i – енергія активації даної реакції; k_0 – стала швидкості реакції (м/с – для гетерогенної та с⁻¹ – для гомогенної реакції). Дослідження реакції (4) показали, що її швидкість визначається концентрацією СО і лише при малій концентрації кисню залежить від його вмісту.

Співставлення дослідних даних з кінетики взаємодії вуглецю різних палив з киснем показало, що при підвищенні температури лінії $\lg(k) = f(1/T)$ перетинаються в деякій точці, так званому «полюсі». Введення такої точки з координатами k^* , T^* дозволило зв'язати енергію активації і константу швидкості реакції у вигляді

$$k_i = k^* \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\left(1 - \frac{T}{T^*}\right)\right]. \quad (6.9)$$

Грунтуючись на значенні координат полюса, можна зв'язати енергію активації і k_0 . Якщо прийняти як координати полюса дані Шестакова ($k^* = 100$ м/с; $T^* = 2600$ К), то цей зв'язок має вигляд:

$$\lg(k_0) = 0,02 E + 2, \quad (6.10)$$

де E [МДж/моль] – енергія активації. Для реакції (1) її значення для коксу різних палив наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – $E_{(1)}$ для різних палив

Марка вугілля	$E_{(1)}$ МДж/моль
Деревне вугілля	80
Торф	85
Буре вугілля	100
Кам'яне вугілля	120
Антрацит	155

Дослідження різних авторів показали, що існує зв'язок для одного і того ж коксу між енергіями активації реакцій (1) і (2, 3) у вигляді $E_{(2)} / E_{(1)} = 1,1$; $E_{(3)}/E_{(1)} = 2,2$.

Використання наведених вище даних для практичних розрахунків дає досить задовільні результати. Таким чином, знаючи енергію активації лише для однієї

реакції окиснення вуглецю коксового залишку, можна визначити як константи k_{0i} , так і енергію активації для останніх реакцій.

Контрольні запитання

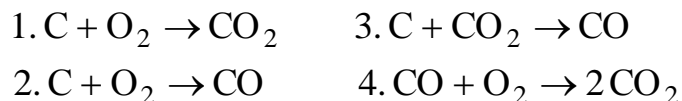
1. Які існують етапи взаємодії окиснювача і вуглецю палива?
2. Запишіть реакції «сухої» газифікації вуглецю.
3. Запишіть реакції «мокрої» газифікації вуглецю.
4. Запишіть і поясніть умовну швидкість гетерогенної реакції.
5. Як зв'язані енергія активації і стала швидкості гетерогенної реакції?

6.2. Теорія «приведеної плівки»

При горінні вуглецю кисень витрачається на поверхні частинки і безперервно підводиться з навколишнього об'єму. Продукти окиснення (горіння) безперервно відводяться від поверхні частки в топковий об'єм. Таким чином, хімічний процес горіння (окиснення) супроводжується фізичним процесом зустрічної дифузії кисню і продуктів згорання у поверхні вуглецевого масиву. Наслідком цих процесів є встановлення певного розподілу концентрації компонентів газової суміші біля поверхні вуглецевої частинки. Процеси, що відбуваються в примежовому шарі біля поверхні частинки, найпростіше враховуються методом «приведеної плівки».

Уважатимемо, що в ядрі потоку через інтенсивне турбулентне перенесення речовини концентрації компонентів вирівняні до деяких середніх значень. У примежовому шарі поблизу поверхні часткове перенесення маси здійснюється лише молекулярною дифузією. Розглядаючи реакції «сухої газифікації», відзначимо, що реакції (2, 3 і 4) проходять зі зміною числа молів і, отже, повинен мати місце Стефанів потік маси в примежовому шарі, що істотно ускладнює розрахунки.

Тому надалі нехтуватимемо зміною числа молів і замінимо дійсні реакції гіпотетичними, такими, що йдуть без зміни числа молей:



Густина потоку маси деякого компонента через «приведену плівку» буде

$$g_i = \alpha_D (C_{i\text{п}} - C_{i\text{об}}), \quad (6.11)$$

або, передбачаючи лінійною зміну концентрації в плівці,

$$g_i = D \Delta C / \Delta . \quad (6.12)$$

Якщо порівняти ці потоки, отримуємо

$$\Delta / l = D / (\alpha_D l) = 1 / \text{Nu}_D , \quad (6.13)$$

де l – характерний розмір вуглецевої частинки; Nu_D – дифузійний критерій Нуссельта.

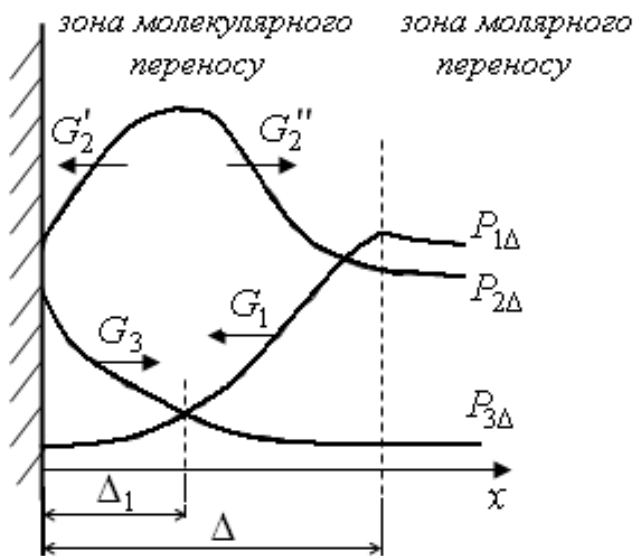


Рисунок 6.1 – Прикордонний шар у поверхні вуглецевої частки

За даними різних авторів, при горінні вуглецевої частинки стаціонарний стан прилежого шару (див. рис. 6.1) настає досить швидко (час встановлення цього стану приблизно 1 % від загального часу вигорання частки). Тому вважаємо, що на поверхні вуглецевої частки кисень витрачається на реакції (1, 2), а в об'ємі витрачається на вигорання оксиду вуглецю. При цьому швидкість гомогенної реакції (4)

визначається концентрацією компоненти, що знаходиться в недостатності. Тоді у поверхні частинки, де концентрація O_2 менша, ніж CO , швидкість реакції залежить від концентрації O_2 , а у зовнішній межі плівки – від концентрації CO . Позначимо індексами компоненти: 1 – O_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO .

Баланс потоку маси кисню в зоні $x \leq \Delta_1$ для елемента об'єму dx буде записаний у вигляді

$$dG_1 = -k_4 \frac{p_1}{RT} dx = -\frac{D}{RT} \frac{d^2 p_1}{dx^2} dx . \quad (6.14)$$

Отримуємо рівняння

$$p_1'' - p_1 k_4 / D = 0 . \quad (6.15)$$

Привівши рівняння (6.15) до безрозмірного вигляду, отримаємо комплекс (узагальнену змінну)

$$Se = \sqrt{k_4 \Delta^2 / D} = \sqrt{k_4 D} / \alpha_D . \quad (6.16)$$

Цей комплекс називається критерій Семенова. За фізичним сенсом даний критерій – це міра відношення потоку маси кисню, який витрачається на гомогенну реакцію (4), до загального потоку маси, що передається дифузією.

Розв'язання рівняння (6.15) при граничних умовах

$$x = 0 \quad p_1 = p_{10}; \quad x = \Delta_1 \quad p_1 = p_{1\Delta_1} \quad (6.17)$$

дозволяє знайти розподіл тиску O_2 в зоні $x \leq \Delta_1$ і потік кисню в цій зоні. Враховуючи, що на поверхні частинки ($x = 0$) кисень витрачається за реакціями (1, 2) з відповідними константами швидкості, можна визначити парціальний тиск кисню на поверхні частинки.

Проте трансцендентність і громіздкість отримуваних співвідношень ускладнює їх використання для практичних розрахунків. Тому розглянемо окремі випадки горіння вуглецевої частинки залежно від критерію Семенова.

При малому значенні критерію Семенова ($Se < 0,4$) горінням CO в межах «приведеної плівки» можна нехтувати. Такий випадок горіння вуглецевої частки називають схемою з **примежовим шаром, що не горить**. Він має місце при горінні дрібних вугільних частинок і помірній температурі в топковому об'ємі (1200–1400 °C).

Якщо критерій Семенова великий ($Se > 2$), то кисень не досягає поверхні вуглецевої частинки, повністю витрачаючись на вигорання CO в «приведеній плівці». Вигорання вуглецю відбувається за реакцією (3). Таку схему вигорання вуглецевої частки називають схемою **подвійного примежового шару, що горить**. Подібна схема вигорання існує в умовах високої температури в топці (> 1800 °C) при шаровому спалюванні великих (> 10 мм) кусків палива.

При помірних значеннях критерію Семенова ($0,4 \leq Se \leq 2$) має місце розглянутий раніше випадок вигорання частинки палива, званий **схемою одинарного примежового шару, що горить**. Ця схема вигорання коксової частинки характерна для більшості шарових топків ($\delta = 1-10$ мм) при температурі в топці приблизно 1400–1800 °C.

Контрольні запитання

1. У чому сенс уведення поняття «приведена плівка» при аналізі горіння

кокової частки?

2. Запишіть вираз для критерію Семенова. Поясніть його фізичний сенс.

3. Що таке «примежовий шар, що не горить», «одинарний шар, що горить» і «подвійний шар, що горить»?

6.3. Примежовий шар, що не горить

При цій схемі вигорання вуглецевої частинки швидкість реакції горіння CO в примежовому шарі дуже мала, тому потоки компонент крізь «приведену плівку» можна вважати сталими, а отже, розподіл парціального тиску в плівці є лінійним. Набір гіпотетичних реакцій у цьому випадку виглядає наступним чином:



За цими умовами потік кисню, що проходить крізь «приведену плівку», витрачається на поверхні частинки за реакціями (1, 2) з константами k_1 і k_2 . Отримуємо баланс потоку кисню

$$G_1 = -\frac{\alpha_D}{RT}(p_{1\Delta} - p_{10}) = -\frac{k_1}{RT}p_{10} - \frac{k_2}{RT}p_{10}, \quad (6.19)$$

звідки при відомому парціальному тиску кисню в топковому об'ємі $p_{1\Delta}$ знаходимо p_{10} :

$$p_{10} = p_{1\Delta}/(1 + N_1 + N_2), \quad (6.20)$$

де $N_i = k_i/\alpha_D$ – дифузійно-хімічні критерії подібності, що являють собою міру відношення потоку маси, що поглинається реакцією, до її дифузійного потоку.

Потік вуглекислоти, що утворюється на поверхні частинки за реакцією (1) і що поглинається за реакцією (3), дорівнює її дифузійному потоку крізь «приведену плівку». Отримуємо

$$G_2 = \frac{\alpha_D}{RT}(p_{20} - p_{2\Delta}) = \frac{k_1}{RT}p_{10} - \frac{k_3}{RT}p_{20}, \quad (6.21)$$

звідки парціальний тиск вуглекислоти біля поверхні частинки

$$p_{20} = \frac{[p_{2\Delta} + N_1 p_{1\Delta} / (1 + N_1 + N_2)]}{1 + N_3} \quad (6.22)$$

і потік вуглекислоти крізь плівку

$$G_2 = \frac{\alpha_D}{RT} \frac{[p_{2\Delta} N_3 (1 + N_1 + N_2) - N_1 p_{1\Delta}]}{(1 + N_3)(1 + N_1 + N_2)} . \quad (6.23)$$

Якщо прийняти, що концентрація оксиду вуглецю в топковому об'ємі дуже мала, то баланс потоку CO крізь плівку буде подано у вигляді

$$G_3 = \frac{\alpha_D}{RT} p_{30} = \frac{k_2}{RT} p_{10} + \frac{k_3}{RT} p_{20} , \quad (6.24)$$

звідки парціальний тиск оксиду вуглецю біля поверхні частинки

$$p_{30} = \frac{\{p_{2\Delta} N_3 (1 + N_1 + N_2) + p_{1\Delta} [N_2 (1 + N_3) + N_1 N_3]\}}{(1 + N_3)(1 + N_1 + N_2)} \quad (6.25)$$

і потік оксиду вуглецю крізь плівку

$$G_3 = \frac{2\alpha_D}{RT} \frac{\{p_{2\Delta} N_3 (1 + N_1 + N_2) + p_{1\Delta} [N_2 (1 + N_3) + N_1 N_3]\}}{(1 + N_3)(1 + N_1 + N_2)} . \quad (6.26)$$

Прийняття гіпотетичних реакцій, що йдуть без зміни об'єму, автоматично приводить до рівності молярних об'ємів кисню і вуглецю, тобто

$$G_C = G_2 + G_3 = -G_1 . \quad (6.27)$$

Насправді за стехіометричними співвідношеннями

$$G_C = -G_1 = G_2 + 0,5G_3 . \quad (6.28)$$

Цим пояснюється наявність коефіцієнта 2 в (6.26).

Питома витрата вуглецю з поверхні частинки за (6.28) з урахуванням (6.19), (6.20) знаходиться як

$$G_C = \frac{\alpha_D (N_1 + N_2) p_{1\Delta}}{RT(1 + N_1 + N_2)} . \quad (6.29)$$

Отримані співвідношення дозволяють розрахувати потоки компонент і розподіл парціального тиску в «приведеній плівці», а також знайти кількість вуглецю, що вигорів за одиницю часу.

Проаналізуємо отримані результати. Якщо N_1 , N_2 і $N_3 \ll 1$, тобто швидкості хімічних реакцій поглинання істотно нижчі за інтенсивність дифузійного перенесення маси крізь «приведену плівку», то парціальний тиск O_2 по всій плівці однаковий і дорівнює $p_{1\Delta}$. Таке горіння називають «**кінетичним**», оскільки потік кисню визначається кінетикою реакцій (1, 2). При $N_i \gg 1$ парціальний тиск кисню на поверхні частинки $p_{10} \rightarrow 0$ (інтенсивність дифузійного перенесення мала, а швидкості реакцій (1, 2) великі). Подібне горіння називають «**дифузійним**», оскільки швидкість вигорання вуглецю визначається інтенсивністю дифузії кисню крізь плівку. Тоді з (6.29) отримуємо

$$G_C = -G_1 = \alpha_D p_{1\Delta} / (RT). \quad (6.30)$$

Контрольні запитання

1. Умова існування примежового шару, що не горить.
2. Розподіл парціального тиску газових компонент у «приведеній плівці».
3. Запишіть баланс потоку кисню на поверхні коксової частинки.
4. Запишіть баланс потоку вуглекислого газу на поверхні коксової частинки.
5. Дифузійно-хімічні критерії подібності. Їх фізичний зміст.
6. Граничні випадки шару, що не горить: кінетичне і дифузійне горіння.
7. Швидкість вигорання вуглецю при дифузійному горінні.

6.4. Подвійний примежовий шар, що горить

Розглянемо вигорання вуглецевої частинки за схемою подвійного примежового шару, що горить. При цьому кисень не досягає поверхні вуглецевої частинки, повністю витрачаючись на горіння CO. «Приведена плівка» може бути розділена на дві області: *окиснювальна*, поблизу зовнішньої межі плівки; *відновна*, поблизу поверхні частинки, де кисень відсутній.

Розглянемо простіший випадок подвійного примежового шару, що горить, при високій швидкості реакції горіння CO і малій інтенсивності дифузійного перенесення маси. Тоді можна вважати, що

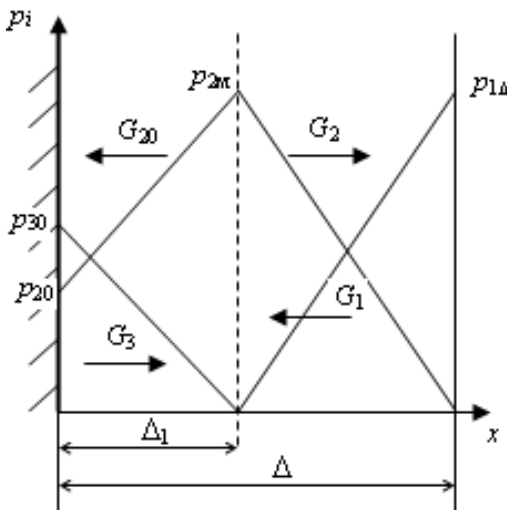
$$Se = \sqrt{k_4 D} / \alpha_D \rightarrow \infty. \quad (6.31)$$

У цьому випадку потік кисню зустрічається з потоком CO на деякій координаті Δ_1 і повністю витрачається на горіння CO. Вигорання вуглецю частинки відбувається за відновною реакцією (3). Враховуючи, що реакції $C + CO_2 = 2CO$ та $2CO + O_2 = 2CO_2$ можна замінити підсумковою реакцією $C + O_2 = CO_2$, потік вуглекислоти, що залишає плівку, має дорівнювати потоку кисню, що надходить у плівку. Тоді, припустивши, що парціальний тиск CO_2 в топковому об'ємі дуже малий ($p_{2\Delta} \approx 0$), отримуємо

$$\frac{D}{RT} \frac{p_{1\Delta}}{\Delta - \Delta_1} = \frac{D}{RT} \frac{p_{2M}}{\Delta - \Delta_1}, \quad (6.32)$$

де p_{2M} – максимальна концентрація CO_2 , і остаточно $p_{1\Delta} = p_{2M}$.

Потік вуглекислоти біля поверхні частинки



$$G_{20} = \frac{D}{RT\Delta_1} (p_{1\Delta} - p_{20}) = \frac{k_3}{RT} p_{20}, \quad (6.33)$$

і потік оксиду вуглецю з урахуванням стехіометрії реакції

$$G_{30} = \frac{D}{RT\Delta_1} p_{30} = 2 \frac{k_3}{RT} p_{20}. \quad (6.34)$$

Звідки парціальні тиски CO_2 і CO біля поверхні частинки

Рисунок 6.2 – Подвійний примежовий шар, що горить (при $Se \rightarrow \infty$)

$$p_{20} = \frac{Dp_{1\Delta}/(\Delta_1 k_3)}{1 + D/(\Delta_1 k_3)}, \quad (6.35)$$

$$p_{30} = \frac{2p_{1\Delta}}{1 + D/(\Delta_1 k_3)}. \quad (6.36)$$

Відповідно до стехіометрії реакції потік оксиду вуглецю має бути в 2 рази більше потоку кисню. Тому подвоїмо ліву частину (6.32) і прирівняємо її (6.34):

$$2 \frac{D}{RT} \frac{p_{1\Delta}}{(\Delta - \Delta_1)} = 2 \frac{k_3}{RT} p_{20}, \quad (6.37)$$

куди підставимо (6.35), і після нескладних перетворювань маємо, враховуючи, що $\alpha_D = D/\Delta$,

$$\Delta_1 / \Delta = 0,5(1 - \alpha_D/k_3) = 0,5(1 - 1/N_3). \quad (6.38)$$

Проаналізуємо (6.38). Очевидно, що Δ_1 має бути позитивним і менше Δ . Це може мати місце лише при $N_3 > 1$. Якщо $N_3 \rightarrow 1$, то $\Delta_1 \rightarrow 0$ і область горіння СО наближається до поверхні частинки. При $N_3 \rightarrow \infty$ $\Delta_1 = 0,5 \Delta$ має місце дифузійна область горіння, коли швидкість реакції горіння істотно вище швидкості дифузійного перенесення маси, і процес вигорання вуглецевої частинки визначається швидкістю дифузії кисню через «приведену плівку».

Потік вуглекислоти біля поверхні частинки за (6.33) з урахуванням (6.35)

$$G_{20} = 2 \frac{\alpha_D}{RT} \frac{k_3}{(k_3 + \alpha_D)} p_{1\Delta}. \quad (6.39)$$

У цьому випадку кількість вуглецю, що вигорів, дорівнює потоку вуглекислоти за реакцією (3). Якщо горіння відбувається в дифузійній області ($k_3 \gg \alpha_D$), то з (6.39) отримуємо

$$G_C = 2 \frac{\alpha_D}{RT} p_{1\Delta}. \quad (6.40)$$

Зіставляючи отримані результати з даними окиснювального горіння в дифузійній області (для шару, що не горить, за (6.30)), отримуємо, що швидкість вигорання вуглецю вдвічі вище при подвійному шарі, що горить. Це пояснюється скороченням в 2 рази шляху дифузії кисню при однаковій інтенсивності дифузійного перенесення.

Для випадку, коли концентрація CO_2 в топковому об'ємі кінцева, відносна товщина відновної області виходить у вигляді

$$\frac{\Delta_1}{\Delta} = \frac{p_{1\Delta} + p_{2\Delta}}{2p_{1\Delta} + p_{2\Delta}} \left(1 - \frac{p_{1\Delta}}{2p_{1\Delta} + p_{2\Delta}} \frac{1}{N_3} \right), \quad (6.41)$$

а умова існування подвійного шару, що горить, має вигляд

$$\frac{p_{1\Delta}}{2p_{1\Delta} + p_{2\Delta}} \frac{1}{N_3} < 1. \quad (6.42)$$

Якщо швидкість горіння CO кінцева, то вирази для розподілу парціального тиску і потоків крізь плівку виходять дуже громіздкими. Детальніший аналіз умов переходу від одинарного до подвійного шару, що горить, приводить до наступної умови

$$1/Se + 1/(2N_3) \leq 1/2. \quad (6.43)$$

Розгляд випадку горіння палива за схемою одинарного шару, що горить, виходить за рамки нашого курсу.

Контрольні запитання

1. Умови існування подвійного шару, що горить.
2. Реакції вигорання вуглецю в разі подвійного шару, що горить.
3. Розподіл парціального тиску в «приведеній плівці» при $Se \rightarrow \infty$.
4. Співвідношення «окиснювальної» і «відновної» областей в «приведеній плівці» при $Se \rightarrow \infty$.
5. Визначення кількості вуглецю, що вигорів.

6.5. Умови вигорання коксової частинки

Використовуючи отримані вище дані щодо вигорання вуглецю, можна оцінити умови і час вигорання коксової частинки. Питання про температуру коксової частинки, що горить, має велике значення при визначенні області горіння, і розглядалося багатьма дослідниками. На підставі узагальнення дослідних даних можна рекомендувати для розрахунку перевищення температури частинки над температурою топкового середовища залежність

$$\Delta T = 0,206(1900 - T_r)^{0,74} \delta^{0,16} C_{O_2}, \quad (6.44)$$

де T_r – температура у топковому об'ємі, К; δ – діаметр коксової частинки, мм; C_{O_2} – концентрація кисню, %.

Для невисоких концентрацій кисню (< 5 %) і порівняно крупних частинок ($\delta > 1$ мм) можна без великої помилки нехтувати перевищенням їх температури

над температурою топкового об'єму.

Зазвичай заздалегідь відомі середні розміри часток палива і параметри середовища в топковій камері. На підставі цих даних можна визначити кінетичні константи швидкостей реакцій і умови масообміну. За межу кінетичної області з достатньою точністю можна прийняти умову

$$N_1 + N_2 \leq 0,1 \quad (6.45)$$

і вважати, що дифузійний опір практично відсутній.

При високотемпературному горінні крупних часток палива істотним є вплив дифузійного опору, і якщо

$$\sum N_i > 10, \quad (6.46)$$

то можна вважати, що процес проходить в дифузійній області.

Зміну розмірів коксової частинки в процесі горіння можна знайти з матеріального балансу (якщо вважати, що частинка має сферичну форму) у вигляді

$$\frac{\rho}{\mu_C} dV = -G_C F dt \quad \text{або} \quad \frac{\pi \delta^2}{2\mu_C} \rho d\delta = -G_C \pi \delta^2 dt, \quad (6.47)$$

де ρ – густина частинки; μ_C – молекулярна маса вуглецю; δ – поточний діаметр частинки. Час вигорання частинки з початковим діаметром δ_0 отримуємо у вигляді

$$\tau_B = -\frac{\rho}{2\mu_C} \int_{\delta_0}^0 d\delta / G_C, \quad (6.48)$$

де G_C – швидкість вигорання вуглецю, моль/(м²с).

Точне обчислення даного інтегралу є складним. Проте для кінетичної області горіння, коли G_C не залежить від розміру частинки, він легко обчислюється. Складніше це обчислення для дифузійної і перехідної областей, коли $G_C = f(\alpha_D)$. Для визначення коефіцієнта масовіддачі необхідно мати відносну швидкість частинки в потоці газового середовища.

6.5.1. Відносний рух частинок у потоці газу

При розрахунку вигорання коксової частинки в потоці газу необхідно мати

швидкість руху частинки в газовому потоці для розрахунку інтенсивності масообміну. Нехтуючи неізотермічністю процесу, вважатимемо, що відносна швидкість частинки залежить від теплофізичних характеристик газового середовища, форми і розміру частинки. У випадку стаціонарного руху частинки (виключаючи час розгону) швидкість потоку відносно частки дорівнює швидкості витання і, нехтуючи силами інерції і тиску, її можна знайти з рівняння руху для частинки, записаного у вигляді:

$$mg = m_0g + cf\rho_0w^2 / 2, \quad (6.49)$$

де m , m_0 – маса частинки і витисненого нею газу; c – коефіцієнт опору; f – міделевий (середній) переріз частинки; ρ_0 – густина середовища.

Вважаючи, що частка має форму сфери, отримуємо $m_0 = \rho_0\pi\delta^3 / 6$, $f = \pi\delta^2 / 4$, $m = \rho\delta^3 / 6$, і з (6.49) швидкість витання визначиться як

$$w_{\text{віт}} = \sqrt{\frac{4g(\rho - \rho_0)\delta}{3\rho_0c}}. \quad (6.50)$$

Проте з (6.50) швидкість витання можна визначити лише послідовним наближенням, оскільки коефіцієнт опору, в свою чергу, є функцією критерію Рейнольдса $c = A / \text{Re}^n$. Слід, очевидно, заздалегідь задатися коефіцієнтом опору, визначити за (6.50) швидкість витання, розрахувати критерій Re і знайти нове значення коефіцієнта опору.

Якщо врахувати, що $\text{Re}_\delta = w_{\text{віт}}\delta/\nu$, то, позначивши $c \cdot \text{Re}^2 = \text{Ki}^3$ (критерій Кирпичова), отримуємо

$$\text{Ki} = \delta \sqrt[3]{\frac{4g(\rho - \rho_0)}{3\rho_0\nu^2}}. \quad (6.51)$$

Позначимо $\text{Re} / \text{Ki} = \text{Sch}$ (критерій Шиллера), отримуємо

$$\text{Sch} = w_{\text{віт}} \sqrt[3]{\frac{3\rho_0}{4g(\rho - \rho_0)\nu}}. \quad (6.52)$$

Для заданих умов в топковому об'ємі і параметрів коксової частки критерій Кирпичова є відомою величиною. Якщо відома (експериментально знайдена) залежність критерію Шиллера від критерію Кирпичова, то швидкість

витання може бути визначена без послідовних наближень. У практичних розрахунках можна використовувати

$$\text{Sch} = \frac{\text{Ki}^2}{24(1 + \text{Ki}^{1,5}/36)}. \quad (6.53)$$

Для частинок неправильної форми з розмірами a , b , c можна знайти діаметр еквівалентної сфери

$$\delta_{\text{ек}} = \sqrt[3]{6abc / \pi}. \quad (6.54)$$

Тоді швидкість витання такої частинки

$$w = w_{\text{сф}} / \sqrt{K_{\text{ф}}}, \quad (6.55)$$

де коефіцієнт форми $K_{\text{ф}} = 2,5-5$ залежно від форми частинки.

Контрольні запитання

1. Які температурні умови горіння коксової частинки?
2. Як визначаються режими вигорання частинки (кінетичний, дифузійний)?
3. Запишіть диференціальне рівняння балансу маси частинки, що вигорає, і визначте час вигорання частинки.
4. Що таке «швидкість витання», як вона визначається?

7. ГОРІННЯ РІДКОГО ПАЛИВА

Температура середовища, де відбувається горіння рідкого палива, як правило, досить висока (1400–1800 °С), а температура випару рідкого палива не перевищує 240 °С. Тому рідке паливо згорає завжди в паровій фазі, тобто спочатку випаровується, а пізніше парова фаза горить. Процеси випару і горіння можуть йти і паралельно. У технічних пристроях, що використовують рідке паливо, останнє спочатку розпилюється (диспергується) за допомогою спеціальних пристроїв (форсунок) у камері горіння. Розпил завжди полідисперсний, тому дрібні фракції повністю випаровуються і пари палива з

повітрям (окиснювачем) утворюють горючу газову суміш. Крупні краплі можуть горіти в процесі випару, тобто оточують себе власними факелами.

Як і у випадку горіння СО біля поверхні вуглецевої частинки, для оцінки впливу горіння пари в примежовому шарі біля поверхні краплі можна використовувати критерій Семенова у вигляді

$$Se = \sqrt{kD}/\alpha_D, \quad (7.1)$$

де k – константа швидкості горіння парів.

При малому значенні критерію Семенова ($Se < 0,4$) горінням пари в примежовому шарі можна нехтувати, тоді пари палива виносяться в навколишній об'єм і згорають у ньому за законами гомогенного горіння. Якщо $Se \rightarrow \infty$, то горіння чисто дифузійне, оскільки пари палива усередині примежового шару зустрічаються з потоком окиснювача і повністю згорають. При цьому температура досягає максимуму ($T = T_r$) в області, яка прилягає до зовнішньої межі примежового шару.

Розглянемо дифузійне горіння краплі рідкого палива за умов $Se \rightarrow \infty$. При горінні пари в примежовому шарі температура поверхні краплі палива, що випаровується, буде дорівнювати температурі кипіння рідини, оскільки відведення теплоти всередину краплі порівняно мале. До поверхні краплі тепло підводиться із зони горіння. Для цього теплового потоку баланс теплоти, нехтуючи теплою, витраченою на нагрівання краплі, можна записати у вигляді

$$q_1 = \lambda \frac{dT}{dx} = [r + c_{p\pi}(T - T_{\text{кип}})]g_{\pi}, \quad (7.2)$$

де q_1 – густина теплового потоку; g_{π} – густина потоку пари; $T_{\text{кип}}$ – температура поверхні краплі, яка дорівнює температурі кипіння. В (7.2) врахована теплота випаровування і перегріву пари. Вважаючи примежовий шар плоским, а густину потоку пари постійною, отримуємо

$$g_{\pi} = \frac{1}{\Delta} \int_{T_{\text{кип}}}^{T_r} \frac{\lambda dT}{r + c_{p\pi}(T - T_{\text{кип}})} = \frac{1}{\Delta} \Phi(T_r, T_{\text{кип}}). \quad (7.3)$$

В останньому виразі Δ – товщина примежового шару. Якщо прийняти теплофізичні характеристики пари постійними, інтеграл в (7.3) легко обчислюється, і потік пари дорівнює

$$g_{\text{п}} = \frac{1}{\Delta} \frac{\lambda}{c_{\text{рп}}} \ln \frac{r/c_{\text{рп}} + (T_{\text{г}} - T_{\text{кип}})}{r/c_{\text{рп}}}. \quad (7.4)$$

Визначення витрати пари вимагає значення температури в зоні горіння $T_{\text{г}}$.

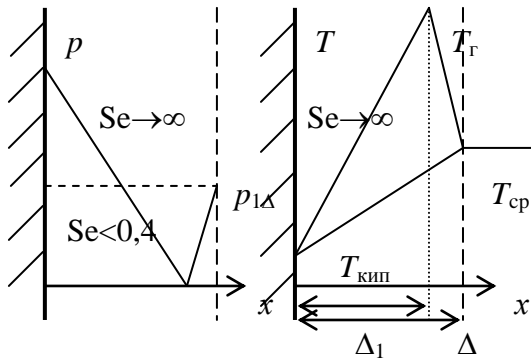


Рисунок 7.1 — Розподіл парціальних тисків і температури при горінні краплі рідкого палива

Для її визначення знайдемо тепловий потік, що передається в довкілля, нехтуючи теплотою на випаровування палива. Отримаємо

$$q_2 = -\lambda dT/dx = g_{\text{п}} Q_{\text{г}}, \quad (7.5)$$

де $Q_{\text{г}}$ — теплота горіння палива. В (7.5) не врахована теплота, що витрачена на нагрів кисню. Потік кисню, що надходить у зону горіння, пов'язаний з потоком пари стехіометричним

коефіцієнтом горіння і без урахування Стефанового потоку запишеться як

$$g_{\text{O}_2} = -\frac{\mu_{\text{O}_2} D}{RT} \frac{dp_1}{dx} = -\beta g_{\text{п}}. \quad (7.6)$$

З (7.5) і (7.6) отримуємо рівняння

$$-\frac{\lambda RT}{\mu_{\text{г}} D} dT = \frac{\mu_{\text{O}_2} Q_{\text{г}}}{\mu_{\text{г}} \beta} dp_1. \quad (7.7)$$

При $Se \rightarrow \infty$ горіння відбувається в нескінченно тонкому шарі, тому потоки пари і кисню до зони горіння постійні і, отже, розподіл парціального тиску і температури лінійні. Тоді з (7.7) отримуємо

$$Le (T_{\text{г}} - T_{\text{с}}) = \frac{\mu_{\text{O}_2} Q_{\text{г}} p_{1\Delta}}{\mu_{\text{г}} \beta c_p P} = T_{\text{а}} - T_{\text{с}}, \quad (7.8)$$

де P — повний тиск; критерій Льюїса $Le = \lambda RT / (P \mu_{\text{г}} c_p D) = a/D$ вважаємо незалежним від температури; $T_{\text{а}}$ — температура адіабатного горіння. Для газового середовища критерій Льюїса мало відрізняється від одиниці, тоді $T_{\text{г}} = T_{\text{а}}$.

Урахування променистого теплообміну декілька знижує цю температуру, але, тим не менше, температура горіння пари в плівці ≈ 3000 К.

Рівняння балансу маси краплі, що випаровується і горить за дифузійним механізмом, отримуємо у вигляді

$$d\left(\rho_p \frac{\pi \delta^3}{6}\right) = -\pi \delta^2 g_p d\tau, \quad (7.9)$$

де ρ_p – густина рідкого палива, $\text{кг}/\text{м}^3$, якщо густина потоку пари – $\text{кг}/(\text{м}^2\text{с})$, або ρ_p/μ_p – якщо густина потоку пари – $\text{моль}/(\text{м}^2\text{с})$. З урахуванням (7.3) отримуємо

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\frac{2\Phi(T_\Gamma, T_{\text{кип}})}{\Delta\rho_p}, \quad (7.10)$$

або, враховуючи, що $\Delta/\delta = 1/\text{Nu}_D$,

$$\frac{d\delta^2}{d\tau} = -\frac{4}{\rho_p} \text{Nu}_D \Phi(T_\Gamma, T_{\text{кип}}). \quad (7.11)$$

При постійному критерії Нуссельта права частина рівняння (7.11) постійна. Тоді

$$\delta^2 = \delta_0^2 - K\tau, \quad (7.12)$$

де $K = 4 \text{Nu}_D \Phi(T_\Gamma, T_{\text{кип}})/\rho_p$ – коефіцієнт випаровування.

Рівняння (7.12) виражає закон Срезневського – лінійну залежність квадрата діаметра краплі, що горить за дифузійним механізмом, від часу.

По суті, отримані дані належать до випадку досить великих швидкостей обтікання крапель. Проте навіть у нерухомому середовищі ($\text{Nu}_D = 2$) порядок отримуваних величин досить достовірний.

Контрольні запитання

1. У чому особливості горіння рідкого палива?
2. Як оцінити інтенсивність горіння пари палива в примежовому шарі?
3. Наведіть розподіл парціальних тисків і температури в примежовому шарі краплі при $\text{Se} \rightarrow \infty$.
4. Запишіть баланс теплоти, що надходить до поверхні краплі палива.
5. Визначте з цього балансу потік парів палива, що йде з поверхні краплі.

6. Як визначити температуру в зоні горіння парів палива.

7. Запишіть баланс маси краплі рідкого палива, що випаровується і горить за дифузійним механізмом.

8. Сформулюйте і запишіть закон Срезневського.

8. ПАЛЬНИКОВІ ПРИСТРОЇ ДЛЯ СПАЛЮВАННЯ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА

Для перебігу процесу горіння газоподібного палива, як вказувалося вище, необхідно забезпечити змішення палива і повітря, яке використовується як окиснювач.

Змішення палива і повітря відбувається в спеціальних пристроях, які називаються газовими пальниками. Призначення газових пальників полягає в наступному. В них змішується газоподібне паливо і повітря, а далі суміш подається в необхідній кількості і напрямі в топковий об'єм.

Залежно від того, яким чином організовується процес змішування палива і повітря, газові пальники можна класифікувати таким чином:

- пальники із зовнішнім утворенням суміші;
- пальники з частковим внутрішнім утворенням суміші;
- пальники з повним внутрішнім утворенням суміші.

Розглянемо особливості конструкції і призначення основних типів пальникових пристроїв.

8.1. Пальники із зовнішнім утворенням суміші

У пальниках із зовнішнім утворенням суміші паливо (газ) і окиснювач (повітря) подаються в топковий простір паралельно, струменями, що не змішуються. Паливо і повітря змішуються в самому топковому об'ємі. У зв'язку з тим, що швидкість поширення фронту полум'я становить декілька десятків сантиметрів у секунду, а швидкість витікання газу і повітря з гирла пальника істотно вища, довжина факела газу, що горить, у таких пальниках найбільша зі всіх типів пальників і досягає 60–80 вихідних діаметрів пальника.

Класичним прикладом таких пальників є пальник типу «труба в трубі», розроблена інститутом «Стальпроект» в основному для методичних нагрівальних печей. На рис. 8.1 наведені конструкції цих пальників.

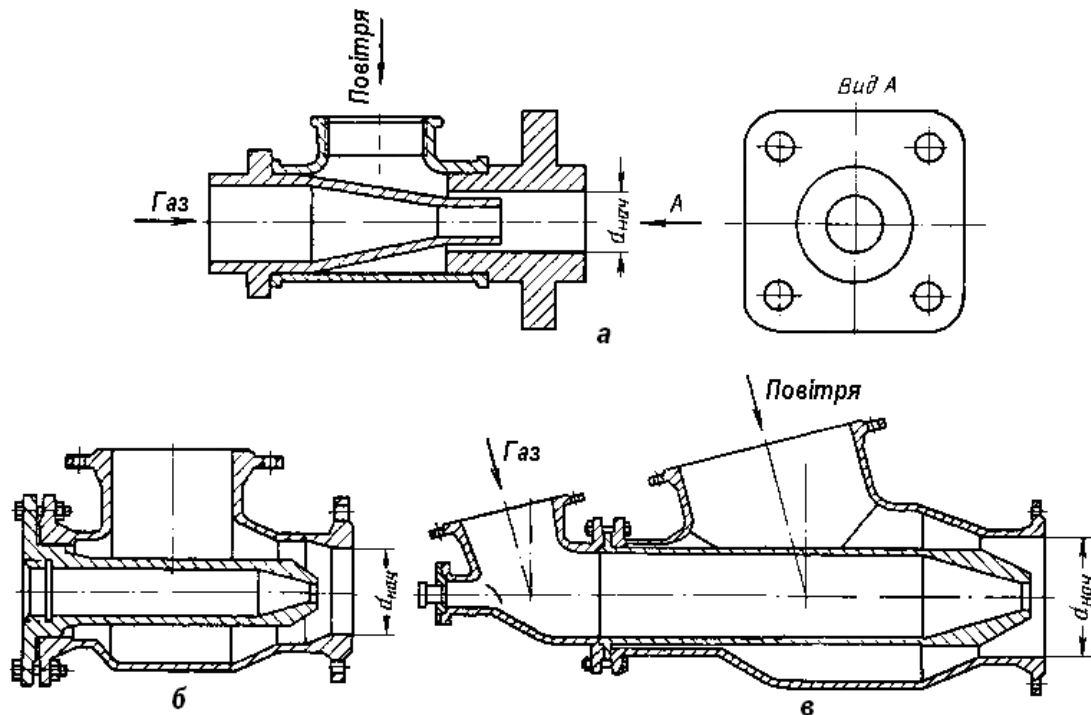


Рисунок 8.1 – Пальники типу «труба в трубі»:
а – малої потужності; *б* – середньої; *в* – великої

Назва пальників містить три букви і число, що позначає діаметр вихідного перерізу ($d_{\text{нач}}$) в міліметрах. Перша буква (Д) означає, що пальник двопровідний, тобто до пальника підводяться два трубопроводи: один для газу, другий для повітря; друга (В або Н) – характеризує теплоту горіння газу (високу 20–36 МДж/м³ або низьку 4–10 МДж/м³); третя (М, С або Б) – означає видатність пальника (мала, середня або велика).

Розрахунок пальників включає визначення прохідних перерізів для газу і повітря залежно від тиску середовищ перед пальником.

Проте на практиці вибір пальника здійснюється за номограмами інституту «Стальпроект» (рис. 8.2) залежно від тиску газу і необхідної продуктивності пальника.

Для використання номограми має бути заданий склад палива, його витрата, коефіцієнт надлишку повітря, тиск і температура газу та повітря, що подаються в пальник. Номограми побудовані для умовної густини газу $\rho_0 = 1 \text{ кг/м}^3$ і температури 20 °С. Розраховується дійсна густина газу

$$\rho_{\Gamma} = \sum \mu_i X_i / 22,4 \quad , \quad (8.1)$$

де μ_i і X_i – відповідно молекулярна маса і об'ємна частка компонента газу.

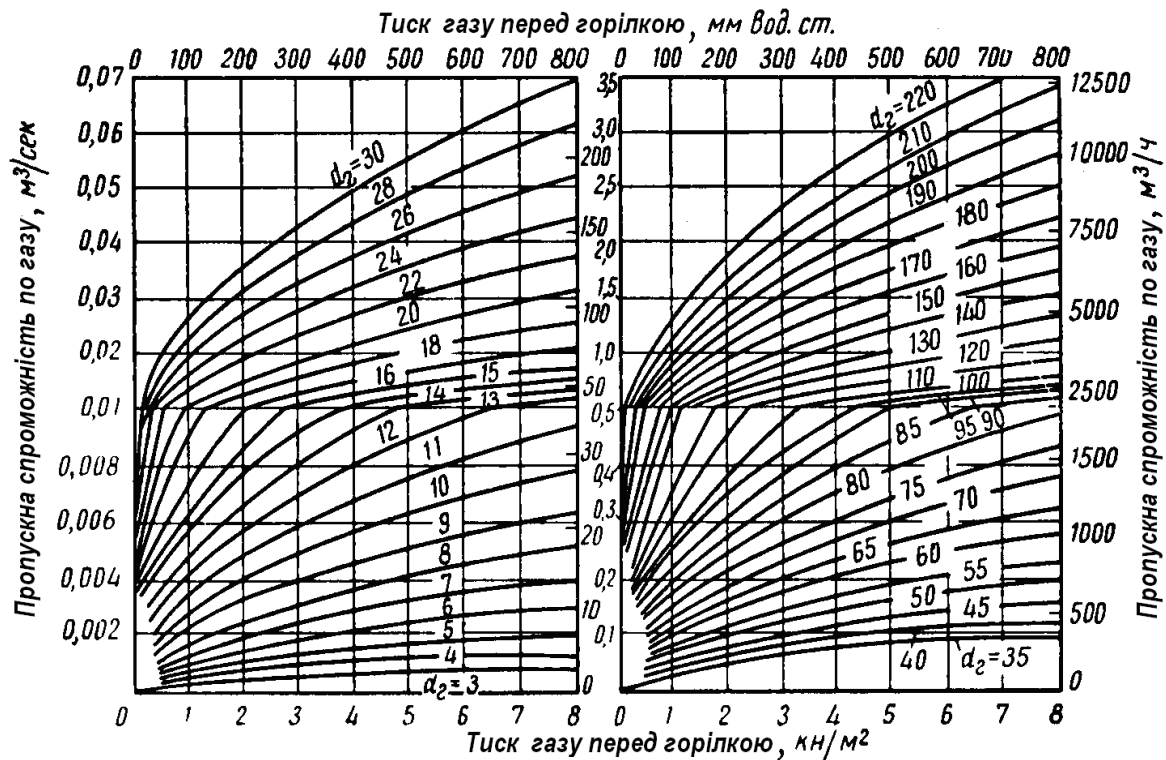


Рисунок 8.2 – Номограма для вибору діаметра газового сопла пальника типу «труба в трубі»

Якщо газ перед пальником підігрівається до температури t_{Γ} , то визначається поправковий коефіцієнт

$$k_t = \sqrt{293 / (t_{\Gamma} + 273)}. \quad (8.2)$$

Розрахункова витрата газу знаходиться як

$$V_{\text{роз.Г}} = V_{\Gamma} \sqrt{\rho_{\Gamma}} / k_t. \quad (8.3)$$

З номограми рис. 8.2 за розрахунковою витратою газу і заданим тиском газу визначається діаметр газового сопла.

Типорозмір пальника визначається з подібної номограми за розрахунковою витратою повітря горіння

$$V_{\text{п.роз}} = V_{\text{п}} / k_t, \quad (8.4)$$

де k_t визначається з (8.2) за температурою підігріву повітря та його тиску.

8.2. Пальники з частковим внутрішнім сумішоутворенням

У пальниках цього типу газ і повітря частково змішуються в об'ємі самого пальника. Для цього використовуються різного роду змішувачі (турбулізатори), вбудовані в пальник. Перемішування газу і повітря горіння сприяє кращому займанню і горінню газу, тому довжина факела полум'я подібного пальника істотно менша, ніж пальників типу «труба в трубі», і становить 10–30 вихідних діаметрів пальника.

Прикладом подібного пальника є розроблений інститутом «Теплопроект» пальник ГНП, наведений на рис.8.3.

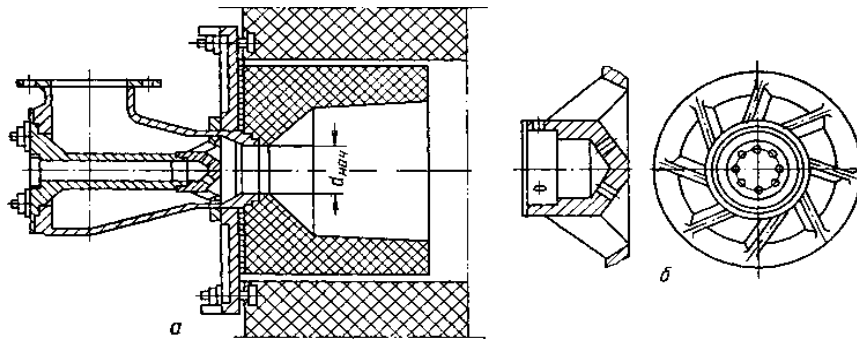


Рисунок 8.3 – Пальник типу ГНП:

a – загальний вигляд; *б* – багатосопловий наконечник

Завдяки багатосопловому турбулізатору потік газу розділяється на 8 струменів, що перемішуються з повітрям, потік якого турбулізується спеціальними лопатями. Перемішування відбувається частково в об'ємі пальника перед виходом з нього, а закінчується в керамічній чаші, яка розташована безпосередньо за пальником.

Пальники типу ГНП найчастіше використовуються в різних нагрівальних печах прохідного або камерного типу для нагрівання металу перед чистовим плющенням.

Вибір пальників цього типу виконується також за номограмами, розробленими інститутом «Теплопроект», залежно від тиску газу, повітря і необхідної продуктивності пальника. Номограми наведені на рис. 8.4.

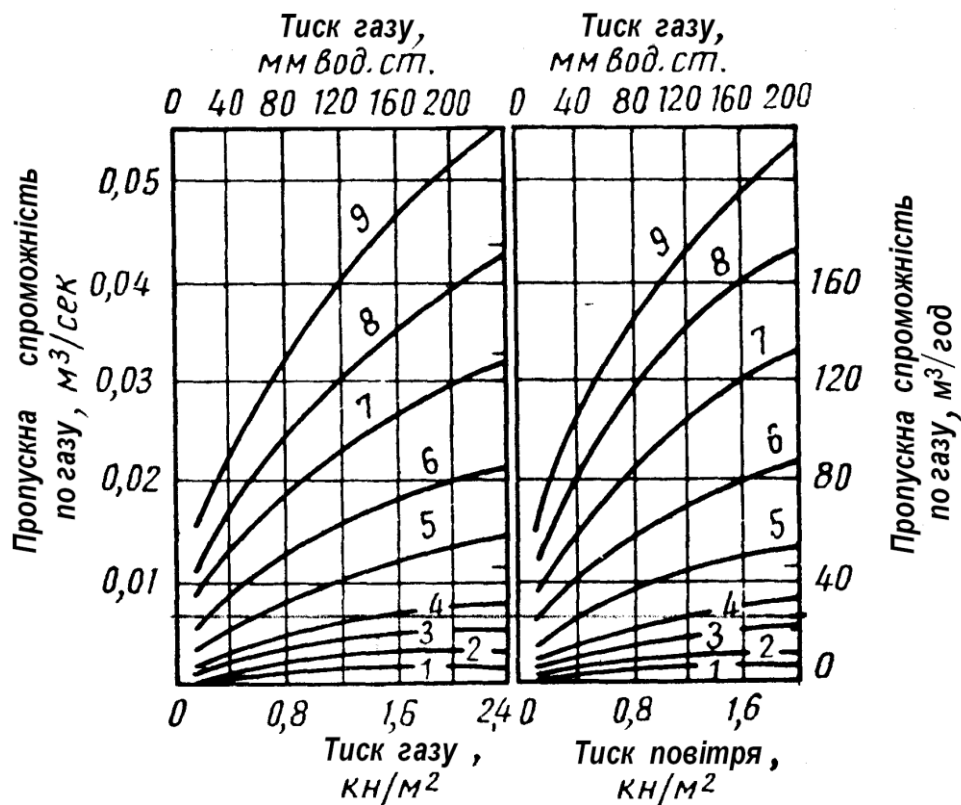


Рисунок 8.4 – Номограма для вибору пальника ГНП

8.3. Пальники з повним внутрішнім сумішоутворенням

Пальники цього типу найчастіше називають «інжекційними пальниками», оскільки струмінь газу, що витікає з газового сопла, інjektує повітря горіння. Пальники забезпечуються камерою змішення, де відбувається повне перемішування газу і повітря. Це забезпечує мінімальну довжину факела, у зв'язку з чим ці пальники інколи називають ще «безфакельними». Найбільш поширені подібні пальники в побутовій газовій апаратурі, наприклад, пальники на газових плитах, на побутових водонагрівачах та ін.

У промисловості ці пальники широко застосовуються в нагрівальних і термічних печах, де потрібна висока рівномірність розподілу температури за об'ємом робочого простору, а також у печах для безокиснювального нагрівання металу. Одна з умов реформації природного газу без сажоутворення (хороше перемішування газу і первинного повітря горіння) може бути реалізована лише за допомогою інжекційних пальників. На рис. 8.5 наведені конструкції промислових інжекційних пальників.

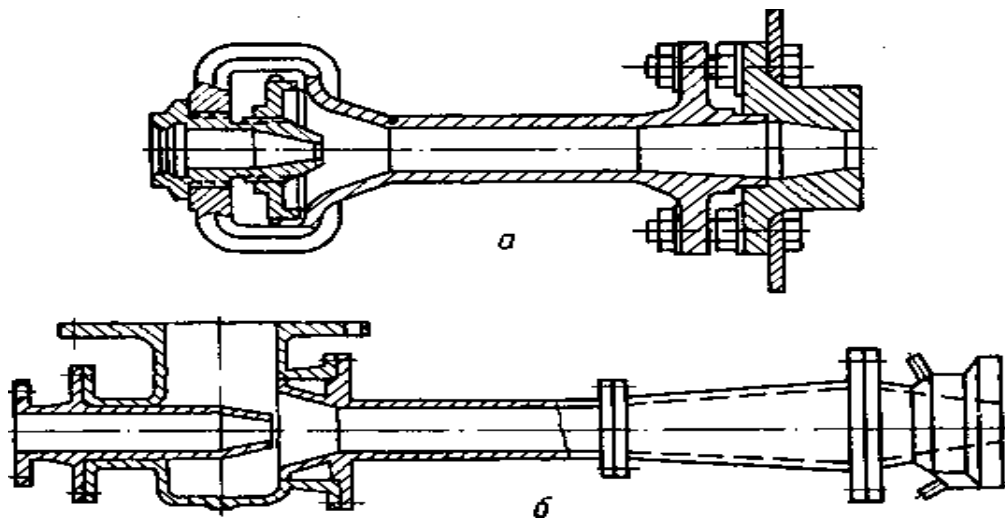


Рисунок 8.5 – Інжекційні пальники:

a – однопровідний (атмосферний) пальник; *б* – двопровідний пальник

Однопровідні інжекційні пальники (тип *a*) застосовуються зазвичай в невеликих камерних нагрівальних печах, а також у системах індивідуального газового опалювання. Регулювання якості горіння газу (надлишок повітря) здійснюється кільцевою шайбою на вході повітря.

Двопровідні пальники (тип *б*) застосовуються в термічних і нагрівальних печах. Працюють ці пальники на підвищеному тиску газу (до 1,5–2 бар), регулювання співвідношення газ-повітря (надлишок повітря) здійснюється автоматичними регулювальниками. Пальники мають більш довгу конічну камеру змішування, що дозволяє отримати велику швидкість виходу газоповітряної суміші з носика пальника. Через малу довжину факела і досить високу продуктивність пальника вихідна її частина забезпечена наконечником, що охолоджується водою.

Розрахунок цих пальників здійснюється за методикою розрахунку струминних апаратів і повинен включати такі розрахунки: розрахунок газового сопла на задану витрату газу; розрахунок коефіцієнта ежекції; розрахунок циліндрової і конічної камер змішення (їх геометричні розміри); розрахунок вихідного перерізу пальника. Розгляд цих методик розрахунку виходить за рамки даного курсу.

Практично вибір пальника проводиться за допомогою таблиць і номограм заводу-виготівника або проектанта даних пальників.

9. ТОПКОВІ ПРИСТРОЇ ДЛЯ СПАЛЮВАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА

Спалювання твердого палива здійснюється або шаровим методом, коли паливо розташоване на нерухомих або рухомих решітках, а повітря горіння подається знизу крізь решітку, або у вигляді пилу. В останньому випадку паливо перед подачею в топковий пристрій подрібнюється до пилового стану, і у такому вигляді подається разом з повітрям горіння спеціальними пиловугільними пальниками в топковий простір.

На рис. 9.1 зображена одна з конструкцій шарової топки з колосниками, що коливаються.

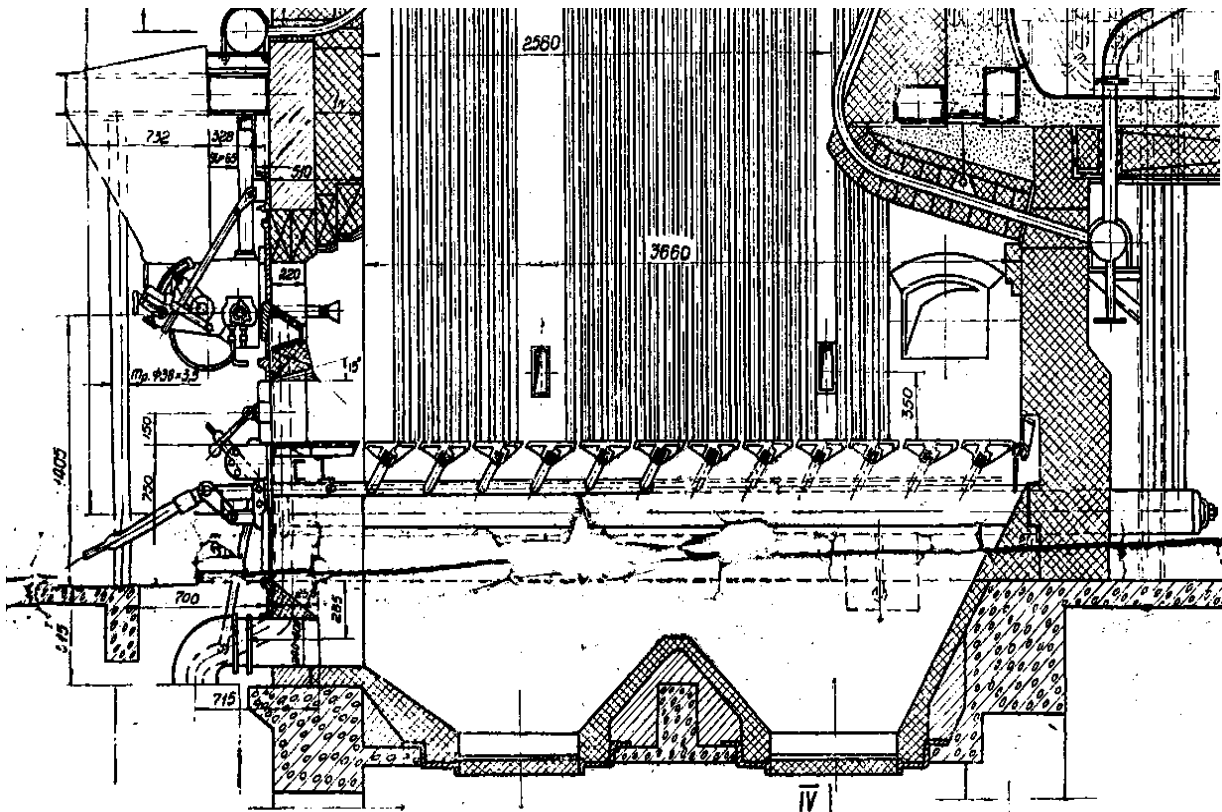


Рисунок 9.1 – Шарова топка з колосниками, що коливаються

Подібні топки застосовуються в парових котлах типу ДКВ. Топковий під утворюється рядами колосників, розташованих із зазором для проходу повітря і видалення шлаку. Паливо механічним розкидувачем подається рівномірно на всю поверхню поду.

Повітря горіння подається знизу в підподовий простір. У міру вигорання палива на колосниках утворюється шар золи, що перешкоджає проходженню

повітря крізь шар палива. Для видалення золи колосники вручну повертаються на деякий кут, і зола провалюється в золові бункери, звідки відвозиться вагонетками.

Недоліками подібних топок є нерівномірність шару палива за подом топки; втрати незгорілого палива при повороті колосників; можливість прогорання колосників, які постійно знаходяться в зоні високих температур.

Деяких недоліків цього методу спалювання твердого палива дозволяє позбутися шарова топка з рухливими (ланцюговими) решітками, конструкції яких наведені на рис. 9.2 і 9.3.

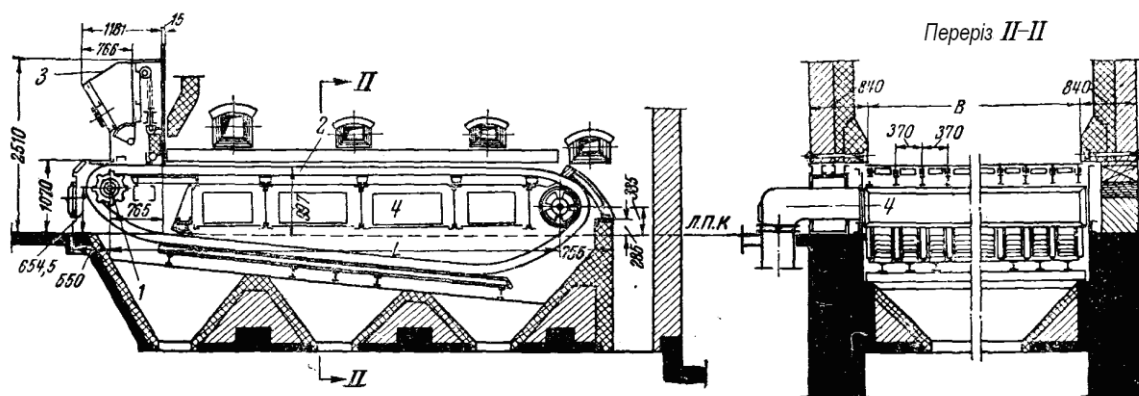


Рисунок 9.2 – Ланцюгова топкова решітка прямого ходу

Основний недолік топки з ланцюговою решіткою прямого ходу полягає в тому, що крупні шматки вугілля, маючи велику кінетичну енергію, що надає їм розкидувач, потрапляють на дальній кінець решітки і, відповідно, час їх вигорання до моменту скидання з решітки менший, ніж потрібний до повного вигорання. Тому дані решітки мають порівняно великий коефіцієнт недопалювання палива. Цей недолік частково усунений в топках з решіткою зворотного ходу. Проте обидва цих типи решіток мають загальний недолік, який полягає в тому, що періодичне нагрівання ланцюга в зоні горіння палива і охолодження в підтопковому просторі холодним повітрям горіння, приводить до досить швидкого зносу ланцюгів. Крім того, для цих решіток, як і для будь-якого іншого шарового методу спалювання твердого палива, характерне високе механічне недопалювання палива. Цей метод спалювання твердого палива не може застосовуватися для палив з малим вмістом летких (антрацити).

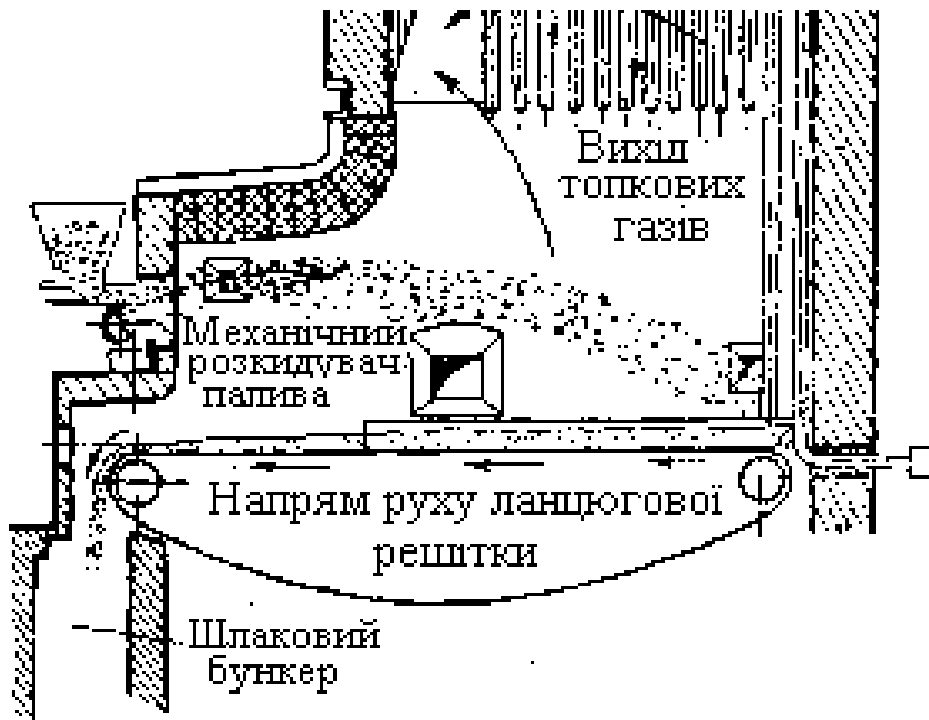


Рисунок 9.3 – Ланцюгова топкова решітка зворотного ходу

Найбільш сучасним методом спалювання твердих палив, який застосовується в сучасних енергетичних котлах, є пиловугільний метод. В цьому разі вугілля заздалегідь подрібнюється в млинах різного типу (кульові, відцентрові і так далі), а потім разом з повітрям горіння отриманий пил подається в топковий простір. На рис. 9.4 наведена одна з можливих конструкцій камерної топки з відцентровим млином.

Кускове вугілля подається в млин, де подрібнюється до пилового стану. Повітря горіння, що проходить через млин, захоплює за собою паливний пил і подається в топковий простір через амбразуру пальника. Вертикальний канал від млина до пальника відіграє роль сепаратора пилу, оскільки крупні частинки вугілля не можуть бути понесені потоком повітря і знову потрапляють у млин. Відносно крупні частинки золи випадають з топкового простору крізь нижню горловину топки в золовий бункер, а дрібні частинки несуться потоком на хвостові поверхні котла. Остання обставина обумовлює один з основних недоліків пилового способу спалювання твердого палива – замет пароперегрівача і хвостових поверхонь котла золюю палива. Для зниження цього замету в конструкції котлів на пиловугільному опалюванні мають бути передбачені спеціальні заходи з видалення частинок золи з потоку продуктів згорання (повороти потоку з сепарацією частинок золи і тому подібне).

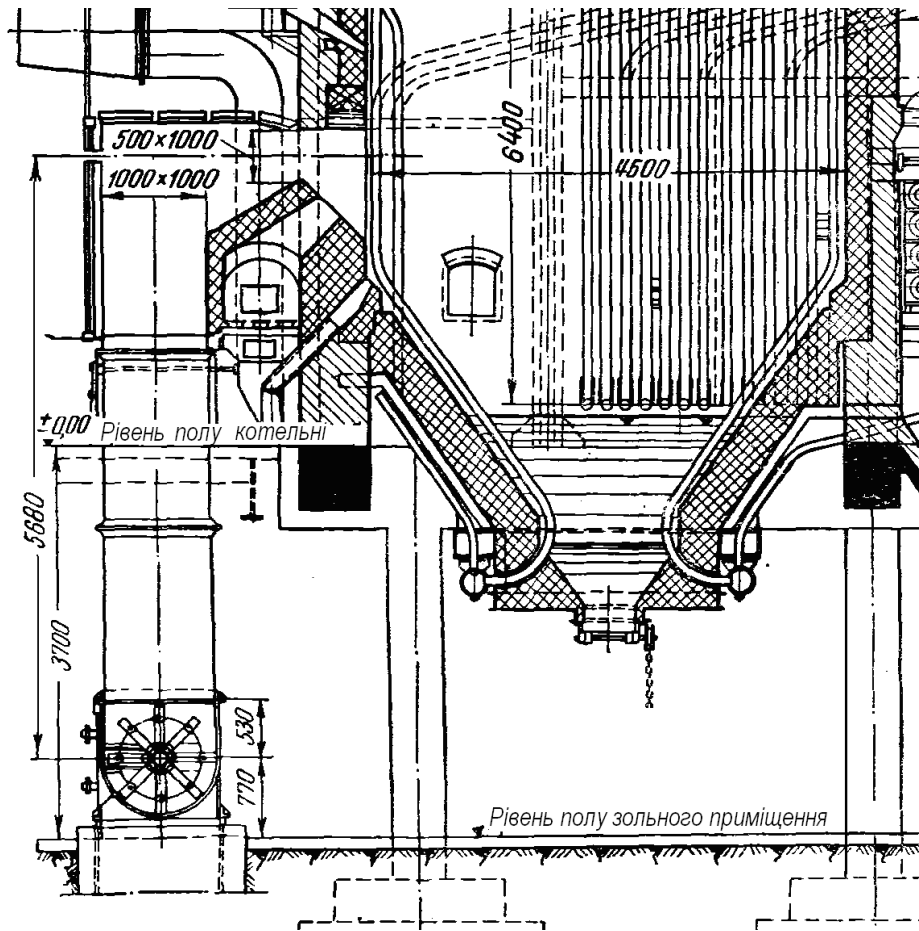


Рисунок 9.4 – Камерна топка з відцентровим млином

Слід зазначити, що розрахунок і вибір конструкції топкового пристрою для спалювання твердого палива детально розглядатиметься в курсі «Парогенератори промислових підприємств», тому даний курс обмежується лише аналізом основних конструкцій топкових пристроїв.

10. МАЗУТНІ ФОРСУНКИ

При термічній переробці (крекінгу) природного рідкого палива (нафти) виділяються легко летучі фракції (бензин, лігроїн, легкі масла). Залишок після такої переробки нафти називають **мазутом**. Він використовується як транспортне паливо (флотський мазут марок МФ1, МФ2 і МФ3, які відрізняються вмістом сірки: МФ1 – до 2 %; МФ2 – до 4 % та МФ3 більше 4 %) та як енергетичне паливо (мазут марок М40, М100, М200) або як паливо в

металургійному виробництві (мазут МП – пічний мазут). Слід зазначити, що при сучасному дефіциті нафти і відповідному її подорожчанні в енергетиці практично відмовились від застосування мазуту і використовують його тільки як аварійний запас на випадок перерви в поставках інших видів палива (вугілля).

Елементарний склад мазуту приблизно однаковий: $C^p \approx 75\%$, $H^p \approx 15\%$, $O^p \approx 5\%$, а також сірка, невелика кількість азоту та зольний залишок. У пічному мазуті присутність сірки недопустима, в енергетичному мазуті вміст сірки $S < 0,5\%$. У мазуті, який отримується з нафти північних родовищ, міститься чимала кількість парафінів, що визначає його велику в'язкість і дуже високу температуру застигання (в межах 3–30 °С). Ця обставина робить необхідним нагрів мазуту перед його спалюванням до 60–100 °С, що становить досить складну теплотехнічну задачу через високу в'язкість мазуту.

Нагрітий мазут при подачі його в топковий простір диспергується (розпилюється) за допомогою різного роду пристроїв, які називають **мазутними форсунками**. При розпилюванні мазуту дрібні краплі випаровуються, продукти випару розкладаються на більш легкі вуглеводні фракції і згорають за закономірностями горіння гомогенної горючої суміші. Крупніші краплі можуть оточуватися власними факелами, як це було показано при аналізі горіння рідкого палива.

Мазутні форсунки розділяються на два класи: форсунки механічного розпилювання і форсунки з розпилювальним середовищем. Принципові схеми мазутних форсунок наведені на рис. 10.1.

У форсунках механічного розпилювання диспергування мазуту здійснюється за рахунок кінетичної енергії мазутного струменя. Для досягнення необхідної якості розпилювання тиск мазуту перед цими форсунками має бути в межах 10–18 бар. Повітря для горіння подається вентилятором до кореня мазутного факела.

У форсунках з розпилювальним середовищем високого тиску як розпилювач найчастіше використовується повітря з тиском порядку 6–8 бар від компресора (приблизно 10–15 % від необхідної витрати), а інше повітря від вентилятора подається до кореня мазутного факела. На парових котлах інколи застосовуються форсунки, де як розпилювальне середовище використовується водяна пара. Це знижує температуру мазутного факела на 150–200 °С.

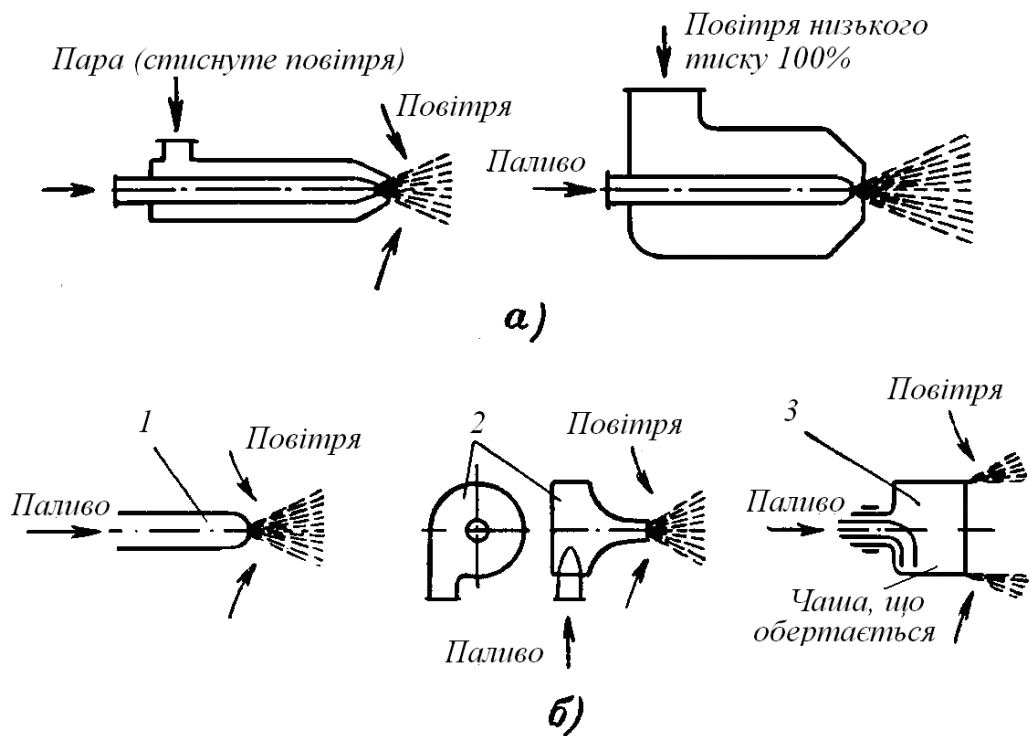


Рисунок 10.1 – Принципові схеми мазутних форсунок:
 а – з розпилювальним середовищем (високого і низького тиску);
 б – механічного розпилювання: 1 – прямоструминна; 2 – відцентрова;
 3 – з розпилювальною чашею.

На рис. 10.2 наведено конструкції двох мазутних форсунок високого тиску. Форсунка типу *а* призначена для опалювання нагрівальних печей. У ній мазут, який подається під тиском по центральній трубці, потрапляє в потік повітря, що рухається з надзвуковою швидкістю в частині сопла, що розширюється. При цьому відбувається дроблення крапель мазуту на досить дрібні фракції, що забезпечує хороший контакт палива і окиснювача (повітря).

Форсунка типу *б* розроблена Уральським політехнічним інститутом (УПІ) і призначена для опалювання мартенівських печей, тому її продуктивність істотно вища, ніж форсунки типу *а*. Мазут під тиском порядку 8 бар потрапляє периферійними каналами в частину повітряного сопла, що розширюється. Це забезпечує досить тонке розпилювання мазуту. У зв'язку з високою температурою в робочому просторі мартенівської печі передня частина форсунки (носик) охолоджується водою.

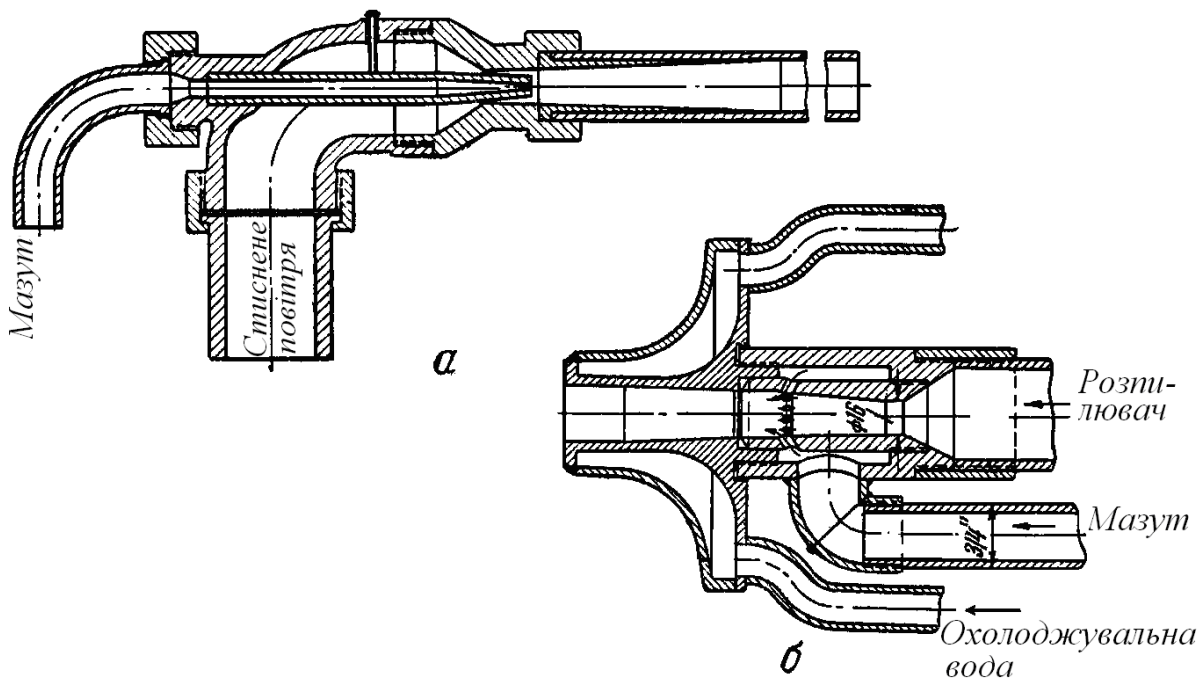


Рисунок 10.2 – Повітряні форсунки високого тиску:
a – форсунка Доброхотова-Казанцева; *б* – форсунка УПІ-К-15 (Кокарева)

Конструкція мазутної форсунки низького тиску показана на рис. 10.3. Надлишковий тиск повітря перед форсунками низького тиску складає 5–10 кПа, що визначає форму повітряного сопла форсунки, яке звужується. Мазут подається через центральну трубку, також виконану у вигляді сопла, яке звужується.

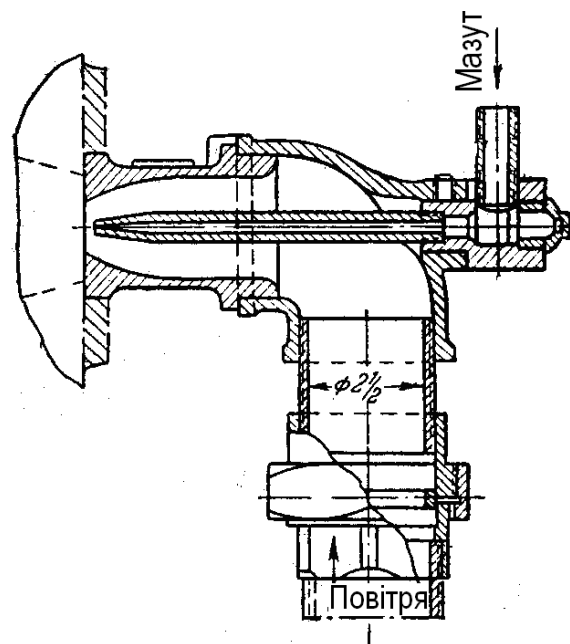


Рисунок 10.3 – Мазутна форсунка низького тиску (типу Роквелл)

Тиск мазуту перед форсункою знаходиться в межах 1,5–2,5 бар. Форсунки подібного типу застосовуються для опалювання термічних і ковальських нагрівальних печей.

11. ЗАДАЧІ ІЗ СТАТИКИ ГОРІННЯ

11.1. Визначити склад продуктів згорання і необхідну температуру підігрівання повітря горіння при реформації газоподібного палива з сажоутворенням, якщо: склад палива – $\text{CH}_4 = 90\%$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 5\%$; $\text{CO}_2 = 3\%$; $\text{N}_2 = 2\%$; $\alpha = 0,5$; $t_p = 1330\text{ }^\circ\text{C}$.

Розв'язання. Об'єм повітря первинного горіння (для реформації)

$$V_{\text{п}} = \alpha \cdot 4,76(2 \text{CH}_4 + 3,5 \text{C}_2\text{H}_6) = 0,5 \cdot 4,76(2 \cdot 0,9 + 3,5 \cdot 0,05) = 4,7 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г.}$$

Об'єм азоту

$$V_{\text{N}_2} = 0,79V_{\text{в}} + \text{N}_2 = 0,79 \cdot 4,7 + 0,02 = 3,74 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г.}$$

Склад продуктів згорання за умови, що гомологи метану повністю розклалися, буде

$$V_{\text{п.с}} = V_{\text{N}_2} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CH}_4}.$$

Об'єм водяної пари, пропорційний коефіцієнту надлишку повітря за умови повного згорання частинки палива

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha (2 \text{CH}_4 + 3 \text{C}_2\text{H}_6) = 0,5(2 \cdot 0,9 + 3 \cdot 0,05) = 0,975 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г.}$$

Позначимо кількість метану, що розклався за реакцією $\text{C}_\text{T} + 2 \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4$, як Y .

Тоді кількість утвореного водню буде

$$V_{\text{H}_2} = 2Y + (1 - \alpha) \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6 = 2Y + 0,5 \cdot 3 \cdot 0,05 = 2Y + 0,075.$$

Кількість метану, що залишилася в продуктах реформації, буде

$$V_{\text{CH}_4} = (1 - \alpha) \text{CH}_4 - Y = 0,5 \cdot 0,9 - Y = 0,45 - Y.$$

При рівноважному стані кількість метану і водню в продуктах реформації визначається константою рівноваги реакції розкладання метану, яку визначимо для реакції $\text{C}_T + 2 \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4$ з виразу:

$$K_c^{(1)} = b(0,14956 + b(-0,78191 + b(1,52225 + b(-1,31575 + 0,43538 \cdot b))))),$$

де $b = 1000/t_p$. Тоді

$$K_c^{(1)} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{V_{\text{H}_2}^2} = \frac{0,45 - Y}{(2Y + 0,075)^2} = 0,00158.$$

Отримуємо квадратне рівняння $Y^2 + 156,325 Y - 70,311 = 0$. Звідки $Y = 0,4485$.

Тоді об'єм метану в продуктах реформації

$$V_{\text{CH}_4} = 0,45 - Y = 0,45 - 0,4485 = 0,0015 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г}.$$

Об'єм водню в продуктах реформації

$$V_{\text{H}_2} = 2Y + 0,075 = 2 \cdot 0,4485 + 0,075 = 0,972 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г}.$$

Наявність вільного вуглецю в продуктах реформації приводить до реакції відновлення вуглекислого газу до оксиду вуглецю $\text{C} + \text{CO}_2 \Leftrightarrow 2 \text{CO}$.

Позначимо кількість вуглекислого газу, що відновився, як X . Тоді об'єм оксиду вуглецю в продуктах реформації $V_{\text{CO}} = 2X$.

Об'єм вуглекислого газу

$$V_{\text{CO}_2} = \alpha (\text{CH}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_6) - X = 0,5 \cdot (0,9 + 2 \cdot 0,05) - X = 0,5 - X.$$

Співвідношення між вмістом у продуктах реформації водню, водяної пари, оксиду вуглецю і вуглекислого газу в рівноважному стані визначається константою рівноваги реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, яку визначимо з

$$K_c^{(2)} = b \cdot (45,65254 + b \cdot (-236,35218 + b \cdot (453,82659 + b \cdot (-379,91983 + 117,25531 \cdot b))))).$$

Маємо рівняння для визначення X у вигляді

$$K_c^{(2)} = \frac{V_{\text{CO}_2} V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(0,5 - X) \cdot 0,972}{2X \cdot 0,975} = 0,3704 ,$$

звідки $X = 0,287$. Отримуємо $V_{\text{CO}_2} = 0,45 - X = 0,45 - 0,287 = 0,163 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г}$,
 $V_{\text{CO}} = 2X = 0,574 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г}$.

Об'єм продуктів реформації

$$\begin{aligned} V_{\text{п.р}} &= V_{\text{N}_2} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CH}_4} = \\ &= 3,543 + 0,172 + 0,556 + 0,972 + 1,05 + 0,0015 = 6,3095 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г}. \end{aligned}$$

Кількість утвореного вуглецю у вигляді сажі

$$\begin{aligned} C_{\text{T}} &= [Y - X + 2(1 - \alpha)C_2H_6] \cdot 12/22,4 = \\ &= [0,4485 - 0,287 + 2 \cdot 0,5 \cdot 0,05] \cdot 12/22,4 = 0,113 \text{ кг}/\text{нм}^3\text{Г}. \end{aligned}$$

Для складання теплового балансу горіння необхідно визначити хімічно зв'язану теплоту, що відноситься продуктами реформації з розрахунку на 1 м^3 вихідного газу. Скористаємося співвідношеннями (1.9) і (1.10).

Вуглець у вигляді сажі відносить з собою теплоту

$$Q_1 = 33,9 \cdot 0,113 = 3,87 \text{ МДж}/\text{нм}^3\text{Г}.$$

Водень і оксид вуглецю, що утворилися, а також метан, який не розклався, відносять теплоту

$$\begin{aligned} Q_2 &= 10,8H_2 + 12,6CO + 35,9CH_4 = 10,8 \cdot 0,972 + 12,6 \cdot 0,574 + 35,9 \cdot 0,0015 = \\ &= 17,78 \text{ МДж}/\text{нм}^3\text{Г}. \end{aligned}$$

Загальна кількість хімічної теплоти, що відноситься продуктами реформації

$$Q_x = Q_1 + Q_2 = 3,87 + 17,78 = 21,65 \text{ МДж}/\text{нм}^3\text{Г}.$$

Відновна реакція є ендотермічною, а її тепловий ефект становить $q_{\text{енд}} = 8,3 \text{ МДж}/\text{нм}^3$. Тоді загальні втрати теплоти на ендотермічну реакцію складуть

$$Q_{\text{енд}} = q_{\text{енд}} X = 8,3 \cdot 0,287 = 2,38 \text{ МДж}/\text{нм}^3\text{Г}.$$

Вихідний газ має теплотворну здатність

$$Q_H^c = 35,9C_{H_4} + 63,7C_{C_2H_6} = 35,9 \cdot 0,9 + 63,7 \cdot 0,05 = 35,5 \text{ МДж/нм}^3\text{Г.}$$

З теплового балансу процесу (вважаючи його адіабатним) визначимо необхідну температуру підігрівання повітря, що подається на реформацію:

$$Q_H^c + I_{II} - Q_x - Q_{\text{енд.}} = t_T (V_{N_2} c'_{pN_2} + V_{CO_2} c'_{pCO_2} + \\ + V_{CO} c'_{pCO} + V_{H_2} c'_{pH_2} + V_{H_2O} c'_{pH_2O} + V_{CH_4} c'_{pCH_4})$$

$$(35,5 - 21,65 - 2,38) \cdot 10^3 + I_B =$$

$$= 1327(3,74 \cdot 1,42 + 0,172 \cdot 2,29 + 0,574 \cdot 1,447 + 0,972 \cdot 1,35 + 0,975 \cdot 1,8 + 0,0015 \cdot 1,68),$$

звідки $I_{II} = 1276 \text{ кДж/м}^3\text{Г}$. Враховуючи, що $I_{II} = V_{II} c'_{pII} t_{II}$, маємо $t_{II} = 205 \text{ }^\circ\text{C}$.

Витрата вторинного повітря для допалювання продуктів реформації

$$V_{\text{вт. II}}^0 = 8,89C_T + 4,76[2V_{CH_4} + 0,5(V_{CO} + V_{H_2})] = \\ = 8,89 \cdot 0,113 + 4,76 \cdot (0,003 + 0,5 \cdot 1,546) = 4,7 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г.}$$

11.2. Визначити склад продуктів реформації і необхідну температуру підігрівання повітря горіння при реформації газоподібного палива без сажоутворення, якщо: склад палива – $CH_4 = 90 \%$; $C_2H_6 = 5 \%$; $CO_2 = 3 \%$; $N_2 = 2 \%$; $\alpha = 0,5$; $t_p = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розв'язання. Об'єм повітря первинного горіння (для реформації)

$$V_{II} = \alpha \cdot 4,76(2C_{CH_4} + 3,5C_{C_2H_6}) = 0,5 \cdot 4,76 \cdot (2 \cdot 0,9 + 3,5 \cdot 0,05) = 4,7 \text{ м}^3/\text{м}^3\text{Г.}$$

Об'єм азоту

$$V_{N_2} = 0,79V_{II} + N_2 = 0,79 \cdot 4,7 + 0,02 = 3,733 \text{ м}^3/\text{м}^3\text{Г.}$$

Вважаючи, що при хорошому перемішуванні палива і повітря, вуглеводи окиснюються повністю з утворенням як продуктів повного, так і неповного горіння, склад продуктів реформації буде

$$V_{II,p} = V_{N_2} + V_{CO_2} + V_{CO} + V_{H_2} + V_{H_2O}.$$

Позначивши $V_{CO_2} = X$, $V_{CO} = Y$, $V_{H_2} = Z$, $V_{H_2O} = U$, складемо баланси вуглецю, водню і кисню у вихідних речовинах і продуктах реформації.

Отримуємо:

баланс вуглецю

$$\text{CH}_4 + 2 \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 = X + Y, \quad 1,03 = X + Y;$$

баланс водню

$$2 \text{CH}_4 + 3 \text{C}_2\text{H}_6 + 0,0161 \cdot V_B = Z + U; \quad 2,0257 = Z + U;$$

баланс кисню

$$\text{CO}_2 + 0,21 V_B + 0,5 \cdot 0,0161 \cdot V_B = X + 0,5(Y + U), \quad 1,0548 = X + 0,5(Y + U).$$

Співвідношення між вмістом е продуктах реформації H_2 , H_2O , CO , і CO_2 у рівноважному стані, як і у попередньому випадку, визначається константою рівноваги реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, що знаходиться, як у попередній задачі:

$$K_c^{(2)} = \frac{V_{\text{CO}_2} V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X \cdot Z}{Y \cdot U} = 0,3905.$$

У результаті отримуємо систему чотирьох рівнянь з чотирма невідомими. Для розв'язання цієї системи виразимо всі невідомі величини через X . Отримуємо:

$$Y = 1,03 - X; \quad U = 1,0797 - X; \quad Z = 0,946 + X.$$

Підставимо отримані співвідношення в константу рівноваги

$$K_c^{(2)} = \frac{X \cdot Z}{Y \cdot U} = \frac{X(0,946 + X)}{(1,03 - X)(1,0797 - X)} = 0,3905.$$

Отримуємо квадратне рівняння відносно X

$$0,6095 X^2 + 1,7698 X - 0,4343 = 0,$$

розв'язання якого $X = 0,2276$. Тоді $Y = 0,8024$; $U = 0,8521$; $Z = 1,1736$.

Склад продуктів реформації:

$$\begin{aligned} V_{\text{п.р}} &= V_{\text{N}_2} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= 3,543 + 0,2045 + 0,8246 + 1,2534 + 0,7686 = 6,594 \text{ м}^3/\text{м}^3\text{Г}. \end{aligned}$$

Подібна реформація газоподібного палива призначена для створення в робочому просторі нагрівальної печі безокиснювальної атмосфери, для якої повинні виконуватися співвідношення $\text{CO}/\text{CO}_2 > 3,5$; $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} > 1,5$. Перевіримо склад продуктів реформації на цю умову: $V_{\text{CO}}/V_{\text{CO}_2} = 3,52$; $V_{\text{H}_2}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,38$. Таким чином, склад продуктів реформації достатньо добре відповідає вимогам, що ставляться.

Складемо тепловий баланс адіабатного горіння за даних умов і знайдемо температуру підігрівання повітря. Для цього визначимо хімічно зв'язану теплоту, що відноситься продуктами реформації:

$$Q_x = 10,8 \text{ H}_2 + 12,6 \text{ CO} = 10,8 \cdot 1,1736 + 12,6 \cdot 0,8024 = 22,78 \text{ МДж/м}^3\text{Г.}$$

Тепловий баланс буде мати вигляд

$$Q_{\text{H}}^c + I_{\text{п}} - Q_x = t_{\text{T}}(V_{\text{N}_2} c'_{\text{pN}_2} + V_{\text{CO}_2} c'_{\text{pCO}_2} + V_{\text{CO}} c'_{\text{pCO}} + V_{\text{H}_2} c'_{\text{pH}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} c'_{\text{pH}_2\text{O}}).$$

$$(35,5 - 22,78) \cdot 10^3 + I_{\text{п}} = \\ = 1300(3,733 \cdot 1,45 + 0,2276 \cdot 2,34 + 0,8024 \cdot 1,47 + 1,1736 \cdot 1,37 + 0,8521 \cdot 1,85).$$

Звідки ентальпія повітря $I_{\text{п}} = 682 \text{ кДж/м}^3\text{Г}$. Температуру підігріву повітря визначимо послідовним наближенням з $I_{\text{п}} = V_{\text{п}} c'_{\text{pп}} t_{\text{п}}$. Отримуємо температуру повітря $t_{\text{п}} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$.

Витрата вторинного повітря для допалювання продуктів реформації

$$V_{\text{вт.п}}^0 = 4,76[0,5(V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2})] = 4,76 \cdot 0,5 \cdot 1,976 = 4,7 \text{ нм}^3/\text{нм}^3\text{Г.}$$

12. ЗАДАЧІ З ДИНАМІКИ ГОРІННЯ

12.1. Визначити основні параметри займання і горіння гомогенної газової суміші за адіабатних умов, якщо кінетичні параметри суміші: $E = 83,7 \text{ МДж/моль}$; $k_0 = 2 \cdot 10^6 \text{ 1/с}$; температура адіабатного горіння $T_a = 1600 + T_0$. Початкова температура суміші $T_{01} = 300 \text{ К}$; $T_{02} = 1000 \text{ К}$.

Розв'язання. При $T_{a1} = 1900 \text{ К}$ безрозмірні параметри $\theta_{01} = 0,16$; критерій Арреніуса $\text{Arr}_1 = 83,7 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 1900) = 5,29$.

Використовуючи (4.23), отримуємо

$$\xi_{ад1} = 0,0125 \cdot \exp(5,29/0,16) = 3 \cdot 10^{12}; \tau_{ад1} = \xi_{ад1}/k_0 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ с} = 416 \text{ г.}$$

При $T_{a2} = 2600 \text{ К}$ безрозмірні параметри $\theta_{02} = 0,385$; критерій Арреніуса $Arr_2 = 83,7 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 2600) = 3,87$. Використовуючи (4.23), отримуємо

$$\xi_{ад2} = 0,0125 \cdot \exp(3,87/0,385) = 2,3 \cdot 10^4; \tau_{ад2} = \xi_{ад2}/k_0 = 0,012 \text{ с.}$$

Температура займання за (4.24)

$$\theta_{в1} = 0,6 \exp(0,04 \cdot 5,29) = 0,74 \text{ и } T_{в1} = 1408 \text{ К.}$$

$$\theta_{в2} = 0,6 \exp(0,04 \cdot 3,87) = 0,7 \text{ и } T_{в2} = 1821 \text{ К.}$$

Температура максимуму тепловиділення за (4.25)

$$\theta_1^* = 0,5 \cdot 5,29 (\sqrt{1 + 4/5,29} - 1) = 0,86 \text{ и } T_1^* = 1634 \text{ К;}$$

$$\theta_2^* = 0,5 \cdot 3,87 (\sqrt{1 + 4/3,87} - 1) = 0,824 \text{ и } T_2^* = 2143 \text{ К.}$$

Час горіння за (4.26):

$$\Delta \xi_{г1} = \frac{1 - 0,16}{1 - 0,86} \exp(5,29/0,86) = 2815 \text{ и } \tau_{г1} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с;}$$

$$\Delta \xi_{г2} = \frac{1 - 0,385}{1 - 0,824} \exp(3,87/0,824) = 11,8 \text{ и } \tau_{г2} = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ с.}$$

12.2. Для умов попередньої задачі визначити основні параметри займання суміші в циліндровій посудині $d = 100 \text{ мм}$, $h = 100 \text{ мм}$, якщо коефіцієнт тепловіддачі до стінки посудини $\alpha = 120 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К})$, теплофізичні характеристики суміші: $c_p = 1,63 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $\rho = 1,28 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Розв'язання. Визначимо критичні значення критерію тепловідводу за (4.37)

$$\mu_{кр1} = 10 \cdot \exp(-0,9 \cdot 5,29/0,16) = 1,19 \cdot 10^{-12};$$

$$\mu_{кр2} = 10 \cdot \exp(-0,9 \cdot 3,87/0,385) = 1,18 \cdot 10^{-3}.$$

Знайдемо значення критерію тепловідводу по (4.29), враховуючи $F = \pi(0,1 \cdot 0,1 + 0,1^2/2) = 0,0471 \text{ м}^2$, $V = \pi \cdot 0,1^2 \cdot 0,1/4 = 7,85 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$:

$$\mu = 120 \cdot 0,0471 / (1630 \cdot 1,28 \cdot 7,85 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^6) = 1,72 \cdot 10^{-6}.$$

У першому випадку $\mu > \mu_{кр1}$ й, таким чином, запалювання не відбудеться. В другому випадку $\mu \ll \mu_{кр2}$ і параметри горіння практично не відрізняються від параметрів адіабатного горіння.

12.3. Визначити довжину камери згорання газової турбіни і витрату палива, якщо склад палива $CH_4 = 90\%$, $C_2H_6 = 10\%$, коефіцієнт надлишку повітря $\alpha = 1,1$; $Q_n^c = 700$ МДж/моль; енергія активації $E = 95$ МДж/моль; $k_0 = 3,2 \cdot 10^{12}$. Діаметр камери $d = 0,3$ м. Зовнішня поверхня камери охолоджується, і її температура дорівнює початковій температурі суміші $T_0 = 350$ К. Коефіцієнт тепловіддачі від газової суміші к поверхні камери $\alpha_\Sigma = 200$ Вт/(м²К). Теплофізичні характеристики суміші: $c'_p = 1,9$ кДж/(м³К); $a = 32 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Фронт полум'я вважати плоским.

Розв'язання. Об'єм повітря горіння:

$$V_{п} = 4,76 \cdot \alpha (2CH_4 + 3,5C_2H_6) = 4,76 \cdot 1,1 (1,8 + 0,35) = 11,25 \text{ м}^3 \text{ п./м}^3 \text{ Г.}$$

$$\text{Об'єм суміші } V_{см} = V_{г} + V_{в} = 1 + 11,25 = 12,25 \text{ м}^3 \text{ см./м}^3 \text{ Г.}$$

Концентрація палива в суміші

$$C_0 = V_{г}/(V_{см} \mu \nu_n) = 1/(12,25 \cdot 22,4) = 3,64 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

Температура адіабатного горіння

$$T_a = T_0 + Q_n^c C_0 / c'_p = 350 + 7 \cdot 10^5 \cdot 3,64 \cdot 10^{-3} / 1,9 = 1691 \text{ К.}$$

$$\text{Безрозмірні параметри процесу: } \theta_0 = T_0 / T_a = 350 / 1691 = 0,207.$$

$$\text{Arr} = E / (RT_a) = 95 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 1691) = 6,75;$$

$$\mu = \alpha U / (F c'_p k_0) = 200 \cdot 10^{-3} \cdot \pi \cdot 0,3 \cdot 4 / (\pi \cdot 0,3^2 \cdot 1,9 \cdot 3,2 \cdot 10^{12}) = 4,38 \cdot 10^{-13}.$$

Критичне значення параметра тепловідводу

$$\mu_{кр} = 10 \cdot \exp(-0,9 \text{ Arr} / \theta_0) = 10 \cdot \exp(-0,9 \cdot 6,75 / 0,207) = 1,8 \cdot 10^{-12}.$$

Відношення $\mu / \mu_{кр} = 0,244$, і зниження швидкості розповсюдження фронту полум'я

$$Re_{т} / Re_a = 0,365 + 0,635 \cdot \exp(-2,5 \mu / \mu_{кр}) = 0,365 + 0,635 \cdot \exp(-2,5 \cdot 0,244) = 0,71.$$

Нормальна швидкість розповсюдження фронту полум'я при адіабатному горінні

$$U_{\text{на}} = 0,23 \sqrt{ak_0 \theta_0^5 \exp(-1,5 \text{ Arr})} = \\ = 0,23 \sqrt{32 \cdot 10^{-5} 3,2 \cdot 10^{12} 0,207^5 \exp(-1,5 \cdot 6,75)} = 0,91 \text{ м/с.}$$

Нормальна швидкість розповсюдження фронту полум'я при наявності тепловідводу

$$U_{\text{нт}} = U_{\text{на}} \sqrt{0,71} = 0,91 \cdot 0,843 = 0,77 \text{ м/с.}$$

Період індукції при адіабатному займанні

$$\xi_a = 0,0125 \exp(\text{Arr} / \theta_0) = 0,0125 \cdot \exp(6,75 / 0,207) = 1,8 \cdot 10^{12};$$

$$\text{й } \tau_a = \xi_a / k_0 = 1,8 / 3,2 = 0,56 \text{ с.}$$

Збільшення періоду індукції при теплообміні

$$\xi_a / \xi_{\text{т}} = 1,08 - 0,68 \mu / \mu_{\text{кр}} = 1,08 - 0,68 \cdot 0,244 = 0,914 \quad \text{і} \quad \tau_{\text{т}} = \tau_a / 0,914 = 0,61 \text{ с.}$$

Враховуючи, що час горіння набагато менше часу індукції (див. вище), довжина камери згоряння

$$L_{\text{кс}} = U_{\text{нт}} \cdot \tau_{\text{т}} = 0,77 \cdot 0,61 = 0,47 \text{ м.}$$

Об'ємна витрата продуктів згоряння на камеру

$$V_{\text{пз}} = U_{\text{нт}} \cdot F = 0,77 \cdot 0,0707 = 0,544 \text{ м}^3/\text{с.}$$

З огляду на $\mu / \mu_{\text{кр}} = 0,244$ можна вважати, що температура горіння близька до адіабатної, тоді витрата продуктів згоряння за нормальних умов

$$V_{\text{пс.н}} = V_{\text{пз}} T_{\text{н}} / T_{\text{а}} = 0,544 \cdot 273 / 1691 = 0,0878 \text{ нм}^3/\text{с.}$$

Враховуючи, що на 1 нм^3 газу вихід продуктів згоряння становить $12,25 \text{ нм}^3$, витрата газу на камеру згоряння

$$V_{\text{г}} = V_{\text{пс.н}} / 12,25 = 7,16 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{с} = 25,8 \text{ нм}^3/\text{г.}$$

12.4. Визначити область горіння частинок антрациту в топковій камері при $T_r = 1400\text{K}$ для діаметрів 1 мм і 0,1 мм при концентрації кисню 10 %.

Розв'язання. Використовуючи відому з табл. 6.1 енергію активації реакції (1) для антрациту $E_{(1)} = 155$ МДж/моль, визначимо кінетичні константи для реакцій «сухої газифікації», використовуючи (6.14) і (6.15).

$$\lg(k_{01}) = 0,02E_{(1)} + 2 = 0,02 \cdot 155 + 2 = 5,1 ; k_{01} = 1,26 \cdot 10^5 \text{ м/с.}$$

$$E_{(2)} = 1,1E_{(1)} = 1,1 \cdot 155 = 170 \text{ МДж/моль; } \lg(k_{02}) = 0,02E_{(2)} + 2 = 0,02 \cdot 170 + 2 = 5,41 ;$$

$$k_{02} = 2,57 \cdot 10^5 \text{ м/с.}$$

$$E_{(3)} = 2,2E_{(1)} = 2,2 \cdot 155 = 341 \text{ МДж/моль; } \lg(k_{03}) = 0,02E_{(3)} + 2 = 0,02 \cdot 341 + 2 = 8,82 ;$$

$$k_{03} = 6,6 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

Для гетерогенних реакцій визначимо температуру поверхні частинки за (6.44) для частинки $\delta_1 = 1$ мм і $\delta_2 = 0,1$ мм відповідно

$$\Delta T_1 = 0,206(1900 - T_r)^{0,74} \delta^{0,16} C_{O_2} = 0,206(1900 - 1400)^{0,74} 10 = 205 \text{ }^\circ\text{C,}$$

$$\Delta T_2 = 0,206(1900 - T_r)^{0,74} \delta^{0,16} C_{O_2} = 205 \cdot 0,1^{0,16} 10 = 142 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Тоді $T_{п1} = 1605$ К, $T_{п2} = 1542$ К. Використовуючи закон Арреніуса, знайдемо константи швидкості для гетерогенних реакцій

$$k_{j,i} = k_{0j,i} \cdot \exp(-E_{(j)}/RT_{пi}).$$

Отримуємо:

$$k_{1,1} = 1,14 \text{ м/с, } k_{1,2} = 0,71 \text{ м/с, } k_{2,1} = 0,73 \text{ м/с; } k_{2,2} = 0,43 \text{ м/с;}$$

$$k_{3,1} = 0,0053 \text{ м/с; } k_{3,2} = 0,0019 \text{ м/с.}$$

Для реакції горіння СО $E_4 = 96,3$ МДж/моль, $k_{04} = 7,05 \cdot 10^6$ 1/с. Тоді

$$k_4 = k_{04} \cdot \exp(-E_{(4)}/RT_r) = 7,05 \cdot 10^6 \cdot \exp(-96,3 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 1400)) = 1,8 \cdot 10^3 \text{ 1/с.}$$

Для визначення інтенсивності дифузійного перенесення маси необхідно знайти швидкість газового потоку відносно частинки палива, що стаціонарно рухається в потоці. Для заданих розмірів частинок знайдемо критерій Кирпичова за (6.51), прийнявши $\rho = 1300$ кг/м³ та визначивши з рівняння стану $\rho_0 = P/RT_r = 10^5 / (287 \cdot 1400) = 0,25$ кг/м³. З таблиці $\nu = 2 \cdot 10^{-4}$ м²/с

$$Ki_1 = \delta_1 \sqrt[3]{\frac{4g(\rho - \rho_0)}{3\rho_0 v^2}} = 10^{-3} \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 9,8 \cdot (1300 - 0,25)}{3 \cdot 0,25 \cdot (2 \cdot 10^{-4})^2}} = 11,9.$$

$$Ki_2 = \delta_2 \sqrt[3]{\frac{4g(\rho - \rho_0)}{3\rho_0 v^2}} = 10^{-4} \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 9,8 \cdot (1300 - 0,25)}{3 \cdot 0,25 \cdot (2 \cdot 10^{-4})^2}} = 1,19.$$

З (6.53) знайдемо критерій Шиллера для двох розмірів частинок.

$$Sch_1 = \frac{Ki_1^2}{24(1 + Ki_1^{1,5}/36)} = \frac{11,9^2}{24(1 + 11,9^{1,5}/36)} = 2,76$$

$$Sch_2 = \frac{Ki_2^2}{24(1 + Ki_2^{1,5}/36)} = \frac{1,19^2}{24(1 + 1,19^{1,5}/36)} = 0,06.$$

Швидкість витання для двох розмірів частинок

$$w_{\text{вит1}} = 2,76 \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,25}{4 \cdot 9,8(1300 - 0,25) \cdot 2 \cdot 10^{-4}}} = 6,9 \text{ м/с};$$

$$w_{\text{вит2}} = 0,06 \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,25}{4 \cdot 9,8(1300 - 0,25) \cdot 2 \cdot 10^{-4}}} = 0,15 \text{ м/с}.$$

Критерій Рейнольдса

$$Re_1 = w_{\text{вит1}} \delta_1 / \nu = 6,9 \cdot 10^{-3} / 2 \cdot 10^{-4} = 34,5 ;$$

$$Re_2 = w_{\text{вит2}} \delta_2 / \nu = 0,15 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-4} = 0,075.$$

З огляду на те, що критерій Рейнольдса для $\delta_2 = 0,1$ мм малий, можна вважати, що $Nu_2 = 2$.

$$\text{Для } \delta_1 = 1 \text{ мм } Nu_{D1} = 2 + 0,16 Re^{2/3} = 2 + 0,16 \cdot 34,5^{2/3} = 3,7.$$

Коефіцієнт дифузії кисню за нормальних умов $D_0 = 0,18 \text{ см}^2/\text{с}$. При температурі топкової камери $T_T = 1400 \text{ К}$

$$D = D_0 (T_T / T_0)^{1,5} = 0,18 \cdot (1400/273)^{1,5} = 2,09 \text{ см}^2/\text{с} = 2,09 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Коефіцієнт масовіддачі $\alpha_D = Nu_D D / \delta$. Тоді для прийнятих розмірів

частинок маємо

$$\alpha_{D1} = 3.7 \cdot 2,09 \cdot 10^{-4} / 10^{-3} = 0,78 \text{ м/с}; \quad \alpha_{D2} = 2D/\delta_2 = 2 \cdot 2,09 \cdot 10^{-4} / 10^{-4} = 4,18 \text{ м/с}.$$

Слід зазначити, що із зменшенням діаметра коксової частинки при вигоранні, коефіцієнт масовіддачі збільшується.

Дифузійно-хімічні критерії для заданих розмірів частинок:

$$N_1 = k_1/\alpha_D, \quad N_{11} = k_{1,1}/\alpha_{D1} = 1,14/0,78 = 1,46; \quad N_{12} = k_{1,2}/\alpha_{D2} = 0,72/4,18 = 0,17.$$

$$N_2 = k_2/\alpha_D, \quad N_{21} = k_{2,1}/\alpha_{D1} = 0,72 / 0,78 = 0,92; \quad N_{22} = k_{2,2}/\alpha_{D2} = 0,43/4,18 = 0,1.$$

Таким чином, при вигоранні як частинки $\delta_1 = 1$ мм $N_{11} + N_{21} = 2,38$, так і частинки з $\delta_2 = 0,1$ мм $N_{12} + N_{22} = 0,27$, вигорання проходить у змішаній області, де впливає як кінетика реакцій, так і інтенсивність дифузії. Для визначення механізму вигорання частинок знайдемо критерій Семенова:

$$Se_1 = \sqrt{k_4 D} / \alpha_{D1} = \sqrt{1,8 \cdot 10^3 \cdot 2,9 \cdot 10^{-4}} / 0,78 = 0,92.$$

$$Se_2 = \sqrt{k_4 D} / \alpha_{D2} = \sqrt{1,8 \cdot 10^3 \cdot 2,9 \cdot 10^{-4}} / 4,18 = 0,17.$$

Таким чином, частинка діаметром 1 мм вигорає за схемою одинарного примежового шару, що горить, тому що $0,4 < Se < 2$. Частинка діаметром 0,1 мм вигорає за схемою примежового шару, що не горить, тому що $Se < 0,4$.

12.5. Використовуючи дані попередньої задачі, знайти час вигорання частки δ_2 , якщо парціальний тиск кисню в об'ємі $p_{1\Delta} = 1 \cdot 10^4$ Па.

Розв'язання. Приймаючи, що густина потоку вуглецю з поверхні частинки не залежить від її розмірів, визначимо його за (6.29):

$$G_C = 12 \cdot \alpha_D p_{1\Delta} (N_1 + N_2) / (RT(1 + N_1 + N_2)) = \\ = 12 \cdot 4,18 \cdot 10^4 (0,17 + 0,1) / (8314 \cdot 1400 (1 + 0,17 + 0,1)) = 0,00916 \text{ кг/(м}^2\text{с)}.$$

Використовуючи (6.63), отримуємо

$$\tau_B = -\frac{\rho}{2} \int_{\delta_0}^0 d\delta / G_C = -\frac{1300}{2 \cdot 0,00916} \int_{1 \cdot 10^{-4}}^0 d\delta = \frac{1300 \cdot 1 \cdot 10^{-4}}{0,01832} = 7,1 \text{ с}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Померанцев В.В. Основы практической теории горения / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
2. Metallurgical heat engineering. Volume 1 / under the editorship of M.A. Glinkova. – M.: Metallurgy, 1974.
3. Knorre G.F. Theory of combustion processes / G.F. Knorre. – M.-L.: Energiya, 1966.
4. Shukin A.A. Gas and furnace economy of plants / A.A. Shukin. – M.-L.: Energiya, 1966.
5. Heat engineering calculations of metallurgical furnaces / under the editorship of A.S. Telygina. – M.: Metallurgy, 1978.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Класифікація органічного палива	5
1.1. Технічні характеристики палива	7
2. Статика горіння	10
2.1. Матеріальний баланс процесу горіння	10
2.2. Визначення коефіцієнта надлишку повітря за складом продуктів згорання	16
2.3. Тепловий баланс процесу горіння	19
3. Основи хімічної рівноваги	22
3.1. Принцип Ле Шательє-Брауна	22
3.2. Закон діючих мас	22
3.3. Специфічні процеси спалювання природного газу	24
4. Динаміка горіння	29
4.1. Основні положення динаміки хімічних реакцій	29
4.2. Динаміка горіння газових сумішей	32
5. Дифузія і масообмін	47
6. Горіння вуглецю	50
6.1. Механізм вигорання вуглецю	50
6.2. Теорія «приведеної плівки»	53
6.3. Примежовий шар, що не горить	56
6.4. Подвійний примежовий шар, що горить	58
6.5. Умови вигорання коксової частинки	61
7. Горіння рідкого палива	64
8. Пальникові пристрої для спалювання газоподібного палива	68
8.1. Пальники із зовнішнім утворюванням суміші	68
8.2. Пальники з частковим внутрішнім утворюванням суміші	71
8.3. Пальники з повним внутрішнім утворюванням суміші	72
9. Топкові пристрої для спалювання твердого палива	74
10. Мазутні форсунки	77
11. Задачі із статичі горіння	81
12. Задачі з динаміці горіння	86
Список літератури	93

Навчальне видання

АКМЕН Роберт Генріхович

**ПАЛИВО, ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ
ТА ПАЛИВНІ ПРИСТРОЇ**

Текст лекцій і задачі для окремих розділів курсу
для студентів спеціальностей 7.050601-01 «Теплоенергетика»,
7.050601-02 «Енергетичний менеджмент»

Відповідальний за випуск
Роботу до видання рекомендував

В.М. Кошельник
Ю.В. Шульгін

Редактор О.С.Самініна

План 2009 р., поз. 17/

Підп. до друку _____ 10. Формат 60x84 1/16. Папір офсетн. Друк – ризографія.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 4,6. Обл.-вид.арк 5,5. Тираж 100 прим.
Зам. _____. Ціна договірна

Видавничий центр НТУ „ХПІ” 61002, Харків-2, вул. Фрунзе, 21
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК №116 від 10.07.2000р.

Друкарня НТУ „ХПІ”, 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21