

## Теплотехническая оценка отдельных составляющих твердого топлива

Углерод (С) является главной горючей составляющей топлива, что определяется как высоким удельным его тепловыделением ( $Q=8050$  ккал/кг  $\approx 33,70$  МДж/кг), так и наибольшим содержанием в топливе (50-58% - для древесины и торфа, 89-90% - для углей считая на горючую массу). При термохимической переработке топлива углерод служим источником образования производных органических веществ, и является основной частью кокса.

Водород (Н) вторая важная составляющая топлива.  $Q=33920-28560$  ккал/кг  $\approx 142 - 119,5$  МДж /кг в зависимости от состояния полученной  $H_2O$ . Т.к. он часто связан с  $O_2$ , то это снижает его теплоценность. При термохимической переработке входит в состав летучих органических соединений. С увеличением возраста топлива содержание Н падает.

Кислород (О) является нежелательной (балластной) составляющей топлива. Он обесценивает  $H_2$ , связывая его в виде  $H_2O$ .

Азот (N) является также балластной составляющей топлива, снижая содержание горючих. Азот при сгорании топлива удаляется в виде газа с продуктами сгорания. При термохимической переработке топлива он превращается в аммиак ( $NH_3$ ).

Сера (S), входящая в состав топлива, делится на горючую (летучую), участвующую в процессе сгорания, и негорючую.

$$S_{аб} = S_k + S_{ор} + S_{ст}.$$

$$S_{л} = S_k + S_{ор}.$$

К горючей относится колчеданная ( $FeS_2$ )  $S_k$  и органическая  $S_{ор}$ , к негорючей  $S_{ст}$  – сульфитная ( $CaSO_4$ ). Сера является весьма нежелательной составляющей топлива, т.к. продукты сгорания серы в присутствии влаги образуют серную и сернистую кислоты, разъедающие металл агрегатов, и сернистые газы вредны для окружающей среды и людей.

Зола (А) представляет собой смесь различных минеральных веществ, оставшихся после полного сгорания топлива. Она делится на внутреннюю и внешнюю. Внутренняя состоит из 2-х частей: первичной – минеральных примесей растений, образовавших топливо, и вторичной – минеральных примесей, внесенных в топливо в период топливообразования. Внешняя (третичная) – порода, попавшая в топливо при его добыче. Внешнюю золу можно удалить путем обогащения топлива, внутреннюю – невозможно.

Зола является балластом топлива. Содержание серы определяется лабораторным путем сжигания топлива в тигле при  $800^{\circ}C$ . Вес остатка принимается за содержание золы. При содержании в золе  $CaCO_3$  и  $M_g CO_3$  они разлагаются с выделением  $CO_2$ , поэтому количество золы в топливе определяют по формуле

$$A_t^p = A_b^p + CO_2^k \%,$$

где  $A_b^p$  – количество золы в тигле;

$CO_2^k$  – количество  $CO_2$  от  $CaCO_3$  и  $M_g CO_3$ .

В котельной практике большое значение имеет не только количество золы в топливе, что снижает его теплотенность, но и ее качество, определяемое ее плавкостью. Расплавленный шлак ухудшает работу топок, разрушает обмуровку топок, загрязняет конвективные поверхности котла. Плавкость зависит не только от состава шлака (карбонаты, сульфаты, сульфиды, силикаты, хлориды металлов и др.), но и среды, в которой она нагревается. Поэтому лабораторные исследования ведут в электропечи в полувосстановительной среде. Наблюдения ведут за изменением формы пирамиды из золы. При этом определяют температуры:

1.  $t_1$  – начала деформации конуса;
2.  $t_2$  – начала размягчения, когда вершина конуса касается плоскости его основания;
3.  $t_3$  – начала жидкоплавкого состояния.

Эти данные имеются в справочной литературе.

Влага (W) складывается из внешней и гигроскопической, и является балластом топлива. Топливо, подсушенное до гигроскопической влажности, называется воздушно-сухим. Условно считается, что вся влага удаляется при нагревании топлива до  $105^{\circ}\text{C}$ . Содержание влаги колеблется от 0% до 60% и выше.

Влажность и зольность является важной характеристикой топлива.

#### **Летучие и кокс. Классификация углей.**

Элементарный состав, влажность и зольность топлива, хотя и являются важными характеристиками, но не дают ответа на вопрос о форме использования топлива. Важнейшей теплотехнической характеристикой топлива является выход летучих веществ и характер коксового остатка. Эти признаки положены в основу классификации каменных углей. Выход летучих определяют путем нагревания навески топлива до  $850^{\circ}\text{C}$  без доступа воздуха. Потеря веса навески, за вычетом содержания влаги, дает выход летучих  $V_B^r$  %, отнесенный к горючей массе топлива.

Остаток после летучих называется коксом. Он содержит угольную массу и золу. Качество этого твердого остатка имеет весьма важное значение для дальнейшего использования топлива. Он может быть порошкообразный, слипшийся и спекшийся.

Введением понятий выход летучих и характер коксового остатка устанавливается основа разделения процесса сгорания твердого топлива на две стадии:

- а). пламенное горение газообразных горючих;
- б). горение твердого коксового остатка.

Эти признаки являются определяющими при выборе способа сжигания твердого топлива, типа шапки, способа шлакоудаления, температуры подогрева воздуха и т.д. Чем выше  $V^r$  %, тем легче воспламеняется топливо, тем крупнее может быть навал его. Чем ниже  $V^r$  %, тем выше температура подогрева вторичного воздуха (для антрацита, тощего угля).

Кроме того, свойство топлива разлагаться при нагревании без доступа воздуха на летучие и коксовый остаток имеет важное значение не для

правильной организации его сжигания в энергетике, но и при его термохимической переработке.

Если топливо обрабатывается при  $t=550-600^{\circ}\text{C}$ , то получают полукокс, газ и смолу. Если при  $t=1100-1150^{\circ}\text{C}$  – то коксовый газ и металлургический кокс. При такой же или несколько высокой  $t$  немного подавать кислород, то происходит газификация топлива.

В соответствии с ГОСТ-ом ископаемые угли делятся на 3 основные типа:

1. бурые;
2. каменные;
3. антрациты;
- 3а. полуантрациты (переходной тип).

К бурым (тип Б) относятся угли с высшей теплотой сгорания рабочей массы беззольного угля:

$$Q_{\text{В}}^{\text{Р}} \frac{100}{100 - A^{\text{Р}}} < 24 \text{ МДж/кг (5700 ккал/кг)}.$$

Это принято и в международной классификации.

По содержанию влаги бурые угли делятся на 3 группы:

1. Б1 –  $W^{\text{Р}} > 40\%$ ;
2. Б2 –  $W^{\text{Р}} = 30 \div 40\%$ ;
3. Б3 –  $W^{\text{Р}} < 30\%$ .

Бурые угли характеризуются высоким выходом  $V^{\text{Г}} > 40\%$ , неспекающимся коксовым остатком, высокой гигроскопичностью, малым % С и высоким О.

Они легко теряют влагу и механическую прочность на воздухе, превращаются в мелочь и обладают повышенной склонностью к самовозгоранию.

К каменным углям относятся угли с

$$Q_{\text{В}}^{\text{Р}} \frac{100}{100 - A^{\text{Р}}} > 24 \text{ МДж /кг (5700 ккал/кг)}$$

и выходом летучих  $V^{\text{Г}} > 9\%$ . Марки каменных углей определяются выходом летучих  $V^{\text{Г}} \%$  и толщиной пластического слоя  $y$ . Нижний предел  $y$  в мм. Ставится в виде индекса в марке угля.

Марки углей по ГОСТ приведены в таблице. Числовые значения  $V^{\text{Г}}$  и  $y$  для одной и той же марки углей, но разных месторождений приведены обычно в таблицах. В ряде случаев угли марок Г (газовый), ГЖ (газовый жирный), Ж (жирный), КЖ (коксовый жирный), К (коксовый) и ОС (отощенный спекающийся) делятся на группы по нижнему пределу  $y$ , который и ставят в виде индекса. Угли, у которых толщина пластического слоя не может быть измерена, относятся при высоком выходе летучих ( $> 37\%$ ) к марке Д (длиннопламенный), а при низком ( $< 17\%$ ) – к Т (тощий).

### Марки каменных углей

табл.

Марка углей	Обозначение	Выход летучих на горючую массу $V^r, \%$	Характеристика нелетучего остатка
Длиннопламенный	Д	36 и более	От порошкообразного до слабоспекающегося
Газовый	Г	35 и более	Спекшийся
Газовый жирный	ГЖ	более 31 (до 37)	— // —
Жирный	Ж	24-37	— // —
Коксовый жирный	КЖ	25-33	— // —
Коксовый	К	17-33	— // —
Отощенный спекающийся	ОС	14-27	— // —
Тощий	Т	9-17	От порошкообразного до слабоспекшегося
Слабоспекающийся	СС	17-37	— // —

Кузнецкие угли (шахтные) при промежуточном выходе летучих (от 17 до 37%) и отсутствии пластического слоя относят к СС, при  $V^r=25-37\%$  - 1 СС и при  $V^r=7-17\%$  к – 2 СС.

Кроме того, угли и сланцы делятся на классы по крупности кусков.

При этом к марке приписывают класс. Например – ГО, БК.

Смесь углей обозначают несколькими буквами БОМ – бурый орех с мелочью.

### Классы углей и фланцев

табл.

Класс угля	Обозначение	Размер кусков в мм
Плита	П	>100
Крупный	К	50-100
Орех	О	25-50
Мелкий	М	13-25
Семечко	С	6-13
Штыб	Ш	<6
Рядовой	Р	До 300

К полуантрацитам (ПА) и антрацитам (А) относят угли с  $V^r < 9\%$ . Полуантрациты отличаются от антрацитов объемным выходом летучих  $V_{об}^r \%$ : - 220-330 см<sup>3</sup>/2, антрациты - <220 см<sup>3</sup>/2.

Кроме того, у полуантрацитов  $Q_6^r > 8350$  ккал/кг (34,9 мДж/кг), у антрацитов -  $Q_6^r \approx 8100$  ккал/кг (33,9 мДж /кг).

Часть углей, преимущественно спекающихся используемых для коксования подвергается обогащению – сухому или мокрому – с выделением малозольного концентрата ( $A^c > 40-45\%$ ), промпродукта (для энергетических целей).

Вне приведенной классификации остаются практически окисленные каменные и бурые угли. Первые – добываются в разрезах Кузнецкого бассейна, вторые – сажистые угли Подмосковского бассейна. Окисленные угли характеризуются полной или частичной потерей спекаемости, пониженной теплотой сгорания (на 1000-200 ккал/кг) и содержанием Н, пониженной механической прочностью и склонностью к самовозгоранию.

### **Приведенные характеристики топлива.**

Хотя зольность и влажность топлива являются важными его характеристиками, они не характеризуют количество золы и влаги, вводимое в топку котельного агрегата для выработки 1т пара. Поэтому удобно пользоваться приведенными характеристиками топлива, предложенными проф. Корницким С.Я.:

$$A^n = 1000 \frac{A^P}{Q_H^P} \% \frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \left( \frac{\text{ккал}}{\text{кг}} \right) - \text{приведенная зольность};$$

$$W^n = 1000 \frac{W^P}{Q_H^P} \% \frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \left( \frac{\text{ккал}}{\text{кг}} \right) - \text{приведенная влажность}.$$

Они характеризуют собой величину балласта, выраженную в % на 1000 МДж/кг (ккал/кг)  $Q_H^P$ , что позволяет сравнивать для различных топлив количество балласта, вводимое в котельный агрегат на 1т пара.

### **Теплота сгорания топлива**

Теплотой сгорания топлива называется количество тепла, выделяемое 1 кг или 1 мм<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании. Ее определяют экспериментальным или расчетным методами.

Различают высшую и низшую теплоты сгорания топлива. Высшей теплотой сгорания  $Q_B$  называют количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг или 1 мм<sup>3</sup> топлива при условии, что образующиеся при сгорании водные пары будут сконденсированы. Низшей теплотой сгорания  $Q_H$  называется количество тепла, выделяемое при полном сгорании 1 кг или 1 мм<sup>3</sup> топлива за вычетом тепла, которое выделяется при конденсации водяных паров как от влаги топлива  $W$ , так и сгорания водорода  $H$ .

$Q_B$  определяют экспериментально путем сжигания навески топлива в калориметрической бомбе в среде кислорода при давлении 25-30 ата. При этом  $Q_B$  определяют по формуле:

$$Q_B = Q_B - 22,5S_L - 0,0015Q_B \text{ ккал/кг},$$

где  $Q_B$  – теплота сгорания по бомбе;

22,5 $S_L$  (или  $S_B$ ) – количество тепла, выделившееся при окислении продуктов сгорания в бомбе серы  $S_L$  % от  $SO_2$  до  $SO_3$  и растворении последней в воде;

0,0015 $Q_B$  – теплота образования азотной кислоты в бомбе для каменных и бурых углей. Для Т, ПА и Q и жидких топлив она равна 0,001  $Q_B$ .

$Q_H$  находят по формуле:

$$Q_H = Q_B - \frac{W + 9H}{100} 600 \frac{\text{ккал}}{\text{кг}}$$

$$\text{или } Q_H = Q_B - 6(W + 9H) \frac{\text{ккал}}{\text{кг}},$$

где 600 – теплота парообразования воды;

$\frac{W + 9H}{100}$  - количество образовавшейся воды при сжигании в бомбе сланцев

и топлив с карбонатами они разлагаются, и это учитывается поправкой  $[-9,7(\text{CO}_2)_k]$  ккал/кг.

$Q_H$  для различных масс топлива определяют по формулам:

$$Q_H^p = Q_B^p - 6(W^p + 9H^p);$$

$$Q_H^a = Q_B^a - 6(W^a + 9H^a);$$

$$Q_H^c = Q_B^c - 54H^c;$$

$$Q_H^r = Q_B^r - 54H^r;$$

$$Q_H^p = Q_H^r \frac{100 - W^p - A^p}{100} - 6W^p;$$

$$Q_{H2}^p = (Q_{H1}^p + 6W_1^p) \frac{100 - W_1^p}{100 - W_1^p} - 6W_2^p;$$

$$Q_{H2}^p = (Q_{H1}^p + 6W_1^p) \frac{100 - W_2^p - A_2^p}{100 - W_1^p - A_1^p} - 6W_2^p.$$

$Q_H^p$  можно определять по формуле Менделеева Д.И.

$$Q_H^p = 81C^p + 246H^p - 26(O^p - S_{л}^p) - 6W^p \frac{\text{ккал}}{\text{кг}}.$$

$$Q_H^p = 339C^p + 1030H^p - 109(O^p - S_{л}^p) - 25W^p \text{ кДж/кг}.$$

Им можно пользоваться для ориентировочных расчетов.

Теплота сгорания для газообразного топлива определяется по формуле:

$$Q_H^c = 0,01 [Q_{H_2S} H_2S + Q_{CO} CO + Q_{H_2} H_2 + \Sigma(Q_{C_m H_n})] \text{ ккал/м}^3.$$

$$Q_H^c = 0,01 (Q_{H_2S} H_2S + Q_{CO} CO + Q_{H_2} H_2 + Q_{C H_4} C H_4 + Q_{C_2 H_6} C_2 H_6 + Q_{C_3 H_8} C_3 H_8 + Q_{C_4 H_{10}} C_4 H_{10} + Q_{C_5 H_{12}} C_5 H_{12}) \text{ кДж/м}^3,$$

где  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $C_m H_n$  – содержание по объему газов;

$Q_{H_2S}$ ,  $Q_{CO}$ ,  $Q_{H_2}$ , и  $C_m H_n$  ( $Q_{C H_4}$ ,  $Q_{C_2 H_6}$ ,  $Q_{C_3 H_8}$ ,  $Q_{C_4 H_{10}}$ ,  $Q_{C_5 H_{12}}$ ) – теплоты сгорания компонентов.

При сжигании смеси 2-х твердых или жидких топлив, заданных массовыми долями  $g$ , теплоту сгорания 1 кг смеси определяют по формуле:

$$Q_H^p = Q_H^{p'} g' + Q_H^{p''} (1 - g') \frac{\text{ккал}}{\text{кг}},$$

где -  $Q_H^{p'}$  и  $g'$  – теплота сгорания и массовая доля одного топлива,  $Q_H^{p''}$  и  $g''$  (же) – другого.

Если смесь задана в долях тепловыделения каждого топлива  $g$  (ку), то для перехода к массовым долям  $g$  принимается формула:

$$g' = \frac{g' Q_H^{P''}}{g' Q_H^{P''} + (1 - g') Q_H^{P'}}$$

При сжигании смеси твердого или жидкого топлива с газообразным расчет для удобства условно ведется не на 1 кг сжигаемой смеси, а на 1 кг твердого или жидкого топлива с учетом количества газа в м<sup>3</sup>, приходящегося на 1 кг.

Условная теплота сгорания смеси топлив X м<sup>3</sup> газа на 1 кг твердого или жидкого топлива определяется по формуле

$$Q_H^P = Q_H^{P'} + X Q_H^{P''},$$

где  $Q_H^{P'}$  и  $Q_H^{P''}$  – теплоты сгорания жидкого (твердого) ккал/кг и газообразного топлива ккал/н·м<sup>3</sup>.

Если смесь задана по долям тепловыделения [доля твердого (жидкого)  $g'$  и доля газа  $(1 - g')$ ], то количество газа на 1 кг твердого или жидкого топлива определяется по формуле

$$X = \frac{1 - g'}{g'} \cdot \frac{Q_H^{P'} \text{ м}^3}{Q_H^{P''} \text{ кг}}$$

### **Условное топливо.**

Условным топливом называется топливо с  $Q_H = 7000$  ккал/кг = 29,35 мДж/кг

Оно введено для сравнения тепловой ценности различных топлив. Безразмерный коэффициент, служащий для пересчета данного натурального топлива с теплотой сгорания  $Q_H^P$  в условное, обозначают через Э.

$$\text{Э} = \frac{Q_H^P \frac{\text{мДж}}{\text{кг}}}{29,35} = \frac{Q_H^P \frac{\text{ккал}}{\text{кг}}}{7000}$$

### **Основные виды промышленного топлива.**

Твердое топливо можно разделить на древесное и минеральное. К древесному относится дрова, щепки опилки, стружка и др. В качестве энергетического топлива оно применяется очень редко для мелких установок и в основном в быту. Элементарный состав дров примерно одинаков: 50% - С, 6% Н, 0,6% N, все остальное - кислород.

Серы S - нет. А - очень мала (2-4%), W - 20-60%. Выход летучих  $V^r \approx 85\%$ . Теплота сгорания  $Q_H^P = 2500-4500$  ккал/кг  $\approx 10,5-19$  мДж/кг. Оно легко воспламеняется, горит устойчиво.

К ископаемому (минеральному) твердому топливу относится торф, угли, и сланцы.

Торф - представляет собой первую стадию превращения расширительных остатков в уголь. В ряде районов торф занял прочное место в энергетике. В таблице приведены данные по торфу энергетическому. Он отличается высокой влажностью и выходом летучих ( $V^r \approx 20\%$ ), зольность  $A \approx 6\%$ . По способу различают торф ручной резки, машинно-формовочный,

гидроторф и фрезерный торф. Оба последних способа добычи разработаны в бывшем СССР.

Гидроторф – это торф, полученный путем резки подсушенной торфяной массы, добываемой гидрометодом (струей воды с перекачкой в бассейн).

Фрезерный торф – это торф, добываемый специальными фрезерными машинами.

Ископаемые угли делятся на бурые, каменные, антрациты и полуантрациты. Их классификация и характеристики уже отмечались.

Горючие сланцы являются типично местным топливом. Они представляют собой продукты геологического старения планктона и микроорганизмов земного происхождения. Характеризуются повышенной зольностью  $A^c=60-70\%$ , высоким содержанием карбонатов и серы (до 4%). Влажность  $W^p=15-20\%$ ,  $Q_H^p=1500-2000$  ккал/кг ( $Q_H^p=6,3-8,2$  МДж/кг),  $V^r=80-90\%$ , поэтому их целесообразно газифицировать. Полученный газ используют как топливо, а химостатки – в химии. Залежи сланцев имеются в Эстонии, Самарской и Саратовской областях России.

### **Физико-механическая переработка топлива.**

В большинстве случаев твердое топливо перед поступлением в топку энергетических установок подвергается переработке. Для удаления третичной (внешней) золы осуществляется обогащение топлива. Различают мокрое и сухое обогащение. И то и другое производится за счет разности удельных весов породы и топлива.

Наиболее прогрессивным способом сжигания твердого топлива является факельное. При этом топливо сжигается в виде пыли в смеси с воздухом.

Преимущества этого способа.

1. Возможность сжигания с высоким КПД любого топлива.
2. Неограниченная мощность котлоагрегата.
3. Полная механизация и автоматизация топочного устройства.
4. Надежность топки из-за отсутствия подвижных деталей.

Недостатки.

1. Высокая стоимость оборудования пылеприготовления.
2. Низкие удельные тепловые нагрузки камеры горения.

Пылеприготовление ведут в три этапа:

1. Дробление.
2. Сушка.
3. Разное.

Дробление осуществляется в специальных устройствах до кусков 10-12мм. Дробленка может использоваться для сжигания в циклонных топках. Дробление обычно совмещается с удалением из топлива металлических частей и щепы.

Сушка производится для улучшения размола, хранения и транспорта пыли. Она осуществляется в барабанных, паровых и трубах сушилках. Температура сушильного агента для топлив с  $W^p < 30\%$  450-500<sup>0</sup>С,  $W^p=30-40\%$  - 600-700<sup>0</sup>С. Сушку целесообразно вести до  $N^a$ , т.е. воздушно-сухого состояния.



Размол топлива осуществляется в специальных мельницах. Тонкость помола определяется остатком на специальных ГОСТированных ситах. Размольные свойства топлива принято оценивать коэффициентом размолоспособности.

$$K_{\text{ло}} = \frac{\Delta_{\text{эт}}}{\Delta_{\text{опр}}},$$

где  $\Delta_{\text{эт}}$  и  $\Delta_{\text{опр}}$  – удельные расходы энергии на помол воздушносухих АШ и определяемого топлива, кВт·ч/т.

#### **Лекция 4.**

##### **Краткие сведения об искусственном твердом топливе.**

Искусственное твердое топливо получают путем термохимической переработки твердого топлива. В основном это процесс коксования, в результате которого получают спекшийся твердый остаток, называемый коксом и газ.

Процесс ведут в специальных печах без доступа воздуха.

При этом:

1. при  $t=100-150^{\circ}\text{C}$  удаляется влага топлива.
2. при  $t=150-200^{\circ}\text{C}$  выделяется  $\text{CO}_2$  и начинается взаимодействие С, Н, и О.
3. при  $t=300-400^{\circ}\text{C}$  усиливается выделение  $\text{CO}_2$  и появляется смола.
4. при  $t=400-500^{\circ}\text{C}$  уголь размельчается и увеличивается выход газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_n$ ) и смолы.
5. при  $t=550-600^{\circ}\text{C}$  идет процесс полукоксования. Получают полукокс, газ и смолу.
6. при  $t=1100-1150^{\circ}\text{C}$  идет процесс коксования. Получают кокс и коксовый газ.

Кокс – спекшийся остаток. Средний состав:

$$\text{C} = 75-85\%$$

$$\text{A}_p^c = 8-10\%$$

$$\text{W}^p = 7-14\%$$

$$\text{V}^r = 0,6-1,7\%$$

$$\text{Q}_H^p = 29,3 \text{ МДж/кг.}$$

Выход кокса 70-80% от массы угля, газа – 300-330 м<sup>3</sup>/т, смолы – 30-40кг/т, бензола – 10-12 кг/т, аммиака – 3-4 кг/т.  $\text{Q}_H^p$  газа=17 МДж/кг.

##### Жидкое топливо.

Естественным жидким топливом является нефть. В сыром виде в качестве котельного топлива иногда используются только низкокачественная или обессоленная и отбензиненная нефть. Как правило, она подвергается перегонке, что позволяет получить ценные продукты и остаток в виде мазута. Мазут является ценным почти безбалластным топливом с высокой  $\text{Q}_H^p$ .

##### **Состав нефти:**

$$\text{C}^r = 84-86\%$$

$$\text{H}^r = 12-14\%$$

$$\text{S}^r = 0,01-5\%$$

$$\text{O}^r + \text{N}^r = 0,7-2,5\%$$

$$\text{A}^c = 0,1-0,3\%$$

$$\text{W}^p = 0,1-0,4\%$$

$$\rho = 800-1000 \text{ кг/м}^3$$

$$\text{Q}_H^p = 41-44 \text{ МДж/кг}$$

По ГОСТ10585-63 различают 6 марок мазута: Ф5 и Ф6 – флотский, М40, М100 и М200 – топочный мазут, используемый в качестве котельного топлива. МП – мазут для мартеновских печей. Марка мазута определяется предельной влажностью при 80<sup>0</sup>С. Для мазута 40 – 8,0, 100 – 15,5 и 200 – 6,5-9,5 градусов условной вязкости при 100<sup>0</sup>С по содержанию серы мазуты делятся на:

малосернистые (до 0,5%)

сернистые (до 2,0%)

высокосернистые (до 3,5%).

Важными характеристиками мазутов (и жидких топлив) является  $t$  застывания, вспышки и воспламенения. Температурой застывания называют температуру, при которой густота его такова, что при наклоне пробирки, заполненной этим топливом, на 45<sup>0</sup> уровень его в течение 1 минуты не возвращается в горизонтальное положение. Для мазутов топочных  $t_{заст}=25-35^0С$ . Температура вспышки – температура, при которой пары вспыхивают при поднесении к поверхности нагретого топлива открытого пламени. Для мазутов она  $t_{всп}=100-140^0С$ . Температура воспламенения – температура, при которой пары топлива горят в течении 2 сек при поднесении к топливу открытого пламени. Для мазутов она  $t_{всп}\approx 450^0С$ .

#### Состав мазутов:

$C^r=85-87\%$

$H^r=10-13\%$

$O^r=0,35\%$

$N^r=0,05\%$

$A^p=0,1=0,3\%$

$W^p=0,5-1,0\%$

$Q_H^p=35,5-40$  мДж/кг

40-200<sup>0</sup>С – бензин

120-240<sup>0</sup>С – лигроин

60-315<sup>0</sup>С – реактивное топливо

160-315<sup>0</sup>С – керосин

150-360<sup>0</sup>С – дизельное топливо

250-360<sup>0</sup>С – газойль

300-400<sup>0</sup>С – солярка

Обычно выход светлых топлив при прямой гонке:

10-12% – бензин

15-20% – реактивное топливо

15-20% – дизельное топливо

Крекинг термический при  $P=4,9-6,9$  МПа и  $t=490-550^0С$ .

Каталитический при  $P=0,1-0,2$  МПа и  $t=450-540^0С$ .

#### Дизельное топливо.

По ГОСТ 4749-49 различают следующие сорта дизельного топлива для быстроходных дизелей:

1. ДА – дизельное арктическое, применяется для областей с температурами воздуха ниже -30<sup>0</sup>С.
2. ДЗ – дизельное зимнее для областей с  $t>-30^0С$ .
3. ДЛ – дизельное летнее для областей с  $t>0^0С$ .
4. ДС – дизельное специальное.

## Основные технические характеристики дизельного топлива.

Свойства дизельного топлива определяются:

1. температурой самовоспламенения
2. цетановым числом
3. дизельным индексом
4. коксуемостью
5. вязкостью
6. температурой застывания
7. температурой помутнения
8. температурой вспышки

1). Температура самовоспламенения – температура, при которой самовоспламеняется распыленное и перемешанное с воздухом топливо. Она должна быть ниже  $t=560-600^{\circ}\text{C}$ . Ее определяют непосредственно на эталонном двигателе.

2). Цетановое число – это величина объемного процента содержания цетана ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) в смеси с  $\alpha$ -метилнафталином ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$ ), эквивалентный оцениваемому топливу по склонности его к самовоспламенению. Сравнение производится в эталонном двигателе. Цетановое число существующих дизельных топлив – 40-50 единиц. Его можно поднять присадками (перекись ацетила и т.д.) на 10-20 единиц.

Октановым числом называется процентное содержание изооктана  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  в смеси с нормальным гептаном  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , при котором детонационная стойкость этой смеси является одинаковой с испытываемым топливом. Следовательно, у изооктана октановое число = 100 ед., а у гептана  $\text{C}_5\text{H}_{12}=0$

3). Дизельный индекс – применяется наряду с цетановым числом.

$$\text{ДИ} = \frac{Td}{100},$$

где  $T$  – анилиновая точка, характеризующая содержание в топливе ароматических углеводородов;

$d$  – удельный вес топлива.

Чем больше ДИ, тем топливо лучше.

$$\text{ДИ}=9-65.$$

4). Коксуемость определяется процентом кокса, оставшегося после испарения навески топлива в тигле при  $t\approx 600^{\circ}\text{C}$  специальным приборе. Она равна 0,1% для дизельных топлив.

5). Вязкость должна быть 3,5-6,0 сст для летних топлив.

6). Температура застывания должна быть на  $5-10^{\circ}\text{C}$  ниже температуры его использования.

7). Температура помутнения – это температура, при которой происходит начало процесса выделения парафинов. Она должна быть на  $3-5^{\circ}\text{C}$  ниже температуры воздуха.

8). Температурой вспышки называется температура, при которой пары топлива, нагреваемого в стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Горение при этом моментально прекращается. Если продолжать нагревание жидкости, то при достижении определенной температуры продукт, вспыхнувший от внешнего источника пламени горит в течении нескольких секунд (не менее 5). Эту температуру называют температурой воспламенения, или верхним пределом температуры вспышки, жидкого топлива.

Чем легче фракция, тем ниже температура вспышки и воспламенения.

Например, температура вспышки бензиновых фракций ниже нуля (до  $-40^{\circ}\text{C}$ ), нефти –  $20-40^{\circ}\text{C}$ , парафинистых мазутов –  $55-70^{\circ}\text{C}$ , прямогоных мазутов, не содержащих парафинов –  $140-230^{\circ}\text{C}$ . Температура вспышки нефтепродуктов (мазута) обычно на  $50-70^{\circ}\text{C}$  ниже температуры воспламенения.

### **Газообразное топливо.**

Газообразное топливо обладает рядом преимуществ:

1. лучше перемешивается с воздухом;
2. легкость подогрева;
3. отсутствие золы;
4. транспортабельность;
5. простота обслуживания горелочных устройств.

Недостатки:

1. взрывоопасность;
2. малая плотность, что неудобно при хранении.

Состав газообразного топлива принято задавать в виде суммы объемных процентов составляющих при нормальных условиях ( $760\text{ мм.рт.ст.}$  и  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Состав:



Содержание примесей задается в  $\text{г/м}^3$  сухого газа (водяных паров, смолы, пыли).

Газообразное топливо делится на природное и искусственное.

Природные газы делятся на:

а). газ чисто газовых месторождений. Он состоит в основном из метана  $\text{CH}_4$  до 98%.  $Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 35-36\text{ МДж/н}\cdot\text{м}^3$ .

б). попутный газ нефтяных месторождений (жирный газ). В них меньше метана  $\text{CH}_4$ , но больше тяжелых углеводородов метанового ряда.

Наибольшее применение нашел трубопроводный транспорт природного газа. При этом газ перед транспортировкой по трубам очищают от примесей тяжелых углеводородов (конденсата), пыли и влаги. Очистка от конденсата осуществляется путем охлаждения до  $t$  конденсации углеводородов. Конденсат подвергается переработке на заводах для получения из него бензина, керосина, дизельного топлива, масел.

К искусственным газам относят:

а). коксовый газ, получаемый как попутный при термохимической переработке углей. Выход газа  $280-300\text{ м}^3/\text{т}$  кокса. Содержит горючие и негорючие составляющие.

Горючие  $\text{H}_2$  –  $55-60\%$ ;  $\text{CH}_4$  –  $20-22\%$ ;  $\text{CO}$  –  $7\%$ ;  $\text{C}_m\text{H}_n$  –  $1,4-3\%$

Негорючие  $\text{O}_2$  –  $0,3-1,7\%$ ;  $\text{CO}_2$  –  $2-3\%$ ;  $\text{N}_2$  –  $4-14\%$ .  $Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 17\text{ МДж/н}\cdot\text{м}^3$ .

Потребителю поставляется после очистки от смолы, бензола, нафталина и NH<sub>3</sub>.

б). генераторный газ, получаемый при газификации твердого топлива. Содержит до 50% балласта в виде N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. Применяется для бытовых нужд.

Состав (средний): CO<sub>2</sub> – 5%; H<sub>2</sub>S – 0,5%; C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> – 0,4%; CO – 28%; H<sub>2</sub> – 15%; CH<sub>4</sub> – 0,5%; N<sub>2</sub> – 52,4%; O<sub>2</sub> – 0,2%. Q<sub>H</sub><sup>P</sup>=5,3 мДж/н·м<sup>3</sup>.

в). доменный газ, получаемый как попутный продукт процесса выплавки чугуна. На 1 т чугуна выход газа – 3800-4200 н·м<sup>3</sup>. Балласт – 70%. Используется на нужды металлургических комбинатов.

Состав: CO<sub>2</sub> – 10%; CO – 29-30%; H<sub>2</sub> – 1,5-2,5%; CH<sub>4</sub> – 0,1-0,4%; N<sub>2</sub> – 56-58%. Q<sub>H</sub><sup>P</sup>=3,7-4 мДж/н·м<sup>3</sup>.

## Лекция 5.

### Статика горения.

В процессе горения топлива происходит окисление органической массы топлива кислородом воздуха с образованием продуктов окисления. Если не принимать во внимание этого процесса т.е. развитие процесса во времени, то для статических расчетов достаточно иметь данные по составу топлива и окислителя (воздуха). Тогда, считая, что процесс окисления идет до образования конечных продуктов реакции, можно записать уравнения химических реакций окисления и составить материальный баланс процесса горения. Он дает возможность определить как количество воздуха, необходимого для сжигания единицы топлива до конечных продуктов горения, так и состав, и количество продуктов реакции.

#### Материальный баланс процесса горения твердого и жидкого топлива.

Окисление горючей массы твердого или жидкого топлива происходит по следующим реакция:

Реакция	В массовых единицах	На единицу массы
1. C+O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub>	12кгС+32кгO <sub>2</sub> =44кг CO <sub>2</sub>	1кг+8/3кг=11/3кг (1+2,67=3,67)
2. 2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =2 H <sub>2</sub> O	4кгH+32кгO=36кг H <sub>2</sub> O	1кг+8кг=9кг
3. S+O <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub>	32кг S+32кгO=64кг SO <sub>2</sub>	1кг+1кг=2кг
При неполном сгорании еще		
4. 2C+C <sub>2</sub> =2CO	24кгС+32кгO=56кгСО	1кг+4/3кг=7/3кг (1+1,33=2,33)

Если состав рабочей массы топлива (жидкого или твердого) задан в %:

$$C^P + H^P + S_{op}^P + O^P + N^P + A^P + W^P = 100\%$$

то количество кислорода, необходимое для полного сгорания топлива (C, H, S) составит:

$$L_{O_2} = 2,67 \frac{C^P}{100} + 8 \frac{H^P}{100} + \frac{S_{op}^P}{100} \frac{\text{кг}}{\text{кг.т}}$$

Так как в топливе есть кислород O<sup>P</sup>, то на его количество необходимо уменьшить его подвод, т.е.

$$L_{O_2} = 2,67 \frac{C^p}{100} + 8 \frac{M^p}{100} + \frac{S^p}{100} - \frac{O^p}{100} \frac{\text{кг} O_2}{\text{кг.т}}$$

## Лекция 7

### Динамика горения.

#### Тепловой эффект химических реакций.

Химические реакции могут сопровождаться тепловым эффектом. Каждое вещество, участвующее в химической реакции, обладает некоторым количеством внутренней тепловой энергией  $U_t$  и химической энергией  $U_x$ . При этом под  $U_x$  понимают внутреннюю энергию преобразуемую в результате химической реакции (например, горения) в тепловую или другие виды энергии. Тогда полная внутренняя энергия вещества равна сумме:  $U = U_t + U_x$ .

Если в процессе химической реакции происходит уменьшение химической энергии реагирующих веществ, то имеет место выделение теплоты, и совершается работа изменения объема системы.

Тогда, согласно 1-ому закону термодинамики можно записать:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q + L,$$

где  $\Delta U$  – уменьшение внутренней энергии реагирующих веществ;

$Q$  – тепловой эффект реакции;

$L$  – работа изменения объема.

Как и термодинамические процессы, химические реакции могут протекать при разных условиях:  $T, V = \text{const}$  или  $T, p = \text{const}$ .

Если реакции протекают при условии  $T, V = \text{const}$ , то тепловой эффект реакции  $Q_v$  оказывается большим на величину  $L$ , чем при условии  $T, p = \text{const}$ , т.е.

$$Q_v = Q_p + L.$$

***Это естественно, поскольку при  $T, V = \text{const}$  вся убыль внутренней химической энергии расходуется на теплоту, а изменение объема системы  $\Delta U = 0$  отсутствует.***

**Тепловой эффект реакции при  $T, V = \text{const}$  и стандартных условиях ( $p = 0,1013$  МПа и  $T = 298$ К) называется теплотой сгорания топлива.**

#### Закон Гесса.

Сформулирован ак. Г.Г. Гессом в 1840 г. и гласит, что величина теплового эффекта химической реакции не зависит от промежуточных состояний (от пути реакции), а определяется лишь начальными и конечными состояниями исходных и конечных веществ.

1.  $C + O_2 = CO_2 + 394000$  дж/моль
2.  $C + 0,5 O_2 = CO + 110000$  дж/моль
3.  $CO + 0,5 O_2 = CO_2 + 284000$  дж/моль

т.е.  $Q = Q_1 + Q_2$ .

Из закона Гесса вытекает ряд практических приложений.

Тепловой эффект реакции первого порядка (разложения  $C_aCO_3=C_aO+CO_2$ ) равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

Закона Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, осуществить которые в реальных условиях сложно или невозможно, а также по тепловым эффектам одних реакций, найденным экспериментальным путем, определять тепловые эффекты других реакций.

Пример для первого случая, это:

1.  $C+O_2=CO_2+Q$ , где  $Q=394000$  дж/моль.

2.  $CO+0,5 O_2=CO_2+Q_2$ , где  $Q_2=284000$  дж/моль.

Тогда  $Q=Q_1+Q_2$ , откуда  $Q_1=Q-Q_2=394000-284000=110000$  дж/моль, т.е.  $C+0,5 O_2=CO+Q_1$ .

Пример для 2-го случая:

1.  $CO+H_2O=CO_2+H_2+Q$ . Для определения  $Q$  используют тепловые эффекты следующих реакций:

2.  $CO+0,5 O_2=CO_2+Q_1$ , где  $Q_1=284000$  дж/моль.

3.  $H_2+0,5 O_2=H_2O+Q_2$ , где  $Q_2=240000$  дж/моль.

**Вычитая уравнение 3 из уравнения 2, получаем:**

$CO+0,5 O_2-H_2-0,5 O_2=CO_2+Q_1-H_2O-Q_2$ , откуда

$CO+H_2O=CO_2+H_2+Q_1-Q_2$ ;

$Q=Q_1-Q_2=284000-240000=44000$  дж/моль.

Закон Кирхгофа устанавливает зависимость теплового эффекта реакции от температуры и гласит, что зависимость теплового эффекта от температуры определяется разностью теплоемкостей исходных и конечных продуктов реакции:

$$\frac{dQ}{dT} = C_2 - C_1, \quad (1)$$

где  $dQ/dT$  – температурный коэффициент теплоты реакции;

$C_1$  – суммарная истинная мольная теплоемкость продуктов, вступающих в реакцию;

$C_2$  – суммарная истинная мольная теплоемкость конечных продуктов реакции.

Отсюда следует, если суммарная теплоемкость продуктов реакции больше суммарной теплоемкости исходных реагентов ( $\Delta C > 0$ ), то тепловой эффект реакции увеличится с повышением температуры  $T$ , и наоборот.

Проинтегрировав исходное уравнение и считая зависимость теплоемкости от температуры:  $\mu C = a + vt + dt^2$ , можно получить:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \quad (2)$$

где  $Q$  – тепловой эффект реакции при температуре  $T$  K;

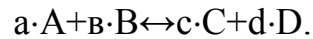
$Q_0$  – тепловой эффект реакции при  $T_0 = 273$  K или любой другой начальной температуре.

$$\alpha = \Sigma(n \cdot a_1) - \Sigma(n \cdot a_2) = n_a \cdot a_a + n_b \cdot a_b - n_c \cdot a_c - n_d \cdot a_d$$

$$\beta = 0,5[\Sigma(n \cdot b_1) - \Sigma(n \cdot b_2)] = (n_a \cdot b_a + n_b \cdot b_b - n_c \cdot b_c - n_d \cdot b_d) \cdot 0,5$$

$$\gamma = (1/3)(\Sigma(n \cdot d_1) - \Sigma(n \cdot d_2)) = (n_a \cdot d_a + n_b \cdot d_b - n_c \cdot d_c - n_d \cdot d_d) \cdot 1/3.$$

Коэффициенты для реакции типа:



С помощью уравнения (2) можно определить тепловой эффект реакции при любой температуре, если известен тепловой эффект при какой-то температуре, или тепловой эффект реакции по значениям средних молярных теплоемкостей.

### Эксергия топлива.

Из курса «Техническая термодинамика» известно, что под эксергией материи понимают максимальную работу, которую может совершить эта материя в обратимом процессе при взаимодействии с окружающей средой при условии, что в конце процесса будет иметь место термодинамическое равновесие по всем компонентам. Тогда эксергия потока материи, пересекающей неподвижную контрольную поверхность между системой и окружающей средой, можно представить в виде:

$$E = E_k + E_p + E_\phi + E_x + E_{яд} + \dots,$$

где  $E_k$  – кинетическая эксергия, численно равная кинетической энергии потока вещества, при скорости пересечения контрольной поверхности;

$E_p$  – потенциальная эксергия, численно равная потенциальной энергии материи относительно нулевого уровня в окружающей среде минус работа сил выталкивания этой материи в условиях окружающей среды;

$E_\phi = H_1 - H_2 - T_0(S_1 - S_2)$  – физическая эксергия, являющаяся результатом несовпадения термодинамических параметров  $T$  и  $P$  материи с этими же параметрами  $T_0$  и  $P_0$  в окружающей среде;

$E_x$  – химическая эксергия, возникающая из-за разницы химических составов материи системы и распространенности химических элементов этой материи в окружающей среде;

$E_{яд}$  – ядерная эксергия, возникающая из-за ядерных превращений в материи.

Опыт показал, что при анализе работы реальных теплотехнических устройств следует учитывать лишь две составляющие полной эксергии  $E$ : физическую  $E_\phi$  и химическую  $E_x$ , сумму которых называют термической эксергией  $E_t = E_\phi + E_x$ . Остальные виды эксергии  $E_k$  и  $E_p$  весьма малы, а ядерных превращений в рассматриваемых теплотехнических объектах нет. Поэтому при рассмотрении эксергетических балансов, эксергетических КПД, потерь эксергии в эксергетических анализах теплотехнических объектов речь идет только о термической эксергии  $E_t$ .

Органическое топливо используется в качестве источника энергии во многих тепловых двигателях и теплотехнических устройствах, поэтому при определении термической эксергии  $E_t$  необходимо знать химическую эксергию топлива  $E_x$ .

Определение  $E_x$  вызывает серьезные трудности, что связано, во-первых, со сложностью (и зачастую невозможностью) определения реального химического состава органического топлива (в частности твердого и жидкого), и во-вторых,



с методологическими затруднениями в определении понятия химической эксергии топлива.

Польские ученые Мадесут Я. и Стырыльска предлагают следующие формулы для определения химической эксергии органического топлива:

**Каменный и бурый угли, кокс, торф**

$$L_x = \left( Q_H^P + rW^P \right) \left( 1,0437 + 0,1896 \frac{H^P}{C^P} + 0,0617 \frac{O^P}{C^P} + 0,0428 \frac{N^P}{C^P} \right) 9710 \cdot \frac{S_{ор+к}^P}{100} \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Жидкие технические топлива

$$L_x = \left( Q_H^P + rW^P \right) \left( 1,0401 + 0,1728 \frac{H^P}{C^P} + 0,0432 \frac{O^P}{C^P} + 0,2169 \frac{S_{ор+к}^P}{C^P} \left( 1 - 2,0628 \frac{N^P}{C^P} \right) \right) \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Природный газ

$$L_x = 1,04 Q_H^P \frac{\text{кДж}}{\text{нм}^3}$$

Точность определения  $L_x \pm 0,5-1\%$ ,

где  $Q_H^P$  - низшая теплота сгорания топлива;

$C^P, H^P, O^P, S_{ор+к}^P$  – процентное содержание С, Н, О и S в топливе.

Отсюда следует, что химическая эксергия органического топлива приблизительно (с точностью до  $\pm 0,5\%$ ) равна теплоте сгорания.

## Лекция 7(02)

### Динамика горения.

#### Тепловой эффект химических реакций.

Реакция может происходить с выделением или поглощением тепла. 1-ая называется экзотермической, а вторая – эндотермической.

Согласно законам термодинамики

$$U_1 - U_2 = Q + A + L, (1)$$

где  $U_1 - U_2$  – начальная и конечная внутренняя энергия системы;

$Q$  – теплота реакции;

$A$  и  $L$  – механическая и немеханическая работа.

Если  $A = \int p dV = 0$  (т.е. реакция идет без изменения объема) и  $L = 0$ , то  $Q = Q_2 = U_1 - U_2$  – называется тепловым эффектом реакции.

Если  $p = \text{const}$ , то  $Q_p = I_1 - I_2$  – энтальпии.

$$Q_2 = Q_p + R_m T \Delta M, (2)$$

где  $\Delta M$  - изменение количества молей системы.

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния и природы вещества, и от  $P$ ,  $V$  и  $T$ .

Тепловой эффект реакции зависит от начального и конечного состояния вещества и не зависит от пути реакции

1.  $C + O_2 = CO_2 + 394000$  дж/моль
  2.  $C + 0,5 O_2 = CO + 110000$  дж/моль
  3.  $CO + 0,5 O_2 = CO_2 + 284000$  дж/моль
- т.е.  $Q = Q_1 + Q_2$ .

#### Кинетика химических реакций.

Горение является совокупностью сложных химических процессов окисления, сопровождающихся значительным выделением тепла и резким повышением температуры, а так же ряда физических процессов, сопровождающих химические. К ним относятся тепло-и массообмен, сказывающие влияние на горение. Поэтому в задачу теории горения входит изучение основных химических и физических закономерностей, которым подчиняются процессы горения.

Скорость химической реакции  $W_p$  определяется количеством вещества, вступившим в реакцию за единицу времени в единице объема. Ее определяют по убыли концентрации исходного вещества во времени.

Для реакции  $A + B = C$  средняя скорость химической реакции равна

$$W_p^{\text{ср}} = \frac{\Delta V_C}{\Delta \tau}$$

и истинная скорость в каждый момент времени равна:

$$W_p = - \frac{dC_A}{d\tau}.$$

Знак  $(-)$  указывает на уменьшение концентрации исходного вещества в процессе реакции. Скорость зависит от 1). природы химических веществ, их 2). концентрации и 3). физических условий.

В основе химической кинетики лежит закон действующих масс (ззм). Он гласит, что при данной температуре скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ ,  
где A, B, C, D – вещества;

a, b, c, d – число молей веществ A, B, C, D.

Скорость прямой реакции

$$W_{p1} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad W_{p1} \approx C_A^a \cdot C_B^b$$

и скорость обратной реакции

$$W_{p2} = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d,$$

а результатирующая скорость

$$W_{p1} = W_{p1} - W_{p2}.$$

Если  $W_{p1} \gg W_{p2}$ , то можно пренебречь обратной реакцией и

$$W_p \approx W_{p1}.$$

В некоторый момент времени  $W_{p1}$  и  $W_{p2}$  становятся равными, т.к. концентрации A и B убывают, а C и D – возрастают. Тогда

$$W_{p1} = W_{p2} \text{ и } K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d.$$

$$\text{откуда } K_c = \frac{K_2}{K_1} = \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} \text{ - константа равновесия.}$$

Если концентрация веществ C на парциальные давления (для газообразных веществ), то

$$K_p = \frac{P_A^a \cdot P_B^b}{P_C^c \cdot P_D^d}.$$

Связь между  $K_c$  и  $K_p$  описывается следующим уравнением:

$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n},$$

где  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$  – изменение числа молей в реакции.

Если реагирующие вещества находятся в одинаковых фазовых состояниях, то реакция, называется гомогенной. И наоборот, гетерогенной. При гетерогенной реакции концентрация горючего вещества не меняется. Поэтому скорость реакции определяется концентрацией окислителя.



или в общем виде  $W_p = K CO_2$ ,

$$\text{но с другой стороны } W_p = -\frac{dC}{d\tau}.$$

$$\text{Тогда } KC = -\frac{dC}{d\tau} \text{ или } C = C_0 \cdot e^{-k\tau}.$$

Отсюда видно, что при гетерогенном горении концентрация окислителя в ограниченном объеме быстро убывает по времени, и скорость реакции тоже.

Порядок химической реакции определяется числом одновременно вступающих в реакцию молекул.

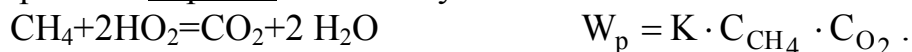
Реакция первого порядка – реакция разложения, а также гетерогенная.



Реакция второго порядка – реакция, в которой участвуют сразу 2 молекулы.



Реакция третьего порядка – 3 молекулы.



Более вероятны реакции 1 и 2-го порядков, чем 3-го и более высокого, так как мала вероятность одновременного столкновения 3-х и более молекул. Порядок реакции влияет на скорость реакции, но не определяет ее однозначно.

Энергия активации и зависимость скорости реакции от температуры.

Чтобы произошла реакция между двумя веществами необходимо, чтобы, во-первых, произошло столкновение молекул этих веществ, и, во-вторых, произошло разрушение старых внутренних связей. Для разрушения старых внутренних связей необходима достаточная энергия. Минимальная энергия, которую необходимо сообщить молекуле, чтобы преодолеть внутримолекулярные силы сцепления называется энергией активации (E). Это своего рода энергетический барьер, который нужно преодолеть, прежде чем произойдет реакция. Энергия активации для экзо- и эндо-термических реакций определяется

Чем выше энергия активации E,  
тем труднее произвести реакцию.

Чем выше температура,  
тем больше активных молекул.

Согласно закону Максвелла-Больцмана число молекул, обладающих уровнем энергии E, зависит от температуры и определяется уравнением:

$$N_e = N_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}} ,$$

где  $N_e$  – число молекул с уровнем энергии E;

$N_o$  – полное число молекул в единице объема.

Из рис. Видно, что при  $T_2 > T_1$ ,

число молекул с

уровнем энергии E больше.

Одновременно с ростом числа молекул с уровнем энергии  $E$  с повышением температуры растет и скорость реакции.

Зависимость скорости химической реакции от температуры установлена Аррениусом и является частным случаем общего закона Максвелла-Больцмана.

Закон Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $K_0$  – предэкспоненциальный множитель.

$K_0$  зависит от скорости свободного пробега молекулы.

$$K_0 = A\sqrt{T}.$$

Таким образом, скорость химической реакции пропорциональна температуре.

Кроме того, скорость реакции пропорциональна давлению в степени  $n$ .

$$W_p \equiv p^n,$$

где  $n$  – порядок реакции.

Химическое равновесие.

В реакциях горения одновременно с образованием продуктов сгорания (прямая реакция) происходит и их разложение (обратная реакция - диссоциация). Если компоненты находятся в контакте достаточно долго, то наступает равновесие

$$W_{p1} = W_{p2} \quad K_C = \frac{K_2}{K_1} = \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d}.$$

В зависимости от температуры и давления равновесие обратимых реакций можно сдвинуть в ту или иную сторону. Согласно принципу Ле-Шателье-Брауна при изменении внешних условий химической реакций смещается так, чтобы противодействовать изменению внешних условий.

Например. Реакция  $2H_2O + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + Q$  – экзотермическая и идет с уменьшением числа молей. Следовательно, для смещения реакции вправо надо понижать температуру и повышать давление. Если все наоборот, то равновесие смещается влево.

Цепные реакции.

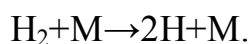
В результате экспериментальных исследований было установлено, что в ряде случаев действительные реакции протекают не по пути, указанному стехиометрическим уравнением, и протекают значительно медленнее или быстрее, чем показала теория.

Объяснить ход таких реакций стало возможным благодаря предположению о цепном механизме процесса. Согласно цепной теории реакции протекают через промежуточные стадии с образованием цепи непрерывно восстанавливаемых активных центров горения. Промежуточными продуктами в таких реакциях являются свободные атомы и радикалы, которые легко вступают в реакцию. Цепные реакции бывают неразветвленные (ЦРН) и разветвленные (ЦРР). Если в процессе реакции количество активных центров не возрастает, то реакция называется ЦРН, если возрастает, то ЦРР. Теория

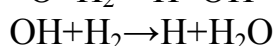
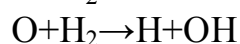
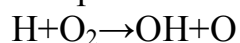
цепных реакций разработана Н.Н. Семеновым и Г.М. Химшельвудом, за, что им в 1958г. присуждена Нобелевская премия.

#### Схема горения водорода.

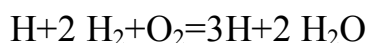
Стехиометрическое уравнение горения водорода  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  не описывает реального механизма реакции. Такой ход реакции маловероятен, т.к. в ней участвуют 3 молекулы. В действительности реакция идет через образование промежуточных активных продуктов: атомы Н и О и радикал ОН. Реакция идет следующим образом. Началом цепи является диссоциация  $\text{H}_2$  на два атома за счет столкновения активным атомом М.



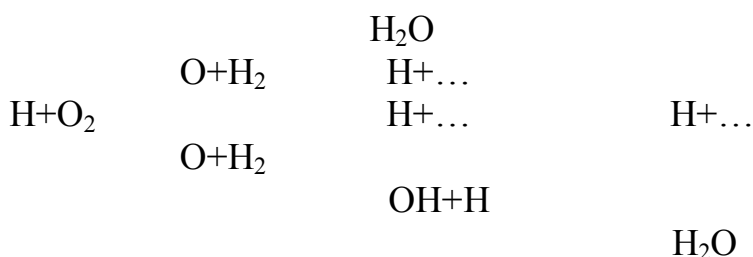
Дальше каждый атом Н создает серии таких реакций.



Т.е. единичного цикла являются



Или



Таким образом, после завершения единичного цикла каждый исходный атом Н образовал 3 атома Н и две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , и реакция самоускоряется.

При этом из всего набора реакций наибольшую энергию активации имеет реакция  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  (18000 ккал/кмоль), которая протекает наиболее медленно. Она-то и определяет суммарную скорость реакции.

$$W_p = K \cdot C_{\text{H}} \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Аналогично протекают реакции горения СО и С.

### **Лекция 8, 9**

#### **Диффузионная и кинетическая области горения.**

Опытами установлено, что скорость горения твердого (жидкого) и газообразного топлива зависит в основном от двух факторов:

1. скорости химического процесса горения, определяемой законом Арруниуса и зависящей от температуры;
2. скорости доставки окислителя к зоне горения за счет диффузии (молекулярной или турбулентной).

Тоже самое можно сказать о времени горения  $\tau$ . Она складывается из  $\tau_{\phi}$  – времени физического (время на контакт и перемешивание с окислителем) и  $\tau_x$  химическое время (время на химическую реакцию).

$$\tau = \tau_{\phi} + \tau_x \quad (1)$$

От соотношения  $\tau_{\phi}$  и  $\tau_x$  различают три вида горения:

Кинетическое,  
Диффузионное,

Промежуточное или диффузионно-кинетическое.

Если  $\tau_x \gg \tau_\phi$ , тогда  $\tau \approx \tau_\phi$  и горение идет в кинетической области.

Примером такого горения является горение предварительно перемешанного с окислителем топлива. В этой области такие факторы, как гидродинамика и диффузия не имеют решающей роли, и скорость горения зависит от скорости химической реакции, определяемой температурой, давлением и концентрацией смеси.

Если  $\tau_\phi \gg \tau_x$ , тогда  $\tau \approx \tau_x$  и горение идет в диффузионной области.

При этом решающую роль на скорость реакции оказывают гидродинамические факторы.

На рис. 1 показана скорость  
выгорания твердой частицы.

Кривая 1 характеризует скорость  
горения в кинетической области.

Видно, что с увеличением температуры  $T$   
скорость  $W_p$  резко увеличивается  
(по экспоненте).

Кривая 2 от точки 1' показывает, что скорость реакции  $W_p$  начиная с некоторых значений  $T$  и  $W_p$ , резко тормозится. Область от точки 2' называют диффузионной областью. Здесь  $W_p$  зависит от коэффициента массообмена  $\beta$ .

Область между точками 1' и 2' (кривыми 1 и 3) называется промежуточной или диффузионно-кинетической.

В топках котлоагрегатов процесс сжигания протекает в кинетической области в случае лишь предварительно смешанного с воздухом газа. Во всех остальных случаях горение идет в диффузионной или промежуточной области. В этих областях интенсификация процесса горения производится не за счет повышения температуры, а за счет увеличения скорости смесеобразования, т.е. ускорения физических процессов поставки окислителя к топливу.

#### Воспламенение топлива.

Различают две стадии горения топлива:

Стадию воспламенения;

И стадию собственного горения.

Воспламенение может произойти в результате саморазгона реакций приводящего к цепному воспламенению (а при высоких  $t$  к взрыву), или в результате такого теплового режима протекания реакций, при котором имеет место прогрессирующий разогрев смеси.

В первом случае воспламенение называют цепным, а во втором – тепловым.

Согласно теории цепных реакций Н.Н. Семенова скорость цепной реакции  $V_{\text{реакц}}$  во времени определяется уравнением:

$$V_{\text{реакц}} = \frac{f \cdot a \cdot V_0}{\phi} (e^{\phi\tau} - 1), \quad (2)$$

где  $V_0$  – скорость образования активных центров;

$f$  – вероятность разветвления цепей;

$a$  – число молекул конечного продукта;

$\phi$  – вероятность фактического разветвления цепей,

равная  $(f-g)$  – где  $g$  – вероятность обрыва цепей.  $\phi=f-g$ .

$\phi$  определяется по формуле:

$$\phi = c p^m \cdot e^{-\frac{\lambda}{T}}, \quad (3)$$

где  $c, m, \lambda$  – постоянные для различных реакций;

$P$  и  $T$  – давление и температура смеси.

Формулы (2) и (3) показывают, что характер протекания реакции зависит от знака  $\phi$ .

Из рис. 2 видно, что при  $\phi > 0$

реакции быстро ускоряются.

При достижении скорости  $V_1$

можно считать, что  $V_{\text{реакц}}$

определяется по формуле:

$$V_{\text{реакц}} = \frac{f \cdot a \cdot V_0}{\phi} (e^{\phi\tau_{\text{инд}}} - 1) \quad (4)$$

$$\text{и } \tau_{\text{инд}} = \frac{1}{\phi} \cdot \ln \frac{V_1}{a \cdot V_0} = \frac{\text{const}}{\phi} \quad (5).$$

При  $\phi=0$ .  $V_{\text{реакц}} = f \cdot a \cdot V_0 \cdot \tau$ , (6) – т.е. прямая.

При  $\phi < 0$  реакция не способна ускоряться и скорость стремится к пределу

$$V_{\text{реакц}} \rightarrow \frac{f \cdot a \cdot V_0}{|\phi|} \quad (7)$$

Так как  $\phi$  является функцией внешних условий  $T$  и  $P$ , то изменение их может привести к изменению знака  $\phi$  и характеру протекания реакции.

Тепловое воспламенение.



Если смесь топлива с окислителем находится при низкой температуре, то реакция горения не протекает. При повышении температуры скорость реакции увеличивается (по закону Аррениуса) и увеличивается тепловыделение  $Q_T$ . При этом тепло расходуется на повышение температуры смеси и частично отводится в окружающую среду из зоны горения. Величина теплоотдачи определяется по формуле:

$$Q_O = \alpha F_0 (T - T_0) , (8)$$

где  $T$  и  $T_0$  – температуры среды и стенки;

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;

$F_0$  – поверхность.

На рис 3 видно, что, если в какой-то начальный момент температуры смеси и стенок равны  $T_0'$  и кривые 1 и 2' характеризуют тепловыделение  $Q_T$  и теплоотвод  $Q_O$ , то тепловое равновесие наступит в точке  $b$ ., где  $Q_T=Q_O$ . Точка  $a$  соответствует  $Q_T$  при  $T_0'$ . С течением времени  $Q_T$  и  $Q_O$  растут по кривым 1 и 2' соответственно. В точке  $b$  наступит  $Q_T=Q_O$ , а температура будет равна  $T_p$ . Дальше смесь нагреваться не будет, т.к.  $Q_O > Q_T$ .

Если  $T_0'$  повысить до  $T_0''$ , то теплоотвод будет идти по линии 2'', а тепловыделение по 1. Равновесие ( $Q_T=Q_O$ ) наступит в точке  $b$ , но т.к. линия 1 идет круче 2'', то смесь будет интенсивно разогреваться, и медленное окисление перейдет к устойчивому горению.

Температура смеси ( $T_b$ ), при которой система способна к самоускоренной реакции, является температурой воспламенения газовой смеси. Она не является физико-химической константой (что ошибочно иногда трактуют), а зависит от условий протекания процесса (в частности теплоотвода).

В таблице приведены  $T_b$  в воздухе.

Таблица

Наименование	Химическая формула	Температура воспламенения °С
Водород	H <sub>2</sub>	580-590
Окись углерода	CO	644-658
Метан	CH <sub>4</sub>	650-750
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	520-630
Этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	542-547
Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	406-440

Воспламенить газовую смесь можно либо путем подогрева смеси до воспламенения, либо путем постороннего источника.

Первое называется самовоспламенением, а второе – зажиганием.

#### Концентрированные пределы воспламенения.

Опыты показали, что газо-воздушные смеси при некоторых соотношениях газа и воздуха на горят. Даже, если к такой смеси поднести открытое пламя, то оно не распространяется на весь объем смеси. Для каждой смеси газа и воздуха существуют нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени. Они зависят от рода факторов (t, p и др). В таблице приведены концентрационные пределы при нормальных атмосферных условиях.

Наименование газа	Формула	Объемное содержание газа в смеси с воздухом, %		Максимальная скорость нормального распространения пламени, м/с	Содерж. газа в смеси, дающее максимальную скорость распространения пламени, %
		Нижний концентр. предел	Верхний концентр. предел		
Водород	H <sub>2</sub>	4,1	74,0	2,08	37,0
Окись углерода	CO	12,5	74,0	0,23	48,0
Метан	CH <sub>4</sub>	5,0	14,0	0,29	9,8

Обогащение воздуха кислородом расширяет концентрационные пределы. Так, смеси H<sub>2</sub> с кислородом имеют концентрационные пределы 4,1-95%, CO и O<sub>2</sub> – 12-96% и CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub> – 5-60%.

Для определения концентрационных пределов пользуются формулой (а)  
(для горючих газов)

$$(a) \quad N_{см} = \frac{100}{\frac{P_1}{N_1} + \frac{P_2}{N_2} + \dots + \frac{P_n}{N_n}} \%,$$

где P<sub>1</sub> – содержание горючего газа;

N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> – и т.д. – пределы воспламенения i-го газа.

(для смесей горючих и негорючих газов)

$$(б) \quad N_{см}^6 = N_{см} \frac{\left(1 + \frac{a}{1-a}\right) \cdot 100}{100 + N_{см} \left(\frac{a}{1-a}\right)} \%,$$

где  $a$  – содержание балласта (негорючего).

Формулы (а) и (б) являются приближенными и  $N_{см}$  – определяют точно экспериментально.

1. Повышение температуры смеси расширяет концентрационные пределы.
2. Повышение давления увеличивает скорость распространения пламени.

#### Распространение пламени в газовых смесях.

Если зажечь заранее приготовленную смесь, движущуюся по трубе, то возникнет фронт пламени, делящий всю массу газа на две части.

Позади фронта пламени будут находиться нагретые продукты сгорания, а впереди – исходная смесь.

Тепло, выделяющееся в процессе горения за счет теплопроводности, будет передаваться ближайшим слоям смеси, вызывая ее воспламенение.

Скорость распространения фронта пламени в сторону горючей смеси, направленную по нормали к фронту, называют нормальной (или фундаментальной)

скоростью распространения пламени  $U_{норм}$ .

Для определения  $U_{норм}$  допустим, что скорость движения смеси такова, что фронт пламени оказался неподвижным. При этом наступает тепловое равновесие между теплом, переданным горючей смеси, за счет теплопроводности, и теплом, воспринятым продуктами сгорания.

$$q = -\lambda \frac{dT}{dn} = U_{норм} \cdot \rho \cdot C(T_2 - T_0), \quad (1)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

$\rho$  – плотность продуктов сгорания;

$C$  – теплоемкость;

$T_2$  и  $T_1$  – температуры газов и смеси.

Заменим градиент

$$\frac{dT}{dn} \approx \frac{T_0 - T_2}{\delta_{пл}}, \quad (2)$$

где  $\delta_{пл}$  – толщина фронта пламени.

$$\text{Тогда } \lambda \frac{T_2 - T_0}{\delta_{пл}} = U_{норм} \cdot \rho \cdot C(T_2 - T_0). \quad (3)$$

$$\text{Откуда } U_{\text{норм}} = \frac{\lambda}{\delta_{\text{пл}} \cdot \rho \cdot C} = \frac{a}{\delta_{\text{пл}}}, \quad (4)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности.

Если время химической реакции обозначить через  $\tau_{\text{хим}}$ , то ширина зоны реакции определяется по формуле:

$$\delta_{\text{хим}} = U_{\text{норм}} \cdot \tau_{\text{хим}}. \quad (5)$$

Считая  $\delta_{\text{пл}} \approx \delta_{\text{хим}}$ .

$$U_{\text{норм}} = \sqrt{\frac{a}{\tau_{\text{хим}}}}. \quad (6)$$

Передача тепла осуществляется не только за счет теплопроводности, но и за счет диффузии. В зависимости от соотношения  $a$  и  $D$  (коэффициент диффузии) основное влияние на  $U_{\text{норм}}$  может оказывать либо  $a$ , либо  $D$ .

Существенное влияние на  $U_{\text{норм}}$  оказывают:

1. состав;
2. давление;
3. температура горючей смеси;
4. диаметр трубы  $d_{\text{тр}}$ .

1). Для каждой горючей смеси имеются определенные значения концентраций, для которых  $U_{\text{норм}}$  оказывается максимальным (см. табл.). В случае забалластировки горючей смеси негорючими газами  $U_{\text{норм}}$  резко снижается.

2). При повышении температуры смеси расширяются концентрационные пределы воспламенения, и резко увеличивается  $U_{\text{норм}}$ .

3). Повышение давления способствует увеличению  $U_{\text{норм}}$ .

4). Кроме того, на  $U_{\text{норм}}$  оказывает влияние диаметр трубы. С уменьшением диаметра  $U_{\text{норм}}$  уменьшается. Диаметр, при котором процесс горения прекращается, называется критическим. На этом принципе работают взрывоопасные лампы.

При высоких температурах и концентрациях, имеющих место в топках, процессы горения должны были бы протекать с высокими скоростями. В действительности скорости оказываются значительно ниже. Это связано с физическими процессами тепло- и массопереноса, скорости которых ниже.

Тепло- и массообмен в неподвижной среде совершается за счет теплопроводности и диффузии, описываемых законом Фурье

$$q = -\lambda \frac{dT}{dn} \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

$$\text{и законом Фика } v = -D \frac{dC}{dn} \frac{\text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{с}},$$

где  $\lambda$  и  $D$  – коэффициент теплопроводности и диффузии;

$\frac{dT}{dn}$  и  $\frac{dC}{dn}$  – градиенты температуры и молекулярной диффузии.

Эти процессы протекают медленно. В движущемся потоке тепло- и массообмены усиливаются: