

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Запорізька державна інженерна академія

А.М. Павленко

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з дисципліни „Паливо та теорія горіння”
для студентів спеціальності 6.090510- Теплоенергетика

ЗАТВЕРДЖЕНО:

Редакційно-видавничою секцією науково-
методичної ради ЗДІА

„_____” _____ 2007 року,

протокол №

Запоріжжя

2007

Конспект лекцій з дисципліни „Паливо та теорія горіння” для студентів спеціальності 6.090510 – Теплоенергетика / Укл.: д.т.н., професор Павленко А.М., Запоріжжя, ЗДІА, 2007р.

Укладач: .: д.т.н., професор Павленко А.М.

Відповідальний за випуск: проф., д-р техн. наук Яковлєва І.Г.

Рецензент:

Затверджено на засіданні кафедри теплоенергетики

Протокол № від р.

Коротка анотація видання. Дисципліна „Паливо та теорія горіння” є базовою у системі підготовки спеціалістів з промислової вогнетехніки. Задачами цієї дисципліни є вивчення фізико-хімічних властивостей та закономірностей горіння органічного палива.

В текстах лекцій в стислому вигляді викладений основний зміст даної дисципліни, що допоможе студентам при самостійній роботі, підготовці до заліків і екзаменів.

ВСТУП

Учбова дисципліна „Паливо та теорія горіння” поряд з дисциплінами „Термодинаміка”, „Тепломасообмін”, „Гідрогазодинаміка” є базовою у системі підготовки спеціалістів з промислової вогнетехніки. Задачами цієї дисципліни є вивчення фізико-хімічних властивостей та закономірностей горіння органічного палива.

З органічного палива, основними видами якого є вугілля, нафта і природний газ, зараз видобувається приблизно 90% всієї споживаємої енергії. З кожним роком зростає споживання енергії в промисловості, сільському господарстві, транспорті і побуті - кожні останні 15 років воно зростало вдвічі. В той же час невпинно скорочуються розвідані запаси, зростають витрати на видобуток, переробку і транспортування палива. Ера дешевого палива закінчилась. І якщо в колишньому Радянському Союзі паливно-енергетична проблема розв'язувалась переважно екстенсивним шляхом, то з утворенням самостійних держав, що не мають запасів палива, реально стає загроза енергетичної кризи. На Україні практично витрачені відомі родовища нафти і газу, значно скоротився видобуток вугілля у Донбасі.

Тому, найважливіше значення має підвищення ефективності споживання палива. Досить сказати, що питомі витрати палива у промисловості вдвічі і більше перевищують показники, досягнуті розвиненими країнами Європи, США, Японією.

Актуальні завдання по економному і раціональному використанні палива повинні, насамперед, вирішувати інженерно-технічні працівники, що займаються експлуатацією вогнетехнічних установок. А це потребує з боку студентів поглибленого всебічного вивчення як властивостей палива, так і теоретичних основ складного фізико-хімічного процесу його горіння.

I. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПАЛИВО

1.1 Паливо і його значення

Серед різних джерел енергії органічному паливу належить провідна роль. Крім органічного палива важливу роль відіграє ядерне паливо, що виділяє енергію за рахунок реакції розпаду або синтезу ядер. Однак для України органічне паливо залишається основним джерелом енергії на найближчі 100 років.

Значення палива для світової цивілізації полягає у тому, що воно є джерелом теплоти. Крім того, паливо – це цінна сировина для хімічної промисловості.

Теплова енергія виділяється при горіння палива. Горіння – це хімічна реакція окислення, що протікає з виділенням в одиницю часу великої кількості теплоти і супроводжується видимим світінням. Однак не усі речовини, що здатні виділяти теплову енергію при сполученні з киснем, можна вважати паливом.

Паливо – це речовини, що задовольняють таким вимогам:

1. Продукти горіння повинні бути газоподібними і легко видалятися із зони горіння.
2. Продукти горіння повинні бути нешкідливими для навколишнього середовища.
3. Запаси таких речовин у природі повинні бути достатньо великими, а їх видобування, переробка та спалювання економічно доцільними.

Цим вимогам задовольняють тільки два хімічні елементи: вуглець і водень, а також їх сполуки – вуглеводні, що складають основу будь-якого палива.

1.2 Паливний баланс України

Україна може забезпечити потреби у паливі тільки по вугіллю, що стосується вуглеводневого палива, то за рахунок існуючих джерел потреби народного господарства не задовольняються. Тому економіка України залежить від імпорту нафти і газу. Потреби України в природному газі і нафті задовольняються в основному за рахунок їх поставок з Росії і Туркменістану. В 1991 і 1992 роках з Росії отримано відповідно 91,6 і 76,6 млрд. кубічних метрів природного та 700 і 400 тисяч зрідженого газу, з Туркменістану за 1992 рік - 12,5 млрд. м³ природного газу. У Росії в 1991-1992 р. закуплено нафти відповідно 46,6 і 33,4 млн. т, у Білорусії - 23.3 і 0,6 млн. т.

В той же час власний видобуток енергоресурсів в останні роки невпинно скорочувався (табл. 1.1) і в 1991-1992 роках склав: природного газу відповідно 24,4 і 20,9 млрд. м³, нафти – 4,1-3,6 млн. т. Це становить 25-28% газу і 10-12% нафти від потреби України.

Таблиця 1.1- Видобуток окремих видів палива на Україні

Роки	Нафта (включаючи газовий конденсат) млн.т	Газ, млрд. м ³	Вугілля (всього млн.. т)	В тому числі	
				кам'яне	буре
2001	7,5	56,7	197,1	188,2	8,9
2002	5,8	42,9	189,0	180,5	8,5
2003	5,7	39,7	193,1	184,0	9,1
2004	5,6	35,6	192,0	182,7	9,3

2005	5,4	43,4	191,7	181,8	9,9
2006	5,3	28,1	164,8	155,5	9,3

Загальна тенденція у зміні паливного балансу - це зниження споживаного мазуту як котельно-пічного палива та зростання частки природного газу, що спалюється як в топках котлів, так і у промислових печах.

Передбачається розробка нетрадиційних джерел енергії. Це видобуток метану з вугільних пластів, переробка вугілля, біотехнології.

1.3 Класифікація палива

В основу загальної класифікації палива покладені знаки його агрегатного стану та походження (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 - Загальна класифікація палива

Агрегатний стан	Походження	
	Натуральне	Штучне
Тверде	Дрова, торф, буре вугілля, кам'яне вугілля, антрацит, горючі сланці	Деревне вугілля, брикети, кокс, вугільний пил та інші
Рідке	Нафта	Бензин, гас, мазут, спирт, смоли, масла та інші
Газоподібне	Природний газ, попутний газ	Коксовий, доменний, генераторний газ та інші

За призначенням розрізняють паливо енергетичне, технологічне та енерготехнологічне. Енергетичне паливо спалюють з метою одержання теплової енергії (гаряча вода, пара), а також електроенергії. Як енергетичне паливо використовують відходи коксохімічних виробництв, низькосортне вугілля, рідкі горючі відходи, тому що навіть при низьких температурах горіння можливо здійснити підігрів води та перегрів пари. Технологічне паливо (кокс в доменній печі, природний газ в нагрівальній печі) повинно забезпечити певний температурний рівень протікання технологічного процесу.

Прикладом енерготехнологічного використання палива є процес напівкоксування, коли напівкокс спалюють у топках котлів, а газоподібні продукти - у печах.

2 СКЛАД ПАЛИВА

Всі види палива містять у своєму складі поряд з горючими речовинами також негорючі компоненти - баласт.

Горюча частина твердого і рідкого палива являє собою переважно органічний матеріал, створений з п'яти хімічних елементів – вуглецю (С), водню (Н), сірки (S), кисню (О) та азоту (N). Азот і кисень не приймають участі в тепловиділенні і тому вони є внутрішнім баластом палива. Виходячи з цього їх включення до горючої частини умовно, однак вони входять у склад речовин, які в цілому горючі.

Горюча частина також включає до себе сполуку FeS_2 (пірит).

Баласт твердого і рідкого палива складається з вологи та негорючої мінеральної частини, що утворює при згоранні золу. Ці частини позначаються W від німецького слова Wasser (волога) та A від німецького слова Asche (зола), відповідно.

Складові частини твердого палива вказані на рис. 2.1.

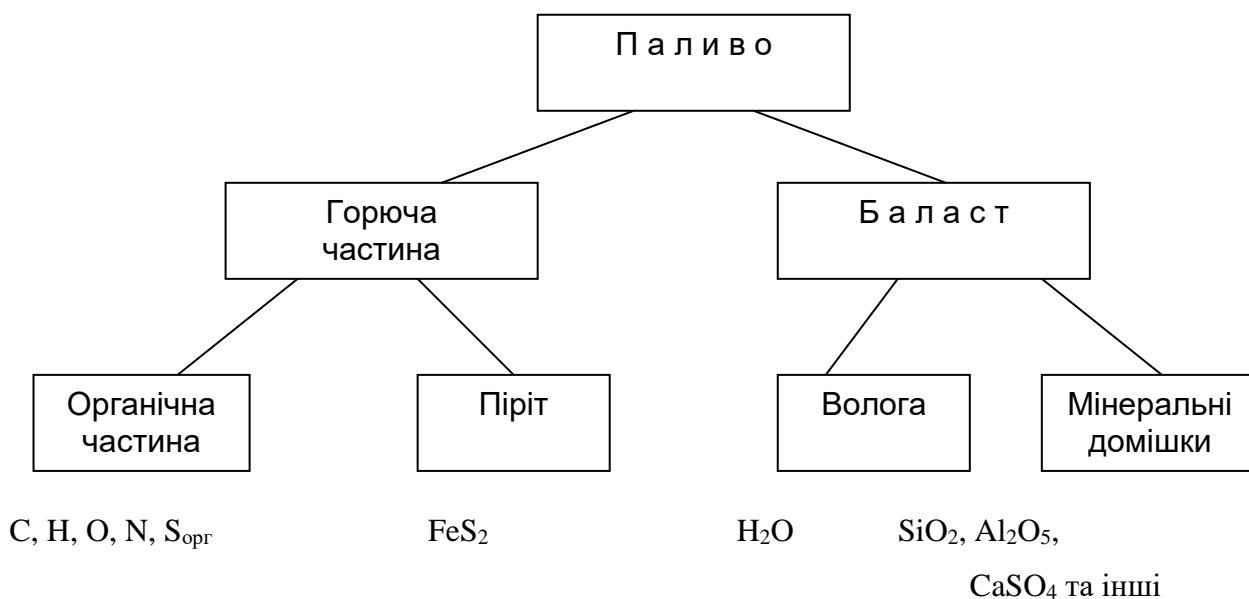


Рис. 2.1 Склад твердого палива

Важливою характеристикою енергетичного палива є його сірчастість. З рис. 2.1 можна побачити, що в твердому паливі сірка є в органічній речовині (S_{op}), а також у складі горючих (піритна сірка $S_{п}$) та негорючих (сульфатна сірка $S_{сфт}$) мінеральних речовин. Таким чином будемо мати

$$S_{заг} = S_{op} + S_{п} + S_{сфт}, \quad (2.1)$$

де $S_{заг}$ – загальна сірчастість;

S_{op} – органічна сірка;

$S_{п}$ – піритна сірка;

$S_{сфт}$ – сульфатна сірка.

Склад твердого або рідкого палива визначають шляхом елементарного аналізу, результати якого наводять у вигляді схеми.

Індекс	Склад							□
	C	H	N	O	S	A	W	
О	органічна маса							100
Г	горюча маса							100
С	суха маса							100
Р	робоча маса							

Методика елементарного аналізу достатньо складна, тому такий аналіз проводять періодично. У виробничих умовах виконують технічний аналіз, внаслідок якого визначається вміст вологи, золи, вихід летючих і вихід нелетучого залишку – коксу.

Склад твердого і рідкого палива звичайно вказується у процентах до маси, при цьому за 100% можуть бути прийняті: робоча маса – паливо у тому стані, в якому воно поступає до споживача

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p + A^p + W^p = 100\%; \quad (2.2)$$

суха маса – паливо без вологи

$$C^c + H^c + O^c + N^c + S^c + A^c = 100\%; \quad (2.3)$$

горюча маса – паливо без вологи і золи

$$C^g + H^g + O^g + N^g + S^g = 100\%; \quad (2.4)$$

органічна маса – горюча маса за відрахуванням сірки

$$C^o + H^o + O^o + N^o = 100\%. \quad (2.5)$$

Перерахунок з однієї маси на іншу виконується з використанням рівнянь (2.2) – (2.5) і закону збереження маси.

Наприклад, розглянемо перерахунок з горючої маси на робочу. Для цього в рівнянні (2.2) перенесемо в праву частину A^p і W^p і розділимо обидві частини рівняння на відповідні частини рівняння (2.4), будемо мати

$$\frac{C^p + H^p + O^p + N^p + S^p}{C^r + H^r + O^r + N^r + S^r} = \frac{100 - A^p - W^p}{100} = K, \quad (2.6)$$

де K – коефіцієнт перерахунку.

Таким чином

$$X^p = KX^r, \quad (2.7)$$

де

X - елементи складу палива.

Газове паливо являє собою механічну суміш індивідуальних компонентів – газоподібних та пароподібних. Склад газового палива визначають за допомогою газоаналізаторів чи хроматографів. При цьому одержують склад сухого газу у об'ємних процентах, а вміст вологи у паливі визначають у грамах на m^3 сухого газу.

До горючих компонентів газоподібного палива відносяться окис вуглецю (CO), водень (H_2), вуглеводні (CH_4 , C_2H_6 , ... та інші), сірководень (H_2S). До негорючих компонентів відносяться: вуглекислий газ (CO_2), пара (H_2O)), азот (N_2), кисень (O_2).

Перерахунок складу сухого газу на вологий виконується за допомогою коефіцієнта перерахунку

$$K = \frac{100 - H_2O}{100}, \quad (2.8)$$

де

$$H_2O = \frac{100 \cdot d_r}{803,6 + d_r};$$

d_r – вміст вологи, $г/м^3$.

3 ТЕПЛОТА ЗГОРАННЯ ПАЛИВА

3.1 Основні поняття

Теплота згорання палива характеризує його енергетичну цінність і являє собою кількість теплоти, яка виділяється при повному згоранні одиниці палива.

Термін „повне згорання” означає, що водень і вуглець окислюються до стану вищих окисів цих елементів – H_2O і CO_2 , сірка перетворюється у SO_2 , а азот виділяється у вигляді простої речовини N_2 .

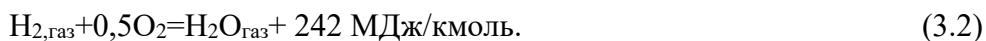
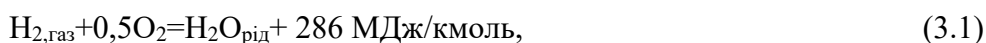
Для твердого та рідкого палива за одиницю кількості може бути прийнятий 1 кг будь-якої з розрахункових мас: робочої, сухої, горючої, органічної. Теплоту згорання позначають буквою Q з верхнім індексом, що відповідає масі палива:

$$Q^p + Q^c + Q^r + Q^o.$$

За одиницю кількості газового палива приймають 1 м³ суми всіх його компонентів при нормальних умовах ($P = 101,3$ кПа, $t = 0^\circ C$).

3.2 Нижча і вища теплота згорання

Розглянемо реакції горіння водню



З рівнянь (3.1) і (3.2) можна побачити, що теплота згорання водню при умові утворення H_2O у вигляді рідини вища, тому що при конденсації пари у воду виділяється прихована теплота пароутворення.

Максимальна теплота згорання з урахуванням теплоти конденсації водяної пари зветься вищою і позначається Q_v .

Кількість теплоти, що виділяється при повному згоранні одиниці палива без конденсації водяної пари зветься нижчою теплою згорання і позначається Q_n .

У більшості технологічних процесів, зв'язаних із згоранням палива, продукти згорання викидаються до атмосфери при температурі вище $100^\circ C$, коли пара практично повністю залишається у газовій фазі. Тому теплотехнічні розрахунки ведуть з використанням Q_n .

3.3 Методи визначення теплоти згорання палива

Теплота згорання палива може бути визначена експериментальним або розрахунковим методами. Найбільш надійним методом є експериментальний за допомогою спеціальних приладів – калориметрів. Використовують 2 типи калориметрів:

1. для твердого палива і важких сортів рідкого з температурою кипіння нижче $250^\circ C$;
2. для газоподібного палива і рідкого з температурою кипіння вище $250^\circ C$.

Розрахунок теплоти згорання твердого і рідкого палива може бути виконаний за допомогою емпіричної формули Д.І. Менделєєва

$$Q_n^p = 340C^p + 1030H^p + 109(S_p - O^p) - 25W^p, \quad (3.3)$$

де

Q_n^p - нижча теплота згорання, кДж/кг;

C^p, H^p, O^p, S^p, W^p - вміст відповідних елементів у робочій масі палива, %.

З формули (3.3) видно, що найбільш енергетично цінним є водень, а присутність у горючій масі кисню суттєво знижує теплоту згорання палива.

Розрахунок теплоти згорання газоподібного палива виконується за його компонентним складом:

$$Q = \sum_{i=1}^k \frac{C_i}{100} Q_i, \quad (3.4)$$

де

K – число горючих компонентів у паливі;

C_i – процентний вміст у паливі i -го компонента;

Q_i – теплота згорання i -го компонента.

Звичайно склад газоподібного палива виражається у об'ємних процентах, значення Q_i відносять до одиниці об'єму i -го компонента, а Q – до одиниці об'єму палива (при нормальних умовах).

Для того, щоб за допомогою формули (3.4) розрахувати нижчу теплоту згорання суміші, до неї треба підставити значення Q_i , що відповідають нижчим теплотам згорання компонентів. Будемо мати

$$Q_n^c = 108H_2 + 127,7CO + 358CH_4 + 555C_2H_2 + 636C_2H_6 + \\ + 913C_3H_8 + 1185C_4H_{10} + 1465C_5H_{12} + \dots + 234H_2S, \quad \text{кДж/м}^3. \quad (3.5)$$

$$Q_n^c = 108H_2 + 126,3CO + 358,2CH_4 + 560,5C_2H_2 + 637,3C_2H_6 + \\ + 912,3C_3H_8 + 1186,2C_4H_{10} + 1460C_5H_{12} + 590,6C_2H_4 + 859,8C_3H_6 + \\ + 1134C_4H_8 + 1404C_6H_6 + 235H_2S$$

Для перерахунку на вологий газ використовується залежність

$$Q_n^p = Q_n^c \frac{100}{100 + 0,124d_r}. \quad (3.6)$$

Із аналізу формули (3.5) витікає, що в розрахунку на одиницю об'єму найменшу теплоту згорання має водень із-за його малої густини. Також мала теплота згорання оксиду вуглецю в зв'язку з наявністю у його складі внутрішнього баласту – кисню. Найбільш цінними компонентами газового палива є вуглеводні.

3.4 Умовне паливо

Кожне паливо має певну теплоту згорання. Для зручності обліку, порівняння і перерахунку з одного палива на інше використовують поняття умовного палива. Умовним паливом зветься таке паливо, теплота згорання якого складає 29,3 мДж/кг (7000 ккал/кг). Приблизно таку теплоту згорання має добре кам'яне вугілля.

$$W^n = \frac{W^p}{Q_n^p}, \quad A^n = \frac{A^p}{Q_n^p}, \quad S^n = \frac{S_r^p}{Q_n^p}, \quad \Theta = \frac{Q_n^p}{Q_{\text{усл}}} - \text{тепловий еквівалент}$$

4 ВИДИ ПАЛИВА

4.1 Тверде паливо

У наш час найбільше значення мають кам'яне та буре вугілля. У незначних обсягах використовують торф. Буре вугілля поділяють на 3 групи в залежності від вологості W^p , % - Б1 більш 40%, Б2 – 30-40%, Б3 менш 30%.

Розрізняють буре вугілля, кам'яне та антрацити. Буре вугілля отримало свою назву внаслідок характерного кольору: від світло-бурого до темно-бурого. Основне родовище цього вугілля на Україні Олександрійське (Дніпровський басейн), на території колишнього Союзу – це Кансько-Ачинський басейн, Екібастузьке родовище та інші.

У натуральному вигляді буре вугілля містить значну кількість вологи, що досягає 60% від маси палива. Зольність змінюється в широких границях, $A^p=5-40\%$. Нижча теплота згорання залежить від вологості і зольності і в середньому оцінюється у 16 МДЖ/кг (Дніпровського не перевищує 8,5 МДЖ/кг).

Недоліками бурого вугілля є: мала механічна міцність, низька термічна стійкість, внаслідок чого відбувається швидке його руйнування при транспортних операціях та нагріванні.

Кам'яне вугілля характеризується високим вмістом вуглецю, високою міцністю та густиною, невеликою вологістю ($W^p = 3-13\%$), більш низьким в порівнянні з бурим вугіллям виходом летючих речовин. Колір кам'яного вугілля – чорний. Основні родовища – Донецький басейн на Україні (Львівсько-Волинський басейн), Кузнецький – в Росії, Карагандинський – у Казахстані.

В основу класифікації кам'яного вугілля покладені такі властивості, як вихід летючих та властивості коксу. Наприклад, класифікація кам'яного вугілля Донецького басейну має вигляд:

Таблиця 4.1 – Класифікація кам'яного вугілля Донецького басейну

Марка	Назва вугілля	Вихід летючих, %	Теплота згорання, МДж/кг	Органічна маса, %			
				С	Н	N	O
Д	Довгополум'яне	42	31-33	76-84	4-6	1,8	10-17
Г	Газове	35-44	32-44	78-86	4,5-5,5	1,7	6,8-11
ПЖ	Паровичне жирне	26-35	33,5-36,5	84-90	4-5,4	1,7	4-10
К	Коксове	18-20	35-37	87-92	4-5,2	1,5	2,5-7
ПС	Паровичне спікливе	12-18	35,5-37,5	89-92	3,5-4,9	1,5	3-5
П	Пісне (коротко полум'яне)	17	35-36,5	90-93	3,4-4,4	1,2	2,6-4
А	Антрацит	2-9	35-29,5	95-97	1-3	1	1-2

Як видно з таблиці 4.1, антрацити мають невеликий вихід летючих речовин (2-9%), та теплоту згорання меншу ніж у пісного вугілля.

Летючими зветься газо- та пароподібні речовини, що виділяються з вугілля при його нагріванні без доступу повітря при температурі 850°C. Нелетючий залишок, що утворюється після видалення летючих зветься коксовим залишком. Летючі речовини у паливі в готовому вигляді не містяться, а утворюються при його термічному розкладі його горючої маси.

Вихід летючих визначає характер полум'я: із зменшенням летючих довжина факелу зменшується, а густина коксу поступово збільшується, досягаючи свого максимуму у коксового вугілля, далі поступово зменшується.

Із штучного твердого палива найбільше значення мають кокс і напівкокс.

Кокс одержують внаслідок процесу коксування, що являє собою процес термічної переробки палива при нагріванні його до температури 900-1100°C без доступу повітря.

В залежності від міцності та пористості кокс поділяється на доменний (пористість 45-55% і ливарний (пористість менше 45%). Тут під пористістю розуміється відношення об'єму пор до загального об'єму куска палива. Кокс повинен містити мінімум золи та сірки і зберігати міцнісні характеристики при температурах 1500-1600°C. Сировиною для одержання такого коксу є шихта з вугілля марок К, ПС, ПЖ, Г.

Процес напівкоксування іде при температурах 500-550°C. При цьому з палива виділяються смоляна пара та горючі гази. Твердий залишок – напівкокс є енергетичним паливом.

4.2 Рідке паливо

Єдиним представником натуральних рідких палив на планеті є нафта. Нафта у сирому вигляді практично не споживається, а переробляється в інші види палива: бензин, мазут та інше.

Мазути, що є основним видом котельного та пічного палива, поділяються на ряд марок в залежності від їхньої в'язкості. При цьому береться до уваги величина умовної в'язкості, що являє собою відношення часу витікання 200 см³ мазуту крізь трубку малого діаметру до часу витікання такого ж об'єму дистильованої води. Умовна в'язкість виражається у градусах умовної в'язкості (°УВ).

У відповідності з ГОСТ 10585-75 мазут розділяється на такі марки: флотський Ф5 і Ф12; топкові 40 і 100. Флотський мазут призначений для судових котлів, газових турбін, двигунів. Наприклад, флотський мазут характеризується умовною в'язкістю при температурі 50°C не більше 5°УВ. Мазут марки 40 використовується у судових котлах,

промислових печах, котлах і рідко на електростанціях. Мазут марки 100 призначений для спалювання на електростанціях.

У межах марок мазути розділяються на три сорти в залежності від вмісту сірки: малосірчасті ($S^p < 0,5\%$), сірчасті ($S^p < 0,5 - 2,0\%$), високосірчасті ($S^p > 2,0\%$).

Важливими характеристиками мазуту є температура спалаху і температура займання. Температурою спалаху зветься така температура, при якій з рідкого палива виділяється достатня кількість пари, що спалахує на повітрі від джерела запалювання. При цьому горіння відразу ж припиняється. Мазути, що не містять парафіни, мають температуру спалаху у межах 135-237°C температура спалаху парафіністих мазутів близька до 60°C. Температуру займання іноді називають верхньою межею температури спалаху, тому що при цій температурі після спалаху пари горіння триває не менше 5 с. Різниця між температурами спалаху і займання складає не більше 60-70°C.

Значно вище знаходиться температура самозаймання, що характеризує ступінь нагрівання мазуту, при якій займається без зовнішнього джерела. Для мазутів ця температура знаходиться у межах 500-600°C.

4.3 Газоподібне паливо

Найбільше значення для економіки має природний газ, що являє собою суміш газів, яка видобувається з надр землі і складається в основному з метану та важких вуглеводнів.

Розрізняють два основних види газів:

А) гази вулканічного походження. Ці гази в основному складаються з метану (94% і вище) і зветься сухими;

Б) попутні гази (нафтопромислові) одержують при розробці нафтових родовищ. Нафта в глибинах землі знаходиться під тиском, при виході її із свердловини тиск знижується, що призводить до виділення розчинених у нафті газів. Їх кількість складає 10-15% маси нафти. Основним вуглеводнем цих газів також є метан, однак, крім нього до складу горючої частини відносяться етан, пропан, бутан та інші важкі вуглеводні. Попутні гази інколи називають жирними газами.

Приблизний склад природних газів наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Приблизний склад природних і попутних газів різних родовищ колишнього СРСР

Родовище	Склад газу, % (об'ємний)							Теплота згорання, МДж/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	N ₂	
Природний газ								
Дашавське	98,3	0,30	0,12	0,15	-	0,10	1,03	35,8
Шебелинське	93,5	4,00	1,00	0,50	0,5	0,10	0,4	38,3
Червоножовтневе	78,3	6,40	1,80	-	-	0,7	12,8	34,0
Елшанське	92,2	2,80	0,70	0,5	-	0,30	3,5	36,0
Березовське	95,1	1,10	0,30	0,08	-	0,40	3,0	35,1
Попутний газ								
Туймазинське	39,5	20,0	18,5	7,7	4,3	0,4	10,0	59,4
Муханівське	57,5	15,0	11,0	8,0	4,0	1,5	3,0	56,0
Ромашкінське	40,0	19,5	18,0	7,5	4,9	0,1	3,3	60,0

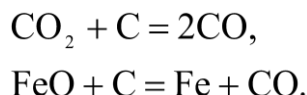
Як видно з табл. 4.2, баласт природного газового палива представляється азотом та вуглекислим газом, однак їх сумарний склад не великий.

Природний газ доставляють до районів споживання за допомогою магістральних газопроводів. Попутний газ піддають зрідженню і у вигляді пропан-бутанової суміші перевозять у спеціальних цистернах.

Із штучних газів найбільше значення мають коксовий і доменний газ. Коксовий газ одержують як побічний продукт процесу коксування. Зжатиї сирий газ містить пару смол, аміак, сірководень, які уловлюють при первинній очистці газу. Газ, що пройшов первинну очистку, зветь зворотним. Зворотний газ піддають додатковому очищенню для вилучення з нього ціану, окису азоту та сірки. Одержаний газ зветь очищеним коксовим газом. В умовах Дніпродзержинського промвузла очищений газ направляють до об'єднання "Азот", де з нього вилучають водень, що призводить до підвищення теплоти згорання газу. Такий газ зветь багатим коксовим газом і використовують для спалювання у промислових печах. Теплота згорання багатого газу складає в середньому $Q_n^p = 20$ МДж/м³. Достатньо висока теплота згорання та добра випромінювальна здатність факелу обумовлюють цінність цього газу для металургійної промисловості.

Доменний газ є побічним продуктом виробництва при плавці чавуну у доменних печах. Доменний газ утворюється внаслідок горіння коксу у шарі великої товщини.

Продукти згорання, що проходять крізь шар шихти, утворюють доменний газ, склад якого обумовлюють реакції



Приблизний склад газу такий, % об'ємних:

$$\text{CO} = 29 - 30; \quad \text{CH}_4 = 0,1 - 0,4; \quad \text{H}_2 = 1,5 - 2,5; \quad \text{CO}_2 = 10 - 12; \quad \text{N}_2 = 56 - 58.$$

Внаслідок того, що газ забаластований азотом і вуглекислим газом, його теплота згорання мала і складає 3,7 – 4 МДж/м³. Доменний газ використовують для власних потреб на металургійних заводах.

5 КІЛЬКІСТЬ ПОВІТРЯ ДЛЯ ГОРІННЯ ПАЛИВА

5.1 Склад повітря

$$\text{O}_2^c = 21\%; \quad \text{N}_2^c = 79\%.$$

В теплотехнічних розрахунках склад сухого атмосферного повітря приймають таким (в об'ємних процентах): $\text{O}_2^c = 21\%$; $\text{N}_2^c = 79\%$.

При цьому умовно вуглекислий газ, а також аргон, неон та інші благородні гази відносять до азоту, як баластної частини повітря. Тоді на одну об'ємну частину кисню, що надходить на горіння з повітря, вводиться

$$79 : 21 = 3,76 \text{ об'ємних частин азоту.}$$

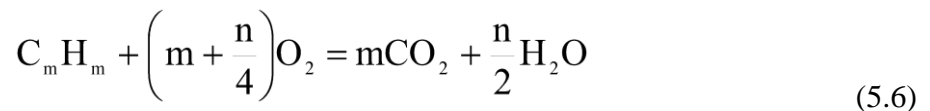
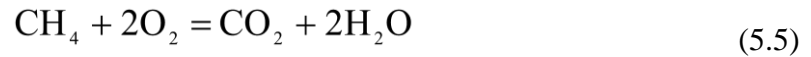
Практично завжди у повітрі знаходиться водяна пара. В середньому для всієї земної атмосфери вміст водяної пари такий: $\text{H}_2\text{O} = 0,9\%$. Тому в перерахунку на вологе повітря одержимо

$$\text{O}_2^{\text{влр}} = 20,8\%; \quad \text{N}_2^{\text{р}} = 78,3\%; \quad \text{H}_2\text{O} = 0,9\%.$$

5.2 Кількість кисню для горіння палива

Кількість кисню для горіння твердого та рідкого палива розраховується на 1 кг, а при горінні газоподібного – на 1 м³ при нормальних умовах. Для цього використовують хімічні реакції горіння окремих складових





Розглянемо реакцію (5.1). маса вуглецю в паливі $C^p/100$ кг на 1 кг робочої маси. Кількість кіломолей вуглецю палива $C^p/100 \cdot 12$. За законом Авогадро кіломоль газу займає об'єм $22,4 \text{ м}^3$, оскільки за реакцією (5.1) на 1 кмоль вуглецю витрачається 1 кмоль кисню, то кількість кисню буде дорівнювати

$$\frac{22,4 \cdot C^p}{100 \cdot 12} \text{ м}^3 \text{ на 1 кг палива.}$$

Цілковито так само можемо одержати співвідношення для інших елементарних реакцій горіння складових твердого або рідкого палива. Сумарна залежність буде такою

$$V_{\text{O}_2}^{\text{теор}} = 0,01 \left[1,867C^p + 5,6H^p + 0,7(S^p - O^p) \right]_{\text{м}^3/\text{кг}} \quad (5.7)$$

Для газоподібного палива сумарна залежність визначається на основі стехіометричних коефіцієнтів у відповідних елементарних реакціях горіння. Будемо мати

$$V_{\text{O}_2}^{\text{теор}} = 0,01 \left[0,5\text{CO}^p + 0,5\text{H}_2^p + \left(m + \frac{n}{4}\right)(\text{C}_m\text{H}_n)^p - \text{O}_2^p \right]_{\text{м}^3/\text{м}^3} \quad (5.8)$$

5.3 Кількість повітря для горіння палива

Кількість повітря, що відповідає реакціям горіння називають теоретичною.

Теоретична кількість повітря визначається за формулою

$$L_o = \frac{V_{\text{O}_2}^{\text{теор}}}{K_{\text{O}_2}}, \quad (5.9)$$

де K_{O_2} - об'ємна доля кисню в повітрі.

Враховуючи, що для сухого атмосферного повітря $K_{\text{O}_2} = 0,21$, одержимо формули для розрахунку потрібної кількості повітря:

а) при спалюванні твердого або рідкого палива

$$L_o^{\text{с.п.}} = 0,0889C^p + 0,267H^p + 0,033(S^p - O^p)_{\text{м}^3/\text{кг}}; \quad (5.10)$$

$$V^o = 0,0889(C^p + 0,3755^p) + 0,265H^p - 0,03330^p$$

б) при спалюванні газоподібного палива

$$L_o^{c.n.} = 0,01(2,38CO^p + 2,38H_2^p + 9,52CH_4^p + \dots - 4,760O_2^p) \text{ м}^3/\text{м}^3 \quad (5.11)$$

$$V^o = 0,0476(0,5CO + 0,5H_2 + 1,5H_2 + 1,5H_2S) + \Sigma \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n - O_2$$

Однак відомо, що в повітрі міститься волога, нехай її вміст буде d_n у грамах на 1 м^3 сухого повітря. Тоді об'єм водяної пари в 1 м^3 сухого повітря буде

$$\frac{22,4d_n}{18 \cdot 1000} = 0,00124d_n, \text{ м}^3.$$

Звідкіля об'єм вологого повітря на одиницю палива буде

$$L_o^{b.n.} = (1 + 0,00124d_n) L_o^{c.n.} \text{ м}^3/\text{м}^3. \quad (5.12)$$

$$V_{\text{вп.в}}^o = (1 + 0,00124d_n) V^o$$

На практиці завжди подають повітря в кількості більшій ніж теоретична. Пояснюється це тим, що процес горіння протікає в реальному фізичному середовищі, коли хімічні перетворення супроводжуються дифузією, масообміном та іншими явищами. Це потребує подавати на спалювання деякий надлишок повітря.

Відношення дійсної кількості повітря до теоретично необхідної носить назву коефіцієнту витрати повітря

$$\alpha_n = \frac{L_d}{L_o}, \quad \alpha_v = \frac{V}{V^o} \quad (5.13)$$

Якщо $\alpha_n = 1$, то це теоретичне спалювання.

Якщо ж $\alpha_n < 1$, то виникає так званий хімічний недопал, тобто в продуктах згорання поряд з CO_2 , SO_2 , H_2O , N_2 з'являються CO , H_2 , CH_4 та інші вуглеводні. В найбільш поширеному випадку $\alpha_n > 1$.

1. При цьому кількість надлишкового повітря

$$L_{\text{над}} = L_d - L_o = \alpha_n L_o - L_o = (\alpha_n - 1)L_o. \quad (5.14)$$

На цю ж величину збільшується об'єм продуктів згорання.

6 СКЛАД І КІЛЬКІСТЬ. РОЗРАХУНОК ОБ'ЄМУ І СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ЗГОРАННЯ ПАЛИВА

При визначенні складу продуктів згорання будемо використовувати ті ж рівняння горіння (5.1) – (5.6). Обмежимося випадком повного спалювання палива. Тоді при теоретичному горінні ($\alpha_n=1$) продукти згорання будуть складатися з вуглекислого газу,

сірчанистого газу, водяної пари, азоту. При надлишку повітря ($\alpha_n > 1$) в продуктах згорання з'являється кисень.

6.1 Визначення кількості продуктів повного згорання твердого і рідкого палива

Нехай склад палива відомий у % на робочу масу

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p + A^p + W^p = 100\%.$$

З реакції горіння вуглецю одержимо

$$V_{CO_2} = \frac{C^p \cdot 22,4}{100 \cdot 12} = 0,01(1,867C^p) \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (6.1)$$

Аналогічно

$$V_{SO_2} = \frac{S^p \cdot 22,4}{100 \cdot 32} = 0,01(0,7S^p) \text{ м}^3/\text{кг} \quad (6.2)$$

Звичайно, коли виконують аналіз складу продуктів згорання, то визначають суму вуглекислого і сірчанистого газу, тобто

$$V_{RO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2} = 0,01(1,867C^p + 0,7S^p) \text{ м}^3/\text{кг} \quad (6.3)$$

Об'єм водяної пари за реакцією (6.3) буде

$$V'_{H_2O} = \frac{H^p \cdot 22,4}{100 \cdot 2} = 0,01(11,2H^p) \text{ м}^3/\text{кг} \quad (6.4)$$

Крім того, в паливі міститься волога в кількості W^p , яка випаровується у процесі горіння і у вигляді водяної пари переходить до складу продуктів згорання

$$V''_{H_2O} = \frac{W^p \cdot 22,4}{100 \cdot 18} = 0,01(1,242W^p) \text{ м}^3/\text{кг} \quad (6.5)$$

Також водяна пара міститься у повітрі, що подається на горіння.

Її об'єм буде

$$V'''_{H_2O} = \frac{d_n \cdot 22,4 \cdot L_d}{1000 \cdot 18} = 0,00124d_n L_d \text{ м}^3/\text{кг}, \quad (6.6)$$

де L_d – дійсна кількість сухого повітря.

Сумарно будемо мати

$$V_{H_2O} = V'_{H_2O} + V''_{H_2O} + V'''_{H_2O} = 0,01(11,2H^p + 1,242W^p) + 0,00124d_n L_d, \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (6.7)$$

Вміст азоту у продуктах згорання складається з азоту палива та азоту повітря. З паливом вводиться азоту

$$V'_{N_2} = \frac{N^p \cdot 22,4}{100 \cdot 28} = 0,008N^p, \quad \text{м}^3/\text{кг} \quad (6.8)$$

З повітря вводиться азоту

$$V''_{N_2} = 0,79L_d \quad \text{м}^3 \quad (6.9)$$

Всього вводиться азоту

$$V_{N_2} = V'_{N_2} + V''_{N_2} = 0,008N^p + 0,79L_d, \quad \text{м}^3/\text{кг}. \quad (6.10)$$

При надлишку повітря об'єм надлишкового кисню буде

$$V_{O_2} = 0,21(\alpha_n - 1)L_o, \quad \text{м}^3/\text{кг}. \quad (6.11)$$

де L_o – теоретична кількість сухого повітря.

Тоді кількість продуктів повного згорання твердого та рідкого палива буде

$$V_{\text{п.з.}} = V_{RO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2} \quad \text{м}^3/\text{кг}. \quad (6.12)$$

6.2 Визначення кількості продуктів повного згорання газоподібного палива

Нехай відомий склад палива та його вологість d_r , г/м³ сухого газу.

При визначенні кількості продуктів згорання також використовуються елементарні реакції горіння, з яких одержимо

$$V_{CO_2} = 0,01 \left(CO_2 + CO + CH_4 + \sum_m mC_m H_n \right), \quad \text{м}^3/\text{м}^3. \quad (6.13)$$

Аналогічно будемо мати

$$V_{SO_2} = 0,01H_2S \quad \text{м}^3/\text{м}^3. \quad (6.14)$$

Можемо записати

$$V_{RO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2}$$

Об'єм водяної пари буде

$$V_{H_2O} = 0,01 \left(H_2 + 2CH_4 + \sum C_m H_n \right) + 0,00124d_r + 0,00124d_n L_d, \quad \text{м}^3/\text{м}^3. \quad (6.15)$$

Об'єм азоту

$$V_{N_2} = 0,01N_2 + 0,79L_d = V_{N_2}^o + 0,79(\alpha_n - 1)L_o, \quad \text{м}^3/\text{м}^3. \quad (6.16)$$

де $V_{N_2}^o$ - об'єм азоту при теоретичному спалюванні, м³/м³.

Об'єм надлишкового кисню

$$V_{O_2} = 0,21(\alpha_n - 1)L_o, \quad \text{м}^3/\text{м}^3. \quad (6.17)$$

За нагальний об'єм продуктів згорання

$$V_{\text{п.з.}} = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = V_{\text{п.з.}}^0 + (\alpha_{\text{п}} - 1)L_0, \quad (6.18)$$

де де $V_{\text{п.з.}}^0$ - об'єм продуктів згорання при теоретичному спалюванні.

Процентний склад продуктів згорання визначається так

$$R_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{RO}_2}}{V_{\text{п.з.}}} \cdot 100\%; \quad \text{H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{п.з.}}} \cdot 100\%; \quad \text{N}_2 = \frac{V_{\text{N}_2}}{V_{\text{п.з.}}} \cdot 100\%; \quad \text{O}_2 = \frac{V_{\text{RO}_2}}{V_{\text{п.з.}}} \cdot 100\%.$$

7 ТЕМПЕРАТУРА ГОРІННЯ ПАЛИВА

Під температурою горіння палива розуміється та температура, до якої нагріваються продукти згорання за рахунок теплоти, що виділяється при горінні палива.

7.1 Калориметрична температура

В залежності від способу визначення кількості теплоти, що іде на підвищення температури продуктів згорання, розрахункові температури будуть різними.

Так, якщо припустити, що вся теплота, котра виділяється при горінні палива, піде тільки на підвищення температури продуктів згорання, то в цьому випадку їх температура буде найвищою і зветься калориметричною.

Коли паливо і повітря до спалювання не підігріваються, а також відсутній хімічний недопал, залежність для калориметричної температури має вигляд

$$t_k = \frac{Q_{\text{п}}^{\text{hp}}}{V_{\text{п.з.}} \cdot C_0^{t_k}}, \quad (7.1)$$

де $C_0^{t_k}$ - середня об'ємна теплоємність продуктів згорання в інтервалі температур від 0°C до t_k .

Однак, на практиці застосовують підігрів як палива, так і повітря, тому треба враховувати їх фізичну теплоту, яка іде на підвищення температури продуктів згорання. В той же час хімічний недопал зменшує теплоту згорання палива. Формула для розрахунку калориметричної температури у загальному випадку має вигляд

$$t_k = \frac{Q_{\text{п}}^{\text{p}} + Q_{\text{ф.пов.}} + Q_{\text{ф.пал.}} - Q_{\text{х.п.}}}{V_{\text{п.з.}} \cdot C_0^{t_k}}, \quad (7.2)$$

де $Q_{\text{ф.пов.}}$ – фізична теплота підігрітого повітря;

$Q_{\text{ф.пал.}}$ – фізична теплота підігрітого палива;

$Q_{\text{х.н.}}$ – теплота, що загублена внаслідок хімічного недопалу, віднесена до одиниці палива.

Фізична теплота повітря розраховується за формулою

$$Q_{\text{ф.пов.}} = L_{\text{д}} C_0^{\text{т.пов.}} t_{\text{пов.}}, \quad (7.3)$$

де $C_0^{\text{т.пов.}}$ – середня об'ємна теплоємність повітря в інтервалі температур від 0°C до $t_{\text{пов.}}$;
 $t_{\text{пов.}}$ – температура підігріву повітря.

Аналогічно

$$Q_{\text{ф.пал.}} = C_0^{\text{т.пал.}} t_{\text{пал.}}, \quad (7.4)$$

де $C_0^{\text{т.пал.}}$ – середня теплоємність палива в інтервалі температур від 0°C до $t_{\text{пал.}}$;
 $t_{\text{пал.}}$ – температура підігріву палива.

Величина хімічного недопалу може бути розрахована за формулою

$$Q_{\text{х.н.}} = 0,01(12,77\text{CO}^{\text{п.з.}} + 10,8\text{H}_2^{\text{п.з.}} + 35,8\text{CH}_4^{\text{п.з.}}) V_{\text{п.з.}}, \quad (7.5)$$

де $Q_{\text{х.н.}}$ вимірюється у МДж/кг, або МДж/м³;

$\text{CO}^{\text{п.з.}}$, $\text{H}_2^{\text{п.з.}}$, $\text{CH}_4^{\text{п.з.}}$ – об'ємний процентний вміст горючих компонентів у сухих продуктах згорання;

$V_{\text{п.з.}}$ – об'єм сухих продуктів згорання.

Таким чином на величину калориметричної температури впливають такі фактори:

- а) підігрів повітря і палива;
- б) теплота згорання палива;
- в) хімічний недопал;
- г) коефіцієнт витрати повітря;
- д) процентний вміст кисню у повітрі.

Підігрів повітря і палива завжди підвищує калориметричну температуру. Із збільшенням коефіцієнту витрати повітря $t_{\text{к}}$ знижується, тому що збільшується об'єм продуктів згорання. Збільшуючи частку кисню в повітрі, ми зменшуємо об'єм продуктів згорання і таким чином підвищуємо $t_{\text{к}}$.

Вз збільшенням теплоти згорання одночасно згорає і об'єм продуктів згорання і тому, наприклад, теплота згорання водню нижча ніж метану, проте його калориметрична температура велика.

Розрахунок калориметричної температури ведуть наближеними методами. Орієнтоване значення t_k можна знайти з використанням $i - t$ діаграми (рис. 6.1). На цій діаграмі

$$V_L = \frac{L_d - L_o}{V_{п.з.}} \cdot 100\% -$$

процентний вміст надлишкового повітря у продуктах згорання.

Спочатку підраховують калориметричну ентальпію за формулою

$$i_k = \frac{Q_n^p + Q_{ф.пов.} + Q_{ф.пал.} - Q_{х.н.}}{V_{п.з.}} \quad (7.6)$$

Далі за допомогою $i - t$ діаграми знаходять наближене значення $t_k = t'$, підраховують теплоємність продуктів згорання C_o^t , а тоді визначають

$$t_k = \frac{i_k}{C_o^t}. \quad (7.7)$$

7.2 Жаровидатність палива

Для того, щоб калориметрична температура була характеристикою палива, її треба визначати при однакових умовах.

Ці умови такі:

- температура суміші палива з повітрям дорівнює 0°C ;
- повне горіння відбувається з теоретичною кількістю повітря;
- у камері горіння підтримується нормальний тиск ($p=101,3$ кПа).

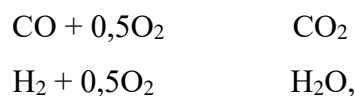
В цьому разі калориметрична температура зветься жаро видатністю палива.

Відповідна залежність буде такою

$$t_{ж} = \frac{Q_n^p}{V_{п.з.}^o \cdot C_o^{t_{ж}}}. \quad (7.8)$$

7.3 Теоретична температура

Калориметричну температуру підраховують, приймаючи, що реакції горіння ідуть до утворення вищих окислів CO_2 і H_2O , тобто до кінця. Насправді реакції горіння оборотні, наприклад,



при цьому ендотермічні зворотні реакції дисоціації CO_2 і H_2O призводять до зниження температури продуктів згорання.

Із урахуванням дисоціації одержимо залежність для так званої теоретичної температури

$$t_{\text{теор}} = \frac{Q_{\text{н}}^{\text{р}} + Q_{\text{ф.пал.}} + Q_{\text{ф.пов.}} - Q_{\text{х.н.}} - Q_{\text{дис}}}{V_{\text{п.з.}} \cdot C_0^{t_{\text{теор}}}}, \quad (7.9)$$

де $Q_{\text{дис}}$ – теплота дисоціації.

7.4 Дійсна температура

Спалювання палива в промислових агрегатах неподільно зв'язане з тепловіддачею до нагріваних виробів, кладки, водо охолоджуваних елементів. Тому тільки частина теплоти, що виділяється при горінні палива залишається у продуктах згорання і іде на підвищення $t_{\text{п.з.}}$. Відповідно дійсна температура завжди нижча ніж калориметрична.

В інженерних розрахунках використовують так званий пірометричний коефіцієнт і дійсну температуру визначають так

$$t_{\text{д}} = \eta t_{\text{к}}, \quad (7.10)$$

де η - пірометричний коефіцієнт, що дорівнює 0,65-0,75.

8 КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ГОРІННЯ

Горіння, як вже відзначалось, це хімічна реакція окислення. Механізм та загальні закономірності протікання хімічних реакцій у часі вивчаються у розділі фізичної хімії – хімічній кінетиці.

Деякі положення хімічної кінетики стосовно до реакцій горіння розглядаються нижче.

8.1 Швидкість реакцій горіння

Хімічні реакції можуть протікати в одній фазі, наприклад, горіння газових сумішей. Тоді вони звуться гомогенними. Горіння твердого палива – це гетерогенний процес, що протікає на межі поділу твердої та газової фази.

Під швидкістю гомогенної реакції розуміють зміну кількості речовини, що реагує в одиниці об'єму за одиницю часу. Відповідно, під швидкістю гетерогенної реакції розуміють зміну кількості речовини, що реагує на одиниці поверхні поділу фаз, за одиницю часу.

Наприклад, для гомогенної реакції горіння можемо записати

$$W = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (8.1)$$

де \bar{W} - середня швидкість гомогенної реакції, кмоль/м³⊕с;

ΔC – зміна концентрації палива за проміжок часу $\Delta \tau$, кмоль/м³.

Якщо перейти до границі $\Delta \tau \rightarrow 0$, то одержимо дійсну швидкість реакції

$$W = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{d_c}{d\tau}. \quad (8.2)$$

8.2 Закон діючих мас

Під час горіння речовини вступають до реакцій у різних мольних співвідношеннях



де $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - стехіометричні коефіцієнти, або число молей речовин А, В, М, N.

A, B, M, N – хімічні символи реагуючих речовин.

Для того, щоб в газовій суміші виникла хімічна реакція насамперед необхідно зіткнення молекул реагуючих речовин. З теорії ймовірності випливає, що імовірність зустрічі двох молекул різних речовин А і В пропорційна добутку їх концентрацій C_A і C_B . У загальному випадку імовірність одночасного удару α молекул речовини А і β молекул речовини В дорівнює добутку $C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$.

Закон діючих мас формулюється таким чином: в однорідному середовищі при постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин із степенями, що дорівнюють відповідним стехіометричним коефіцієнтам, тобто

$$W = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta, \quad (8.4)$$

де k – константа швидкості реакції.

8.3 Закон Ареніуса

Закон Ареніуса встановлює залежність константи швидкості хімічної реакції від температури

$$k = k_0 \exp(-E / R_M T), \quad (8.5)$$

де E – енергія активації, Дж/кмоль;

$R_M = 8314$ Дж/кмоль – універсальна газова стала;

T – температура, К;

k_0 – коефіцієнт пропорційності.

У залежності (8.5) енергія активації – це та мінімальна енергія, яку повинні мати активні молекули. Цю енергію визначають експериментальним шляхом. Чисельні значення енергії активації реакцій горіння знаходяться у межах 83,7-167,5 МДж/кмоль.

Згідно з законом Больцмана число активних молекул, що мають енергію рівну або вищу, ніж енергія активації, пропорційно комплексу $\exp(-E/R_m T)$, що зветься комплексом активності. У графічному вигляді цей комплекс зображений на рис. 8.1, з якого випливає значний ріст швидкості реакції в залежності від температури.

Рис. 8.1 Залежність комплексу активності від температури

8.4 Ланцюгові реакції

Реакції горіння ніколи не відбуваються безпосередньо між молекулами палива та окислювача, а протікають через проміжні стадії, в яких утворюються активні продукти – вільні радикали і атоми. Останні вступають до реакції із вихідними речовинами, створюючи як кінцеві, так і нові активні продукти, що продовжують реакції.

Як приклад, розглянемо реакцію горіння водню. Спочатку яка-небудь активна молекула М розщеплює молекулу водню на два атоми



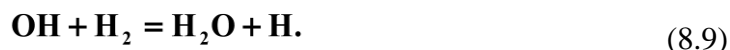
Будь який з атомів водню, перебуваючи у нестійкому стані, стикаючись з молекулою кисню, розщеплює її в свою чергу з утворенням гідроксилу та атома кисню



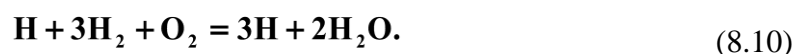
Активний атом кисню, що залишився вільним, стикаючись з новою молекулою водню, розщеплює її та приєднує до себе атом водню, утворюючи гідроксил



Гідроксил, стикаючись з молекулою водню, розщеплює її, приєднуючи до себе атом водню, перетворюючись нарешті у молекулу води



Підсумовуючи реакції (8.7), (8.8) і подвоєну реакції (8.9), будемо мати



Із рівняння (8.10) видно, що вступ одного атому водню в реакцію викликає появу трьох нових атомів водню. Ці три атоми водню у свою чергу починають діяти, що призводить до появи 9 атомів водню і т.д. Причому реакція одержує дуже сильний само

розгін, практично миттєво поширюючись по об'єму реагуючої суміші, тобто має вибуховий характер. Схема розвитку ланцюгової реакції зображена на рис. 8.2.

Рис. 8.2 Схема розвитку ланцюгової реакції горіння водню

Така ланцюгова реакція зветься розгалуженою. По розгалуженим ланцюговим реакціям також протікає горіння окису вуглецю, метану та інших вуглеводних.

9 ХІМІЧНА РІВНОВАГА РЕАКЦІЙ ГОРІННЯ

9.1 Оборотноість реакцій і константа рівноваги реакцій

Хімічні реакції звичайно протікають в двох протилежних напрямках: як у бік утворення кінцевих продуктів, так і в бік утворення вихідних речовин внаслідок реагування кінцевих продуктів. Протікання реакції в двох протилежних напрямках зветься хімічною оборотноістю і записується рівнянням у вигляді



де A, B, M, N – хімічні символи реагуючих речовин;

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - стехіометричні коефіцієнти.

Верхня стрілка вказує на утворення з вихідних речовин кінцевих продуктів, а нижня – на протікання реакції в бік утворення вихідних речовин. Швидкість реакції зліва направо позначимо W_1 , а справа наліво – W_2 . Під час протікання прямої реакції концентрація вихідних речовин зменшується, тому її швидкість зменшується у відповідності до закону діючих мас. Швидкість же зворотної реакції навпаки збільшується. Результуюча швидкість реакції

$$W = W_1 - W_2 \quad (9.2)$$

буде поступово зменшуватися до нуля.

Настає так звана динамічна хімічна рівновага, коли кількість речовин у системі залишається незмінною і здається, що реакція зупинилась. Насправді реакції ідуть, але з однаковими швидкостями

$$\begin{aligned} W &= 0, \\ W_1 &= W_2 \end{aligned} \quad (9.3)$$

Згідно з законом діючих мас

$$W_1 = K_1 C_A^\alpha C_B^\beta, \quad (9.4)$$

$$W_2 = K_2 C_M^\gamma C_N^\delta, \quad (9.5)$$

де C_A, C_B, C_M, C_N – поточні концентрації реагуючих речовин, кмоль/м³;

K_1 і K_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції.

В момент рівноваги

$$K_1 C_A^\alpha C_B^\beta = K_2 C_M^\gamma C_N^\delta, \quad (9.6)$$

Звідкіля будемо мати

$$K_c = \frac{K_2}{K_1} = \frac{C_A^\alpha C_B^\beta}{C_M^\gamma C_N^\delta}. \quad (9.7)$$

Приймаючи до уваги, що константи швидкості K_1 прямої і K_2 зворотної реакції при даній температурі є сталими величинами, приходимо до такого висновку щодо константи рівноваги K_c .

9.2 Принцип Ле-Шательє

Крім температури на константу рівноваги впливають такі фактори, як тиск і концентрація реагуючих речовин. Якщо на систему, що знаходиться в хімічній рівновазі впливати зовні, змінюючи температуру, тиск чи концентрацію реагуючих речовин, то система вийде із стану рівноваги.

Принцип Ле-Шательє встановлює напрямок зміни ходу хімічної реакції в залежності від зміни зовнішніх факторів. Принцип Ле-Шательє формулюється таким чином: якщо на систему, що знаходиться у хімічній рівновазі, впливати зовні шляхом зміни температури, тиску, чи концентрації, то у системі виникнуть самодовільні процеси, що прагнуть зменшити цей вплив.

ЛІТЕРАТУРА

1. Семикин И.Д., Аверин С.И., Радченко И.И. Топливо и топливное хозяйство металлургических заводов.-М.: Металлургия, 1965.-382с.
2. Белосельский Б.С., Соляков В.К. Энергетическое топливо.-М.:Энергия, 1980.-242с.
3. Частухин В.И., Частухин В.В. Топливо и теория горения.- Киев: Вища школа, 1989.-312с.

Конспект лекцій з дисципліни „Паливо та теорія горіння” для студентів усіх форм навчання спеціальності 6.090510-Теплоенергетика.

