

**Министерство образования Украины
Донецкий государственный технический университет**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для выполнения курсовой работы
по дисциплине

“Физико-химические процессы в теплоэнергетике”

для студентов специальностей
7.090510 “Теплоэнергетика”
7.090521 “Тепловые электрические станции”

Утверждено на заседании кафедры
“Промышленная теплоэнергетика”
Протокол № от

ДОНЕЦК 2001

УДК 621.15536.7.08. (075)

Методические указания для выполнения курсовой работы /для студентов специальностей ТП и ТЭС дневной и заочной форм обучения / Сост.: С.М. Сафьянц, А.Л. Попов, Е.К. Сафонова, И.А. Бондарь, Д.Л. Безбородов. – Донецк: ДонНТУ, 2001. - ...с.

Приведены методика и основные расчётные формулы, диаграммы и табличные данные для выполнения студентами курсовой работы по дисциплине “Физико-химические процессы в теплоэнергетике”.

Составители: С.М. Сафьянц, проф.

А.Л. Попов, доц.

Е.К. Сафонова, доц.

И.А. Бондарь, асс.

Д.Л. Безбородов, асс.

А.А. Казаков, студ.

М.А. Заика, студ.

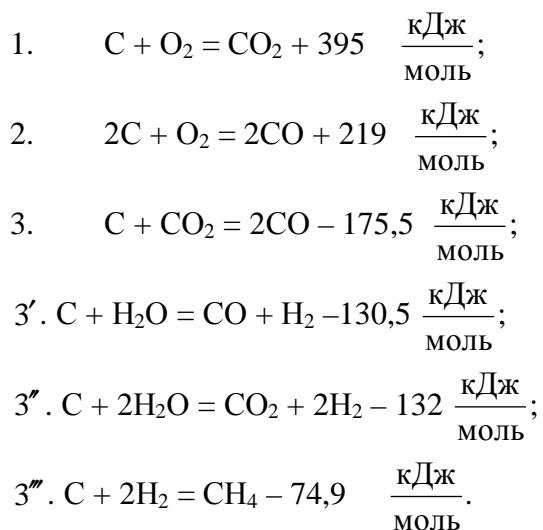
Отв. за выпуск Е.К. Сафонова, доц.

Курсовая работа состоит из расчёто-пояснительной записи и графической части.

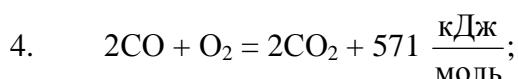
1. АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕРОДА

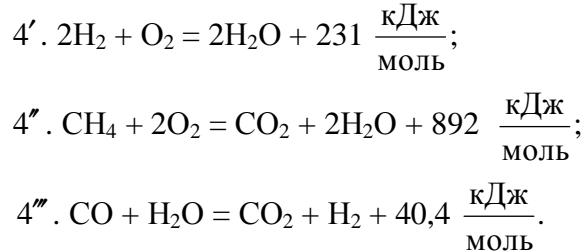
Основными газами, реагирующими с углеродом кокса топлива или с углеродом сажи, являются кислород, углекислота, водяной пар. Независимо от того, по какому механизму развивается окисление углерода, будем считать, что первичными продуктами горения являются углекислота и окись углерода. При высокой влажности сжигаемого топлива, когда в продуктах сгорания может находиться значительное количество водяных паров, или при окислении углерода водяным паром (при "мокрой" газификации) в первичных продуктах возможно появление водорода и метана. При одновременном получении ряда первичных продуктов существует возможность взаимодействия углерода с несколькими окислителями, если только они будут находиться в контакте с углеродной поверхностью. Таким образом, для горения углерода характерно многообразие реакций. Механизм этих реакций весьма сложен и детально ещё не выяснен, что затрудняет создание единой, научно обоснованной и полностью доказанной расчёто-схемы выгорания углерода.

Основным итогом процесса горения углерода при высоких температурах является соединение кислорода с углеродом по реакциям $C + O_2 = CO_2$ и $2C + O_2 = 2CO$. Эти реакции принято называть первичными. Наряду с ними на поверхности горящей углеродной частицы возможно взаимодействие образовавшейся окиси углерода с диффундирующими из объёма кислородом: $2CO + O_2 = 2CO_2$, а на поверхности горящей частицы возможно восстановление образовавшейся углекислоты: $C + CO_2 = 2CO$. Эти реакции обычно называют вторичными. При определённых условиях либо первичные, либо вторичные реакции могут играть основную роль в процессе горения. Каждая из реакций имеет свой тепловой эффект q , знак которого может быть различным. Исходя из этого предположения, будем считать, что при высокотемпературном горении углерода протекают следующие основные итоговые реакции на внешней поверхности частицы и на поверхности пор:



В условиях встречной диффузии продуктов неполного сгорания от поверхности углеродного массива в поток окислителя, диффундирующего навстречу им из окружающей частицу объёма, неизбежно взаимодействие вблизи углеродной поверхности по реакциям:





Рассматривая высокотемпературное горение, мы можем принять упрощённое выражение для скорости реакций (), исходя из первого порядка реакций по компоненту, находящемуся в недостатке. Вообще говоря, скорость гомогенной реакции горения может зависеть от концентраций обоих участвующих в реакции компонентов. Однако опытные данные показывают, что в основном скорость горения CO, H₂ и CH₄ определяется содержанием этих компонентов в смеси и лишь при малых концентрациях кислорода начинает зависеть также и от содержания последнего. Примем, что изменение констант скоростей от температуры подчиняется закону Аррениуса.

Обработка опытных материалов по кинетике взаимодействия углерода с газами в полулогарифмических координатах Аррениуса показывает (рис.1), что линии зависимости логарифма константы скорости реакции (lg k) от обратной температуры (1/T) по мере роста температуры сходятся, что позволяет сделать предположение о наличии некоторой условной точки – полюса.

Таблица1. Энергия активации для различных реакций (кДж/моль)

Реакция	Значение E, кДж/моль	
	Электродного угля	Кокса разных топлив
1. C + O ₂ = CO ₂	210 – 90	140 – 75
2. 2C + O ₂ = 2CO	210 – 140	125 – 85
3. C + O ₂ = 2CO	100 – 160	200 – 100
4. C + H ₂ O = CO + H ₂	160 - 330	140 – 180

Введение полюса, в котором сходятся линии констант скорости реакций, позволяет связать между собой энергию активации и предэкспоненциальный множитель в зависимости Аррениуса либо выразить константу скорости реакции, зная только энергию активации, через координаты полюса k* и T* по формуле:

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

Местоположение полюса в разных работах различное. Так, в работах В.В. Померанцева приняты координаты полюса k*=10 м/с, T*=2500 К; в книге “Теория топочных процессов” Г.Ф. Кнорре, И.И. Палеева, К.М. Арефьева и др. k*=2,5 м/с, T*=2200 К; у Л.А. Вулиса два полюса с общей координатой k*=0,315 м/с и с T₁* = 1240 К и T₂* = 1740 К. Используя значения координат полюсов, можно дать связь между энергией активации и полюсом реакции k₀. Эта связь будет иметь вид:

для координат полюса у В.В. Померанцева

$$\lg k_0 = 0,208 \cdot 10^{-4} E + 1; \quad (1.1)$$

у Г.Ф. Кнорре, И.И. Палеева, К.М. Арефьева

$$\lg k_0 = 0,237 \cdot 10^{-4} E + 0,398; \quad (1.2)$$

у Л.А. Вулиса (реакция C + O₂)

$$\lg k_0 = 0,418 \cdot 10^{-4} E - 0,5. \quad (1.3)$$

Между энергией активации различных реакций существует связь:

$$\frac{E_2}{E_1} = 1,1; \quad \frac{E_3}{E_1} = 2,2; \quad \frac{E_3}{E_1} = 1,6.$$

Расчёт процессов горения требует знания суммарных кинетических констант E и k₀. Чаще всего величины E и k₀ рассчитываются по экспериментальным данным. Прямое определение их основано на измерении концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции и на определении времени реакции непосредственными замерами. Однако такой метод практически неприемлем для процессов, происходящих во фронте пламени. Значительные погрешности прямых измерений объясняются тем, что зона реакции не превышает долей миллиметра, а скорость реакции во фронте пламени на несколько порядков превышает скорость реакции в слоях, непосредственно прилегающих к зоне реакции. Значения суммарных кинетических констант горения приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения суммарных кинетических констант горения

Горючее в смеси с воздухом	E, кДж/кмоль	k ₀ , 1/c
Оксид углерода (сухой)	96800	7,05 · 10 ⁶
Оксид углерода (влажн.)	96300	1,4 · 10 ¹²
Водород	129000	2,14 · 10 ¹⁴
Метан	103800	5,6 · 10 ¹²
Светильный газ	155000	-
Пентан	146000	-
Пропан	61500	4,2 · 10 ¹¹

2. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ ТОПЛИВА В ПОТОКЕ

Для установившегося движения шаровой частицы в восходящем потоке газа характерно равенство веса сумме архимедовой силы и силы аэродинамического сопротивления потока:

$$gm = gm_r + 0.5c\rho_r(\omega - v)^2,$$

откуда, учитывая, что $m - m_r = \frac{\pi\delta^3}{6} \cdot (\rho_q - \rho_r)$, можно найти скорость установившегося движения:

$$v_{\text{отн}} = \sqrt{\frac{4g(\rho_q - \rho_r)\delta}{3\rho_r c}},$$

Эта скорость установившегося движения получила название скорости витания: $v_{\text{отн}} = \omega_b$.

Однако оценить ω_b с помощью выражения (3) можно только путём последовательных приближений, поскольку $c=f(Re)$ и для правильной оценки c нужно знать критерий Рейнольдса, в который входит определяемая скорость ω_b . Для облегчения расчётов скорости витания Шиллером был предложен метод, получивший дальнейшее развитие в работах М.В.Кирпичева, С.Н.Сыркина, Д.Н.Ляховского и др. Приняв $cRe^2=Ki^3$, приходим к $Ki = \delta^3 \sqrt{\frac{4g(\rho_q - \rho_r)}{3\rho_r v^2}}$, где Ki – критерий Кирпичёва.

Считая $Re/c=Sch$, получаем $Sch = \omega_b^3 \sqrt{\frac{3\rho_r}{4g(\rho_x - \rho_u)v}}$ – критерий Шиллера.

Нетрудно заметить, что указанные критерии объединяют главные параметры, определяющие установившееся движение частиц, причём искомая величина ω_b входит в критерий Sch . Отметим, что $Sch \cdot Ki = Re$.

Задаваясь значениями Re и беря соответствующие значения c , можно получить критериальную зависимость $Sch=f(Ki)$. Эта зависимость может быть аппроксимирована в области $Re < 14$ ($Ki < 8.5$) выражением:

$$Sch = \frac{Ki^2}{24(1 + 0.955 \cdot 10^{-3} Ki^4)^{0.375}}, \quad (6)$$

а при

$$14 \leq Re \leq 5 \cdot 10^3$$

$$Sch = \frac{Ki^2}{24(1 + 57 \cdot 10^{-3} Ki^{1.15})^{1.3}}, \quad (7)$$

При определении скорости витания частиц эти формулы дают погрешность менее 10%. Для прикидочных расчётов удобно пользоваться в области до $Re \leq 5 \cdot 10^3$ упрощённой формулой

$$Sch = \frac{Ki^2}{24(1 + \frac{1}{36} Ki^{1.5})}, \quad (8)$$

которая даёт погрешность до 25%.

Расчётные скорости витания шаровых частиц, найденные по предложенным выше методикам, дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами.

Расчёт скорости витания частиц топлива, имеющих форму, отличную от шаровой, весьма затруднителен, так как коэффициент сопротивления этих частиц зависит не только от числа Рейнольдса, но и от размеров и формы частиц.

Для крупных частиц, аэродинамическое сопротивление которых описывается квадратичным законом, коэффициент сопротивления является функцией только формы частицы. В этом случае скорость витания может быть рассчитана как $\omega_b = \omega_b^w / \sqrt{k_\phi}$, где ω_b^w – скорость витания шара, эквивалентного по объёму данной частице; k_ϕ – коэффициент формы частицы; по В.А.Успенскому для частиц разной формы имеет следующие значения:

Шар	1
Скруглённое тело с неровной поверхностью	2,5
Продолговатое тело	3
Тело пластинчатой формы	5

Частицы натурального топлива в большинстве случаев имеют пластинчатую форму, близкую к параллелипипеду с различным отношением сторон, и отличаются большим разнообразием размеров.

Движение частиц топлива при пылеугольном сжигании происходит в основном в области, далёкой от квадратичной. Для расчёта скорости витания приходится пользоваться эмпирическими зависимостями, имеющими ограниченное применение как по числу Рейнольдса, так и по форме частиц. Для угольных частиц в диапазоне $0,05 \leq Re \leq 100$ можно пользоваться зависимостью, предложенной В.В.Померанцевым и И.Я.Мароне:

$$Sch = \frac{Ki^2}{24(1 + 0.142Ki)^{1.5}}. \quad (9)$$

Диаметр эквивалентного шара $\delta_e = \sqrt[3]{6abc/\pi}$, где a, b, c – линейные размеры частицы.

Для расчёта скорости витания частиц топлива можно предложить ещё один метод, который основан на использовании зависимостей, полученных для шаровых частиц. По этой методике определяется диаметр эквивалентного шара, аэродинамически подобного частице,

$$\delta_e^a = \frac{1,125}{1/a + 1/b + 1/c}, \quad (10)$$

а затем по формулам (6)-(9) определяется скорость витания.

3. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ

В табл.3 приведены расчётные значения константы равновесия K_p для некоторых реакций горения и диссоциации при разных температурах. При использовании значений K_p из этой таблицы давление следует выражать в физических атмосферах. По приведённым величинам можно определить значения K_p для некоторых других реакций. Которые могут быть получены комбинацией реакций из таблицы. Дело в том, что по закону Гесса тепловой эффект при постоянном давлении ΔH какой-либо сложной реакции не зависит от промежуточных стадий. Точно так же изменение энтропии ΔS (являющейся, как и энталпия, функцией состояния) не зависит от промежуточных стадий. Следовательно, по соотношению () величина K_p для сложной реакции найдётся перемножением или делением значений K_p для промежуточных реакций (в зависимости от того, суммируются или вычитаются эти реакции).

Данные табл.3 показывают, что при не очень высоких температурах (до 2000-2500 К) равновесие в реакциях горения CO, H₂ и твёрдого углерода сильно смещено в сторону продуктов горения. Реакции горения при таких температурах, характерных для стационарных топочных устройств энергетики, двигателей внутреннего сгорания и т.п., протекают практически в одну сторону, при этом возможно почти полное использование горючего. С обратными реакциями можно не считаться. Не проявляется ещё и диссоциация H₂, O₂ и N₂.

При более высоких температурах начинают играть роль обратные реакции диссоциации CO₂, H₂O и т.д., и поэтому полного реагирования горючего и окислителя достичь уже нельзя. Вследствие этого уменьшается и тепловыделение. Происходит частичная диссоциация H₂, O₂ и N₂, на что также затрачивается энергия. При очень высоких температурах реакции горения вообще не протекают. Следовательно, за счёт горения нельзя достичь очень высоких температур (выше 4000-5000 К в зависимости от условий). В камерах сгорания реактивных двигателей, где температуры достигают 3000-3500 К, даже при высоких давлениях существенная роль обратных реакций и реакций диссоциации. При расчёте таких камер сгорания учитывают обратные реакции. Температура и состав продуктов сгорания определяются с учётом равновесия реакций горения и диссоциации.

Таблица 3. Константа равновесия K_p для реакций горения и диссоциации

T, K	Значение K_p для реакции				T, K	Значение K_p для реакции			
	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$		$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$	$\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}$	$\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
300	$5,50 \cdot 10^{44}$	$6,10 \cdot 10^{39}$	$8,90 \cdot 10^4$	10^{24}	300	$1,81 \cdot 10^{-71}$	$8,19 \cdot 10^{-81}$	$2,16 \cdot 10^{-119}$	$5,14 \cdot 10^{-47}$
500	$1,02 \cdot 10^{25}$	$7,69 \cdot 10^{22}$	$1,32 \cdot 10^2$	-	500	$4,90 \cdot 10^{-41}$	$2,94 \cdot 10^{-46}$	$1,88 \cdot 10^{-69}$	$3,52 \cdot 10^{-27}$
1000	$1,58 \cdot 10^{10}$	$1,14 \cdot 10^{11}$	1,38	$3,16 \cdot 10^{10}$	1000	$5,15 \cdot 10^{-18}$	$3,63 \cdot 10^{-20}$	$8,24 \cdot 10^{-32}$	$3,60 \cdot 10^{-12}$
1500	$1,97 \cdot 10^5$	$5,31 \cdot 10^5$	0,372	-	1500	$3,09 \cdot 10^{-10}$	$2,11 \cdot 10^{-11}$	$3,53 \cdot 10^{-19}$	$4,01 \cdot 10^{-7}$
2000	$7,30 \cdot 10^2$	$3,46 \cdot 10^3$	0,209	$3,16 \cdot 10^7$	2000	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$5,38 \cdot 10^{-17}$	$7,83 \cdot 10^{-13}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
2500	$2,62 \cdot 10^1$	$1,65 \cdot 10^2$	0,159	-	2500	$6,28 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{-9}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$
3000	2,92	$2,16 \cdot 10^1$	0,135	$2,76 \cdot 10^6$	3000	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-2}$
3500	$6,21 \cdot 10^{-1}$	5,00	0,123	-	3500	$3,46 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$
4000	$1,97 \cdot 10^{-1}$	1,65	0,117	-	4000	2,52	2,41	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$9,21 \cdot 10^{-1}$
5000	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-1}$	-	-	5000	$4,10 \cdot 10^1$	$5,23 \cdot 10^1$	$2,60 \cdot 10^1$	5,47
6000	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$	-	-	6000	$2,64 \cdot 10^2$	$4,09 \cdot 10^2$	5,51	$1,82 \cdot 10^1$

Приём приближённого вычисления по Л.П.Владимирову. Уравнение изобары химической реакции, связывающее значение константы равновесия с изменением энталпии в результате реакции

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H'_T}{RT^2},$$

после интегрирования даёт

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H'_T}{RT} + \text{const}'$$

или $\lg K_p = -\frac{\Delta H'_T}{4.573T} + \text{const.}$ (11)

В то же время объединение первого и второго начала термодинамики, получившее название уравнения Гиббса-Гельмольца:

$$\Delta G'_T = \Delta H'_T - T\Delta S'_T,$$

совместно с уравнением нормального сродства

$$\Delta G'_T = RT \ln K_p$$

даёт выражение

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H'_T}{RT} + \frac{\Delta S'_T}{R}$$

или $\lg K_p = \frac{\Delta H'_T}{4.573T} + \frac{\Delta S'_T}{4.573}.$ (12)

Составление уравнений (11) и (12) раскрывает сущность константы интегрирования в уравнении (11):

$$\text{const} = 0.21858 \Delta S'_T.$$

Если теперь принять, что вследствие незначительности изменения величин теплоёмкостей с изменением температуры в результате реакции не происходит изменения теплоёмкости, т.е. $\Delta C_p = 0$, то получаем приближённое уравнение:

$$\lg K_p = -0.21858 \cdot \left(\frac{\Delta H'_{298}}{T} - \Delta S'_{298} \right). \quad (13)$$

Следовательно, для любой реакции имеет место простое выражение

$$\lg K_p = \frac{M}{T} + N, \quad (14)$$

где M и N – численные функции от $\Delta H'_{298}$ и $\Delta S'_{298}$, а именно:

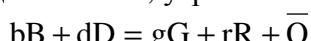
$$M = -0.21858 \cdot \Delta H'_{298}, \quad (15)$$

$$N = 0.21858 \cdot \Delta S'_{298}. \quad (16)$$

Числовые значения этих функций для наиболее употребительных газообразных, жидких и твёрдых веществ содержатся в таблицах Л.П.Владимирова. Ниже приводится выдержка из этих таблиц.

Для определения ΔM и ΔN изучаемой реакции из вспомогательной таблицы выписываются значения M и N для всех участников реакции, которые затем алгебраически суммируются. Для конечных продуктов реакции значения M и N берутся с тем знаком, который приводится в таблице. Для исходных продуктов реакции M и N берутся со знаком, противоположным тому, который приводится в таблице.

Если в реакции участвуют по две, три и более молекулы реагирующих веществ, значения M и N соответственно удваиваются, утраиваются и т.д. В общем случае для химической реакции



определение ΔM и ΔN производится следующим образом:

$$\Delta M = gM_G + rM_R - bM_B - dM_D$$

$$\Delta N = gN_G + rN_R - bN_B - dN_D.$$

Таблица 4. Значения функций М и N к приближённому расчёту равновесий по Л.П.Владимирову

Вещество и состояние	Значение функции		Вещество и состояние	Значение функции	
	M	N		M	N
H ₂ (газ)	0	0	B (тв.)	0	0
H (газ)	-11322,444	+5,1563	Bi (тв.)	0	0
He (газ)	0	0	C, алмаз (тв.)	-99,017	-0,1696
N ₂ (газ)	0	0	C, графит (тв.)	0	0
O ₂ (газ)	0	0	S, ромб. (тв.)	0	0
O ₃ (газ)	-7541,010	-3,6153	S, монокл.(тв.)	+16,374	+0,350
S ₂ (газ)	-6382,536	+8,5618	Sb (тв.)	0	0
S ₆ (газ)	-6072,152	+10,1596	Zn (тв.)	0	0
S ₈ (газ)	-5921,332	+10,5443	Zr (тв.)	0	0
H ₂ O (газ)	+12633,218	-2,3194	CuO (тв.)	+8415,330	-4,8245
N ₂ O (газ)	-4295,097	-3,8667	Cu ₂ O (тв.)	+9289,650	-8,8998
NO (газ)	-4721,328	-0,6492	FeO (тв.)	+14054,694	-3,8475
NO ₂ (газ)	-1739,897	-3,1519	Fe ₂ O ₃ (тв.)	+42623,100	-14,2088
N ₂ O ₄ (газ)	-488,619	-15,5301	Fe ₃ O ₄ (тв.)	+58339,002	-18,0339
N ₂ O ₅ (газ)	-131,148	-18,9334	MnS (тв.)	+10273,260	+0,7585
CO (газ)	+5774,009	+4,6861	MoS ₃ (тв.)	+13438,298	-3,0142
CO ₂ (газ)	+20557,886	+0,1524	CaSO ₄ (тв.)	+73333,590	-19,6888
CH ₄ (газ)	+3910,178	-4,2142	BiCl ₃ (тв.)	+19803,348	-10,4438
Br ₂ (ж.)	0	0	NaCl (тв.)	+21492,971	-4,7126
Hg (ж.)	0	0	KF (тв.)	+29401,196	-5,1782
H ₂ O (ж.)	+14932,730	-8,5204	Na ₂ SiO ₃ (тв.)	+81136,896	-16,4383
H ₂ O ₂ (ж.)	+9777,645	-12,1950	BaCO ₃ (тв.)	+83606,786	-12,7356
CCl ₄ (ж.)	+5545,375	-12,2033			
PCl ₃ (ж.)	+16590,222	-8,3891			
SiCl ₄ (ж.)	+32784,000	-11,7465			
Ag (тв.)	0	0			
Al (тв.)	0	0			

Пример. Требуется определить значение константы равновесия химической реакции CH₄ + CO₂ = 2CO + 2H₂ при температуре 1000°К.

Выписываем из табл.4 значения M и N для всех участников реакции (кроме простых веществ) и суммируем их:

для метана M = +3910,178 и N = -4,2142;

для двуокиси углерода M = +20557,886 и N = +0,15235;

для окиси углерода 2M = +11548,018 и 2N = +9,37228.

Далее определяем ΔM и ΔN :

$$\Delta M = 2M (\text{CO}) - M(\text{CH}_4) - M(\text{CO}_2) = 11548,018 - 3910,178 - 20557,886 = -12920,046;$$

$$\Delta N = 2N (\text{CO}) - N(\text{CH}_4) - N(\text{CO}_2) = 9,37228 + 4,2142 - 0,15235 = +13,43413.$$

Умножаем ΔM на 1/T и складываем с ΔN :

$$\lg K_p = -12920,046 \cdot 0,001 + 13,43413 = +0,5141$$

и получаем:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}} = 3.267.$$

Приём практически точного расчёта по Л. П. Владимирову.

Особенность этого приёма заключается в том, что необходимые для вычисления функции заранее вычисляются для простейших соединений, образующихся из элементов. Это даёт возможность вычислять логарифм констант равновесия любых сложных реакций путём алгебраического сложения соответствующих каждому реагенту заранее вычисленных функций.

Такой приём основан на последующих соображениях. Логарифм константы равновесия любой сложной газовой реакции может быть представлен алгебраической суммой логарифмов парциальных давлений всех участников реакции. Вместе с тем алгебраическая сумма логарифмов парциальных давлений реагентов представляет собой алгебраическую сумму логарифмов констант равновесия реакций образования из элементов всех этих участников данной реакции. Следовательно, вычисление логарифмов констант равновесия сложных газовых реакций может быть практически сведено к алгебраическому суммированию логарифмов констант равновесия реакций образования из элементов всех участников реакции. Это приводит к целесообразности заранее табулировать величины ΔH , ΔS и ΔC_p .

Расчёт значений логарифмов констант равновесия газовых реакций описываемым методом производят по вытекающей из точной формулы:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \cdot \Delta S_{298} - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T^2} dT$$

упрощённой формуле

$$\lg K_p = \frac{\Delta f(\Delta H)}{T} + \Delta f(\Delta S) + \Delta c_0 M_0 + \Delta c_1 M_1 + \Delta c_2 M_2 + \Delta c_{-2} M_{-2}, \quad (17)$$

каждый член которой представляет алгебраическую сумму соответствующих реагентов одной из вышеупомянутых функций (ΔH , ΔS и ΔC_p). Это позволяет производить расчёт в более удобной форме.

Функции $\Delta f(\Delta H)$ и $\Delta f(\Delta S)$ в общем случае для химической реакции $bB + dD = gG + rR + \bar{Q}$ определяются с помощью специально составленных таблиц (в табл.5 приведена выдержка из этих таблиц):

$$\Delta f(\Delta H) = gf(\Delta H_G) + rf(\Delta H_R) - bf(\Delta H_B) - df(\Delta H_D); \quad (18)$$

$$\Delta f(\Delta S) = gf(\Delta S_G) + rf(\Delta S_R) - bf(\Delta S_B) - df(\Delta S_D), \quad (19)$$

где $f(\Delta H) = -0,21858 \Delta H_{298}$ и $f(\Delta S) = 0,21858 \Delta S_{298}$ для соответствующего реагента.

Точно так же

$$\Delta c_0 = gc_0(G) + rc_0(R) - bc_0(B) - dc_0(D), \quad (20)$$

$$\Delta c_1 = gc_1(G) + rc_1(R) - bc_1(B) - dc_1(D), \quad (21)$$

и т.д., где $\Delta c_0 = 0,21858 \Delta \alpha$, или $c_0 = 0,21858 \alpha$, и $\Delta c_1 = 0,21858 \Delta \beta$, или $c_1 = 0,21858 \beta$, для соответствующего реагента, принимающего участие в реакции.

Пример. Требуется определить значение константы равновесия реакции горения метана в кислороде реакции $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ при температуре 950°C.

Из табл.5 выписываем следующие значения:

	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O
(ΔH).....	3910,18	0	20557,89	12633,49
(ΔS).....	-4,2328	0	0,1419	-2,3231
C ₀	0,7480	1,8892	2,2600	1,5779
C ₁	3,9006·10 ⁻³	0,0442·10 ⁻³	0,5989·10 ⁻³	0,5489·10 ⁻³
C ₂	-0,9104·10 ⁻⁶	-	-	-
C ₋₂	-	0,2251·10 ⁵	-0,4273·10 ⁵	-0,0585·10 ⁵
$\Delta f(\Delta H) = +41914,68,$ $\Delta f(\Delta S) = -0,27148,$ $\Delta C_0 = 0,889620,$ $\Delta C_1 = -2,352139·10^{-3},$ $\Delta C_2 = -0,9104·10^{-6},$ $\Delta C_{-2} = -0,093772·10^5.$				

Таблица 5. Значения функций $f(\Delta H)$, $f(\Delta S)$ и $f(\Delta C_p)$ к практическому точному расчёту равновесий по Л. П. Владимирову

Вещество и со- стояние	$f(\Delta H) \cdot 10^{-3}$	$f(\Delta S)$	$f(\Delta C_p)$			
			$C_0 \cdot 10^{-3}$	$C_1 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot 10^{-3}$	$C_{-2} \cdot 10^{-3}$
Ag (тв.)	0	0	1,2525	0,2761	-	-0,0131
Al (тв.)	0	0	1,0798	0,6470	-	-
Bi (тв.)	0	0	0,9814	1,1803	-	-
Br ₂ (газ)	1,65902	4,9989	1,8411	0,2129	-0,0777	-
С, алмаз (тв.)	0,09902	-0,1696	0,4765	0,6907	-	-0,3235
С, графит (тв.)	0	0	0,8962	0,2230	-	-0,4590
Cl (газ)	-6,31696	5,6000	1,0863	-	-0,2111	-
Cl ₂ (газ)	0	0	1,6558	0,5299	-	-
S ₂ (газ)	-6,38254	8,5618	1,8754	0,0656	-	-
S, ромб. (тв.)	0	0	0,7825	1,3639	-	-
S, монокл. (тв.)	-0,01637	0,0350	0,7781	1,5213	-	-
O ₂ (газ)	0	0	1,8892	0,0442	-	-0,2251
O ₃ (газ)	-7,54100	-3,6153	2,1552	0,5377	-	-0,2885
Zn (тв.)	0	0	1,1594	0,5246	-	-
Zr (тв.)	0	0	0,2312	0,9049	-	0,1224
Al ₂ O ₃ (тв.)	83,05040	-16,2853	5,9956	0,6689	-	-1,8514
BaO (тв.)	29,06114	-3,9130	-	-	-	-
CuO (тв.)	8,41533	-4,8245	2,0262	1,0492	-	-
Cu ₂ O (тв.)	9,28965	-8,8398	3,2568	1,2459	-	-
CO (газ)	5,77401	-4,6861	1,3661	0,4571	-0,1003	-
CO ₂ (газ)	20,55789	0,1419	2,2600	0,5989	-	-0,4273
CH ₄ (газ)	3,91018	-4,2328	0,7480	3,9006	-0,9104	-
OH (газ)	1,29618	0,9414	1,4098	0,1924	-	0,6831
H ₂ O (газ)	12,63349	-2,3231	1,5779	0,5489	-	-0,0585
H ₂ O (ж.)	14,93273	-8,5204	-	-	-	-
NiS (ж.)	4,06559	-	2,0219	0,7432	-	-
AsCl ₃ (ж.)	16,32793	-7,1213	-	-	-	-
SnCl ₄ (ж.)	27,84707	-12,4241	5,5891	0,0437	-	-0,4087
NaCl (ж.)	21,49297	-4,7126	2,4000	0,8525	-	-
NH ₄ Cl (ж.)	16,38257	-17,5236	2,5792	6,9946	-	-
SiF ₆ (газ)	78,70066	-7,4798	5,0164	0,5792	-	-1,0317
AgNO ₃ (тв.)	6,42625	-15,9364	4,1159	3,4973	-	-
Na ₂ SiO ₃ (тв.)	79,34454	-	6,8634	2,0984	-	-1,4142

Далее по табл. 6 находим значения для T=1223°К:

$$\begin{aligned} 1/T &= 0,81756 \cdot 10^{-3}, \\ M_0 &= 0,6552, \\ M_1 &= 0,3498 \cdot 10^3, \\ M_2 &= 0,2121 \cdot 10^6, \\ M_{-2} &= 0,3216 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

Полученные данные подставляем в уравнение (17):

$$\lg K_p = 41914,68 \cdot 0,81756 \cdot 10^{-3} - 0,27148 + 0,889620 \cdot 0,6552 - 2,3521 \cdot 0,3498 - 0,9104 \cdot 0,2121 - 0,093772.$$

Откуда получаем

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}^2}{p_{CH_4} \cdot p_{O_2}^2} = 3.838 \cdot 10^3.$$

Таблица 6. Значения температурных функций к расчёту равновесий, по М. И. Темкину и Л. А. Шварцману

T, K	t, °C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	M ₀	M ₁ ·10 ⁻³	M ₂ ·10 ⁻⁶	M ₋₂ ·10 ⁵
200						
250						
273,16						
298,16						
300						
323,16						
350						
373,16						
400						
423,16						
450						
473,16						
500						
523,16						
550						
573,16						
600						
623,16						
650						
673,16						
700						
723,16						
750						
773,16						
800						
823,16						
850						
873,16						
900						
923,16						
950						
973,16						
1000						
1023,16						
1050						
1073,16						
1100						
1123,16						
1150						
1173,16						
1200						
1223,16						
1250						
1273,16						
1300						
1323,16						
1350						
1373,16						

Продолжение табл.5

T, K	t, °C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	M ₀	M ₁ ·10 ⁻³	M ₂ ·10 ⁻⁶	M ₃ ·10 ⁵
1400						
1423,16						
1450						
1473,16						
1500						
1523,16						
1550						
1573,16						
1600						
1623,16						
1650						
1673,16						
1700						
1723,16						
1750						
1773,16						
1800						
1823,16						
1850						
1873,16						
1900						
1923,16						
1950						
1973,16						
2000						
2023,16						
2050						
2073,16						
2100						
2123,16						
2150						
2173,16						
2200						
2223,16						
2250						
2273,16						
2300						
2323,16						
2350						
2373,16						
2400						
2423,16						
2450						
2473,16						
2500						

Примеры

Пример 1. рассчитать траекторию системы струй, втекающих горизонтально (под углом 90°) в вертикально восходящий поток воздуха, если известно, что $\rho_0 = \rho_c = 1,293 \text{ кг/м}^3$; $\omega_0 = 40 \text{ м/с}$, $\omega_c = 2 \text{ м/с}$. Относительный шаг в системе струй одинакового диаметра $D_s=0,1 \text{ м}$ составляет $S/D_s=10$. Оценить глубину проникновения системы струй.

Решение. Используем выражение:

$$\frac{y}{D_s} = 0.104 \frac{\rho_c \omega_c^2}{\rho_0 \omega_0^2} \left(\frac{x}{D_s} \right)^{3.25}, \quad \text{где } \left(\frac{\omega_c}{\omega_0} \right)^2 = \frac{1}{400} = 0.0025;$$

или в табличной форме

x	x/D _s	(x/D _s) ^{3.25}	y/D _s	y
0.05	0.5	0.105	2.6·10 ⁻⁵	2.6·10 ⁻⁶
0.1	1	1.0	2.6·10 ⁻⁴	2.6·10 ⁻⁵
0.15	1.5	3.73	9.7·10 ⁻⁴	9.7·10 ⁻⁵
0.2	2.0	9.51	2.4·10 ⁻³	2.4·10 ⁻⁴
0.3	3.0	35.5	9.2·10 ⁻³	9.2·10 ⁻⁴
0.4	4.0	90.5	2.35·10 ⁻²	2.35·10 ⁻³
0.5	5.0	185.9	4.9·10 ⁻²	4.9·10 ⁻³
0.75	7.5	698	0.18	1.8·10 ⁻²
1.0	10.0	1778	0.47	4.7·10 ⁻²
2.0	20.0	1.6·10 ⁴	4.4	0.44
3.0	30.0	6.3·10 ⁴	16.3	1.63
4.0	40.0	16.0·10 ⁴	41.8	4.18
5.0	50.0	3.3·10 ⁵	86.4	8.64

Если построить график $y=f(x)$, легко увидеть, что глубина проникновения системы струй примерно 4 м, т. е. Почти 40 диаметров D_s .

Пример 2. Рассчитать скорость витания угольной частицы в топочной камере при температуре потока 1400 К. плотность частицы 1200 кг/м³. Диаметр аэродинамически подобного частице шара $\delta_s^a=0,178 \text{ мм}$.

Решение. Плотность газового потока $\rho_r = \rho_0 \frac{T_0}{T} = \frac{1,293 \cdot 273}{1400} = 0,252 \text{ кг/м}^3$, а кинематическая вязкость (по таблицам) $\nu = 220 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Находим критерий Кирпичёва

$$Ki = \delta \cdot \sqrt[3]{\frac{4g(\rho_q - \rho_r)}{3\nu^2 \rho_r}} = 0,178 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{4 \cdot 9,81(1200 - 0,252)}{3 \cdot (220 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,252} = 1,94.$$

Затем определяем критерий Шиллера по формуле ???, так как $Ki < 8,5$:

$$Sch = \frac{Ki^2}{24 \cdot (1 + 0.955 \cdot 10^{-3} Ki^4)^{0.375}} = \frac{3.76}{24.125} = 0.156.$$

Отсюда скорость витания

$$\omega_b = \frac{Sch}{\sqrt[3]{\frac{3\rho_0}{4g(\rho_q - \rho_r)}}} = \frac{0,156}{\sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,252}{4 \cdot 9,81 \cdot 1200 \cdot 220 \cdot 10^{-6}}}} = 0,37.$$

Определим область движения частицы: $Re = \omega_b \delta / \nu = 0,37 \cdot 0,178 \cdot 10^{-3} / (220 \cdot 10^{-6}) = 0,3$. Так как $Re < 1$, это область Стокса, т. е. область чисто вязкого течения.

Пример 3. рассчитать изменение температуры древесной частицы во времени с интервалом 0,4 с при следующих условиях: сухая частица с $\delta=0,85 \cdot 10^{-3}$ м и $T_0=373$ К попадает в среду с температурой 1353 К; время прогрева 2,4 с; $\rho_q=280$ кг/м³.

Решение. Температуру частицы в любой момент времени можно рассчитать. Для этого нужно знать Nu; c_q ; λ_r . По таблице определяем λ_r . Теплоёмкость частицы рассчитаем для каждого интервала температур. Расчёт критериев Ki и Sch:

$$Ki = 0,85 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 9,81 \cdot \left(280 - 1,293 \cdot \frac{273}{1353}\right)}{3 \cdot (206 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 1,293 \cdot \frac{273}{1353}}} = 5,68.$$

По формуле ?????? (так как Ki<8,5) находим Sch=0,25.

Отсюда скорость витания из выражения для критерия Шиллера

$$\omega_b = 0,25 \cdot \sqrt[3]{\frac{3,0 \cdot 1,293 \cdot \frac{273}{1373}}{4 \cdot 9,81 \cdot 206 \cdot 10^{-6} \cdot \left(280 - 1,293 \cdot \frac{273}{1373}\right)}} = 0,372 \text{ м/с.}$$

$$\text{Критерий } Re = \frac{\omega_b \delta}{v} = \frac{0,372 \cdot 0,85 \cdot 10^{-3}}{206 \cdot 10^{-6}} = 1,534.$$

Критерий Nu определим по зависимости ??????

$$Nu = 2 + 0,16 \cdot 1,534^{2/3} = 2,21.$$

Подставляя полученные величины в формулу ????? и беря соответствующие временные интервалы, получим следующие температуры:

$\tau, \text{ с}$	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4
$T_q, \text{ К}$	940	1110	1120	1250	1290	1310

Пример 4. Определить область горения частицы антрацита в топке при температуре 1400 К, если известно, что размеры частицы $\delta=5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-4} и 10^{-3} м.

Решение. Согласно табл. 1 энергия активации антрацита $E_1=140 \cdot 10^3$ кДж/кмоль. По формуле ????? получим $k_{01}=6,5 \cdot 10^4$ м/с. Тогда, используя зависимость Аррениуса, найдём, что при $T_q=1400$ К константа скорости будет: $k_1=0,424$ м/с; при $E_2=1,1$ $E_1=154 \cdot 10^3$ кДж/кмоль и $k_{02}=1,3 \cdot 10^5$ м/с константа скорости $k_2=0,23$ м/с.

Для реакции догорания CO можно использовать следующие кинетические характеристики: $E_4=96,3 \cdot 10^3$ кДж/кмоль; $k_{04}=7,05 \cdot 10^6$ с⁻¹. Тогда $k_4=19 \cdot 10^2$ с⁻¹.

Для малых частиц $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-4} м, скорость витания которых невелика, можно считать Nu=2 (в условиях прямоточного факела). Отсюда $a_D=2D/\delta$. Для $T=1400$ К $D_{O_2-N_2-CO_2} \approx 2,8 \cdot 10^{-4}$ м²/с (для диффузии кислорода в многокомпонентной смеси отличие от этого значения в наших условиях будет небольшим). Тогда для частицы $\delta=5 \cdot 10^{-5}$ м получим $a_D=2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4}/(5 \cdot 10^{-5})=11,2$ м/с, а для $\delta=10^{-4}$ м $a_D=2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4}/10^{-4}=5,6$ м/с. Кинетической области соответствует $N_1 + N_2 \leq 0,1$. В наших условиях для $\delta=5 \cdot 10^{-5}$ м имеем $k_1/a_D + k_2/a_D = 0,424/11,2 + 0,23/11,2 \approx 0,058$ и для $\delta=10^{-4}$ м $N_1 + N_2 = 0,117$, т. е. процесс горения первой частицы протекает в кинетической области, а второй частицы вблизи границы кинетической и промежуточной областей.

Оценим влияние 4-й реакции (реакции догорания CO у поверхности частицы). Так как $D_{CO-O_2} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ м²/с, то для $\delta=5 \cdot 10^{-5}$ м $Se = \sqrt{1900 \cdot 3 \cdot 10^{-4}/11,2} \approx 0,07 < 0,4$, а для $\delta=10^{-4}$ м $Se=0,14 < 0,4$, т. е. имеем не горящий пограничный слой.

Для более крупной частицы $\delta=10^{-3}$ м скорость витания $W_b \approx 2,7$ м/с. Тогда $Re=2,27 \cdot 10^{-3}/(2 \cdot 10^{-4}) \approx 13$; $Nu=2 + 0,16 Re^{2/3}=2,86$. В этих условиях $a_D=2,86 \cdot 2,8 \cdot 10^{-4}/10^{-3}=0,8$ м/с; $(k_1 + k_2)a_D = (0,424 + 0,23)/0,8 \approx 0,8$, т. е. имеем промежуточную область, в которой диффузия и кинетика практически равнозначно определяют выгорание. Определим схему выгорания. Для этого рассчитаем критерий $Se = \sqrt{1900 \cdot 3 \cdot 10^{-4}/0,8} \approx 1$; таким образом, имеем схему с “горящим” пограничным слоем.

Пример 5. Определить парциальное давление кислорода у поверхности горящей частицы (антрацит) с $\delta=10^{-4}$ м, находящейся в топке при температуре 1400 К. Оценить расход кислорода или углерода в первый период, когда ещё не произошло существенного изменения размеров частицы. Парциальное давление кислорода в объёме составляет 10 кПа, так же как и углекислоты.

Решение. Будем использовать те же кинетические характеристики, что и в примере 4. Тогда при заданных условиях $k_1=0,424$ м/с; $k_2=0,23$ м/с; $k_3=5 \cdot 10^{-4}$ м/с. Коэффициенты диффузии $D_{O_2-N_2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $D_{CO_2-N_2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Как было показано в примере 4, мы имеем $\alpha_D \approx 5,6$ м/с и соответственно $N_1=0,076$; $N_2=0,041$ и $N_3=0,9 \cdot 10^{-4}$, т. е. не горящий слой; тогда, при $p_5\Delta = 0$ определим $p_{10} = 10/(1+0,076+0,041) \approx 8,6$ кПа, т. е. поверхностная концентрация отличается от объёмной при заданных условиях процесса только на 14 %.

Для потока кислорода или скорости выгорания углерода в этих условиях (кинетическая область и не горящий пограничный слой):

$$G_C = \frac{5,6}{8,314 \cdot 1400} \cdot \frac{1}{(1+0,9 \cdot 10^{-4})(1+0,076+0,041)} \cdot \\ \cdot \{10[0,076(1+2 \cdot 0,9 \cdot 10^{-4}) + 2 \cdot 0,041(1+0,9 \cdot 10^{-4})] + 10 \cdot 0,9 \cdot 10^{-4}(1+0,076+0,041)\} = \\ = 6,81 \cdot 10^{-4} \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} = 6,81 \cdot 10^{-4} \cdot 12 \frac{\text{КГ}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} = 8,17 \cdot 10^{-3} \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

Пример 6. Оценить (приближённо) время выгорания частицы антрацитового кокса при температуре 1400 К. Известно, что горение происходит в топочной среде и средние парциальные давления газовых компонентов $p_1\Delta = p_2\Delta = 10$ кПа. Начальный размер частицы $\delta_0=10^{-4}$ м.

Решение. В предыдущей задаче было показано, что при наших условиях мы имеем кинетическую область и не горящий пограничный слой. Для мелкой частицы, как показано в примере 4, если $Re < 1$, то $Nu=2$. Отсюда $\alpha_D=2D/\delta$, т. е. α_D будет возрастать с уменьшением размеров частицы.

Для заданных условий $N_1=0,076$; $N_2=0,041$ и $N_3=0,9 \cdot 10^{-4}$, причём эти критерии будут уменьшаться по мере выгорания. Тогда, учитывая, что N_1 , N_2 и N_3 будут много меньше 1:

$G_C = \frac{\alpha_D}{RT} [p_1\Delta(2N_2 + N_1) + N_3p_2\Delta]$; кроме того, если учесть, что $N_3 \ll N_1$ и $N_3 \ll N_2$ и что по мере выгорания процесс всё глубже будет переходить в кинетическую область, то $G_C = \frac{k_1 + 2k_2}{RT} p_1\Delta$, т. е. поток углерода не зависит от размеров частицы, а является только функцией температуры и парциального давления кислорода в объёме. При этом время выгорания после интегрирования будет $\tau = p_1 A \delta_0$, где

$$A = \frac{RT}{2M_C p_1 \Delta (k_1 + 2k_2)} = \frac{8,314 \cdot 1400}{2 \cdot 12 \cdot 10 \cdot (0,424 + 2 \cdot 0,23)} = 54,9;$$

$$\tau = 1300 \cdot 54,9 \cdot 10^{-4} = 7,1 \text{ с.}$$

Пример 7. Рассмотреть условия выгорания коксовых частиц фрезерного торфа диаметром $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-3} м в конечной части прямоточного факела. Парциальные давления компонентов в потоке равны: кислорода $p_1\Delta = 6$ кПа; углекислоты $p_2\Delta = 10$ кПа; водяных паров $p_5\Delta = 20$ кПа.

Определить парциальные давления компонентов на поверхности частицы и поверхностьную скорость горения при температуре в топке 1400 К.

Решение. Энергию активации реакции $C + O_2 \rightarrow CO_2$ примем по табл. ?????:

$E_1=83600$ кДж/кмоль. Находим k_{01} :

$$\lg k_{01}=0,2 \cdot 10^{-4} \cdot 83600 + 2=3,675; \quad k_{01}=4,73 \cdot 10^3 \text{ м/с.}$$

По зависимости Аррениуса определяем константу скорости указанной реакции при T=1400 К:

$$k_1 = 4,73 \cdot 10^3 e^{-83600/(8,314 \cdot 1400)} = 4,13 \text{ м/с.}$$

Считая, что $E_2=1,1E_1$; $E_3=2,2E_1$, а $E_3=1,6E_1$ аналогично находим константы скоростей остальных реакций: $k_2=3,8 \text{ м/с}$; $k_3=0,155 \text{ м/с}$; $k_4=0,89 \text{ м/с}$. Для реакции горения $H_2 + O_2$ можно использовать следующие кинетические характеристики: $E_4=130000 \text{ кДж/кмоль}$; $k_{04}=2,137 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Для частицы с $\delta_0=5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ можно принять $Nu=2$. Так как частица 10^{-3} м достаточно крупная, то для неё $Nu \neq 2$. Для определения Nu воспользуемся зависимостью Сокольского и Тимофеевой. По критериям Ki и Sch находим скорость витания данной частицы $\omega_b=2,49 \text{ м/с}$, а затем критерий Рейнольдса $Re=2,49 \cdot 10^3 / (220 \cdot 10^{-6})=11,3$. Тогда $Nu=2+0,16 \cdot 11,3^{2/3}=2,81$.

Коэффициент диффузии рассчитывается по зависимости $D=D_0(T/T_0)^n$; принимая $D_0=0,149 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, а $n=1,75$, получаем $D=0,149 \cdot 10^{-4} (1400/273)^{1,75}=2,72 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$. Тогда для частицы $\delta=5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ получим $a_D=2 \cdot 2,72 \cdot 10^{-4} / (5 \cdot 10^{-5})=10,86 \text{ м/с}$, а для частицы 10^{-3} м $a_D=2,81 \cdot 2,72 \cdot 10^{-4} / 10^{-3}=0,76 \text{ м/с}$; $N_i=k_i/a_D$.

Для частиц заданных размеров имеем:

$\delta, \text{м}$	N_1	N_2	N_3	N_3'	$N_1 + N_2$
10^{-3}	5,42	5,0	0,204	1,07	10,42
$5 \cdot 10^{-5}$	0,379	0,35	0,0142	0,075	0,73

Расчёт парциальных давлений и потоков компонентов для частиц диаметром $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ необходимо проводить по схеме с не горячим пограничным слоем, так как $0,5N_3 p_5 \Delta < p_1 \Delta$; $0,5 \cdot 0,075 \cdot 20 < 6$, а для частиц диаметром 10^{-3} м – по схеме с горячим пограничным слоем, так как $0,5 \cdot 1,07 \cdot 20 > 6$. В первом случае кислород достигает поверхности частицы и $\Delta_1/\Delta=0$. Поток углерода будет

$$\begin{aligned} G_C &= \frac{10,86}{8,314 \cdot 1400} \cdot \frac{1}{(1+0,0142)(1+0,379+0,35)} \cdot \{6[0,379 \cdot (1+2 \cdot 0,0142) + 2 \cdot 0,35 \cdot (1+0,0142)] + \\ &+ 10 \cdot 0,0142 \cdot (1+0,379+0,35) + 20 \cdot 0,075 \cdot (1+0,5 \cdot 0,379+0,0142)\} = 4,602 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} = \\ &= 4,602 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} = 5,52 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \end{aligned}$$

Парциальное давление компонентов на поверхности частицы:

$$p_{10} = \frac{6 - 0,5 \cdot 0,075 \cdot 20}{1 + 0,379 + 0,35} = 3,04 \text{ кПа};$$

$$p_{20} = \frac{1}{1 + 0,0142} \cdot \left[10 + \frac{0,379}{1 + 0,379 + 0,35} \cdot (6 - 0,5 \cdot 0,075 \cdot 20) \right] = 11 \text{ кПа};$$

$$p_{30} = \frac{1}{(1 + 0,0142)(1 + 0,379 + 0,35)} \cdot \{10 \cdot 0,0142 \cdot (1 + 0,379 + 0,35) +$$

$$+ 6[0,35 \cdot (1 + 0,0142) + 0,379 \cdot 0,0142] + 0,5 \cdot 20 \cdot 0,075 \cdot (1 + 0,379 + 0,35)\} = 2,11 \text{ кПа}$$

Время выгорания частицы $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ можно рассчитать, воспользовавшись упрощениями, приведёнными в примере 6 ($\rho_q=1200 \text{ кг/м}^3$):

$$\tau = \rho_q A \delta_0 = 1200 \frac{8,314 \cdot 1400 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 12 \cdot 6(4,13 + 3,8 \cdot 2)} = 0,413 \text{ с}$$

или более точно

$$\tau = \frac{\rho_q \delta_0}{G_C} = \frac{1200 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{5,52 \cdot 10^{-2}} = 1,09 \text{ с.}$$

Во втором случае (для частицы 10^{-3} м) кислород не достигает поверхности частицы и выгорание её целиком определяется восстановительными реакциями. Поток углерода будет

$$G_C = 0,76/(8,314 \cdot 1400) \cdot [0,204 \cdot 10/(1+0,204) + 1,07 \cdot (6+0,5 \cdot 20) \cdot 1/(1+1,07)] =$$

$$= 0,651 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}/\text{м}^2 \cdot \text{с} = 0,78 \cdot 10^{-2} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}),$$

Парциальные давления компонентов на поверхности частицы 10^{-3} м и относительное положение зоны горения водорода по толщине пограничной плёнки:

$$p_{20}=10/(1+0,204)=8,31 \text{ кПа};$$

$$p_{30}=0,204 \cdot 10/(1+0,204) + 1,07 \cdot (6+0,5 \cdot 20)/(1+1,07)=9,96 \text{ кПа};$$

$$p_{40}=(1,07 \cdot 0,5 \cdot 20 - 6)/(1+1,07)=2,27 \text{ кПа};$$

$$p_{50}=(2 \cdot 6 + 20)/(1+1,07)=15,46 \text{ кПа};$$

$$\frac{\Delta_1}{\Delta} = \frac{20 \cdot 1,07 - 2 \cdot 6}{(2 \cdot 6 + 20) \cdot 1,07} = 0,275.$$

Расчёт полного времени выгорания такой частицы затруднён.

Полное время выгорания коксовой частицы фрезерного торфа диаметром 10^{-3} м, рассчитанное при помощи численного интегрирования, оказалось более 10 с. Таким образом, крупные частицы в конечной части пылеугольного факела почти не выгорают, поскольку время пребывания их в этой зоне топочной камеры котла составляет 1-2 с.

1. Общая характеристика процесса горения в топках котельного агрегата.

В каждой топке подаваемое в неё топливо при повышении температуры проходит следующие стадии:

- предварительный подогрев;
- подсушку;
- разложение на летучие горючие газы и кокс;
- воспламенение;
- полное (до CO_2 , H_2O и SO_2) или неполное сгорание горючих газов и пирогенетическое превращение их, происходящее в топочной камере; полное (до CO_2) или неполное (до CO) горение кокса;
- разложение (диссоциация) CO_2 и H_2O при высокой температуре в присутствии углерода;
- освобождение минеральных примесей из топлива;
- разложение, окисление и плавление некоторых из них – образование шлака;
- выжигание кокса из шлака.

Иногда образующийся в слое кокс спекается в крупные куски или же, наоборот, куски угля при нагреве растрескиваются и даже превращаются в пыль.

Тот или иной характер протекания этих стадий очень сильно зависит от свойств топлива, способа сжигания, особенностей топочного устройства и ухода за ним.

В топке для жидкого топлива выпадают процессы подсушки, разложения топлива на летучие и кокс, освобождения золы, образования шлака и выжигания кокса из шлака. Но зато при этих топливах возникает необходимость распыления жидкости и приобретают большое значение процессы пирогенетических превращений, почти всегда дающих в качестве продукта сажу, горящую затем в факеле. При газообразном топливе остаются лишь прогрев, воспламенение, пирогенетические превращения и горение газов в факеле.

Прогревание свежего топлива от 20-30° С до температур воспламенения совершается в силу соприкосновения его с находящимся в топке горячим топливом и горячими газами или же вследствие излучения тепла от факела и накалённой обмуровки.

Испарение влаги топлива особенно интенсивно происходит при достижении топливом температуры 100° С.

Разложение топлива, являющегося соединением типа $\text{C}_l - \text{H}_m - \text{O}_n$, на летучие горючие и кокс идёт наиболее интенсивно при достижении примерно 300-400° С. Выделяемые при этом летучие горючие газы состоят из CO_2 , H_2O , CO , метана CH_4 , ацетилена C_2H_2 и тяжёлых углеводородов. Последние обычно претерпевают при дальнейшем повышении температуры пирогенетические превращения, переходя в вещества с меньшим молекулярным весом и давая в конце концов CH_4 , CO , а также CO_2 и H_2O . Выделение летучих горючих газов из топлива продолжается до температуры 1273 К и выше. В слоевой топке пирогенетические превращения и горение летучих совершаются, главным образом, в топочной камере и лишь частично в слое топлива. В камерных топках эти процессы совершаются в определённой части объёма факела.

Горение топлива в топке начинается после его воспламенения. В присутствии кислорода любое горючее вещество подвергается окислению даже при низких температурах. Однако при этом окисление идёт очень медленно. По мере повышения температуры интенсивность окисления возрастает. Следует различать по интенсивности окисления две области темпе-

тур. В первой из них тепло, выделяющееся при окислении, не в состоянии поддерживать температуру горючего вещества и идущего на горение воздуха или кислорода выше температуры окружающей среды. В области же высоких температур окисление идёт настолько интенсивно, что температура поднимается до величины, значительно превышающей температуру окружающей среды, и поддерживается самим процессом окисления на этой высоте.

Температура, при которой совершается переход из первой области во вторую, называется температурой воспламенения горючего вещества.

Температура воспламенения есть нижний предел, при котором возможно горение топлива в топке. Процесс соединения горючего с кислородом до воспламенения обычно называется окислением, а после воспламенения – горением.

Температура воспламенения имеет определённое значение лишь для чистых химических элементов. Для химических соединений она часто теряет эту определённость, а для смеси горючих веществ понятие температуры воспламенения значительно усложняется. Температура воспламенения промышленных топлив является ещё более неопределенной и может быть охарактеризована лишь приближённо в виде некоторой условной усреднённой величины. Однако и эта величина, ввиду наличия у каждого топлива своих характерных особенностей, от которых может зависеть условная температура воспламенения, является весьма сложной характеристикой. Температуры воспламенения для горючих газов, жидкого и твёрдых топлив даны в табл. ??????

Процесс воспламенения топлива играет большую роль в работе всех топок, так как он определяет устойчивость горения.

Количество тепла, необходимое для того, чтобы нагреть 1 кг топлива и участвующий в горении воздух от 273 К до температуры воспламенения, можно назвать удельной теплотой воспламенения. Эта величина для каменных углей при $W_p=2,5\%$ составляет 22,4% от теплотворной способности топлива Q_p^h ; для сырого бурого угля при $W_p=50\%$ она составляет 26,1% Q_p^h . Для металлургического кокса, который имеет $W_p=3,0\%$, удельная теплота воспламенения составляет 33,0% Q_p^h .

Величина удельной теплоты воспламенения очень важна для конструкции и работы топки, так как эта теплота должна быть сообщена топливу и воздуху, поступающим в топку от какого-либо постороннего им источника, например, от нагретой кладки или от уже горящего в топке слоя топлива и факела. После воспламенения загоревшееся топливо отдаёт полученное им для воспламенения тепло следующим за ним порциям воздуха и топлива.

Уменьшение количества тепла, которое необходимо сообщить топливу в самой топке для воспламенения топлива, возможно путём предварительного подогрева воздуха, а иногда и топлива.

Большая величина удельной теплоты воспламенения делает процесс горения менее устойчивым и требует специальных устройств для зажигания топлива в топке: зажигательных сводов, рециркуляции газов и т. п. Поэтому в подобных случаях, при наличии предварительного высокого подогрева воздуха до поступления его в топку, горение становится более устойчивым и конструкция топочного устройства упрощается.

Для колосниковых решёток подогрев воздуха имеет определённый предел, так как чрезмерный нагрев воздуха повышает температуру колосников. Эти пределы указаны в табл. ????????. Процесс воспламенения и условия его осуществления при разных топках и топливах накладывает заметный отпечаток на конструктивные элементы топочного устройства и на его

эксплуатацию. От этого процесса зависит низший предел производительности данного топочного устройства и котельного агрегата.

Таблица

Горючий газ или топливо	Водород H_2	Окись углерода CO	Метан CH_4	Дрова, торф и молобурый дой	Каменный уголь	Антрацит, тощий уголь и кокс
Температура воспламенения K	8 73	92 3	923- 1023	523	573- 623	923- 973

Для первоначального пуска топки необходимо создать достаточно мощный очаг горения. В слоевых топках это обычно достигается сжиганием на решётке определённого количества дров или древесных отбросов, обладающих низкой температурой воспламенения. Иногда на решётку переносят необходимое количество накалённого кокса из соседней работающей топки. Полученный таким образом очаг горения начинают постепенно увеличивать, набрасывая на него свежее топливо и подавая в топку воздух. В камерных топках в качестве вспомогательных легковоспламеняющихся веществ при растопке применяются мазут и газ.

Процесс горения летучих и кокса происходит раздельно. Горение кокса идёт в основном на поверхности кусочков его – в слое, пылинок – в факеле угольной пыли или же частичек сажи – в факеле жидкого топлива. Совершающаяся на поверхности кокса реакция соединения углерода с кислородом имеет очень большую скорость, и процесс горения твёрдого кусочка протекал бы весьма быстро, если бы было обеспечено столь же быстрое питание реакции необходимым ей кислородом и отвод получившихся продуктов горения от поверхности. Подвод кислорода к поверхности и удаление от неё продуктов горения происходят при помощи диффузии, импульсом для которой является возникающая вследствие горения разность концентраций у поверхности горящего кусочка и в окружающей его атмосфере. Диффузия одного газа в другом, в том числе кислорода и продуктов горения в атмосфере, окружающей горящий кусочек, происходит очень медленно. Все это приводит к тому, что результирующая скорость всего процесса горения в целом определяется скоростью подвода нужного количества кислорода к поверхности горящей частицы. Фактором, ограничивающим скорость горения углерода, является диффузия кислорода к поверхности горящего куска топлива. Увеличение скорости воздуха относительно топлива увеличивает скорость диффузии. Таким образом повышение дутья вызывает ускорение реакции горения углерода. Этот вывод находит непосредственное практическое применение в попытках интенсификации процесса горения на решётке увеличением скорости дутья. Однако усиление дутья приводит к значительному выносу из слоя в топочную камеру мелких частиц топлива и увеличению потери топлива с уносом.

При расчёте котельного агрегата, а также при контроле и наладке его работы приходится определять объём воздуха, необходимого для горения, количество продуктов сгорания, их состав, учитывать влияние неполноты сгорания на количество выделенного тепла и т. д. В этой главе дана методика подсчёта этих величин и приведены формулы, которыми приходится для этого пользоваться.

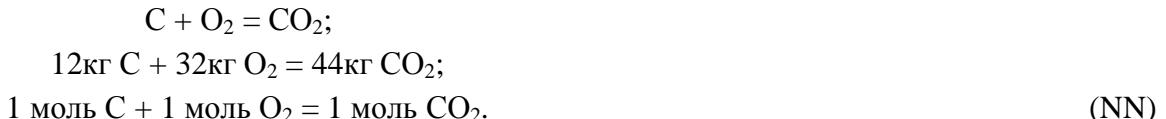
Горение углерода. При горении углерода С можно получить в качестве продуктов сгорания:

- а) окись углерода CO – в этом случае процесс горения останется незаконченным, так как окись углерода может быть дополнительно окислена в углекислоту;
- б) углекислоту CO₂ – в этом случае процесс горения является полным.

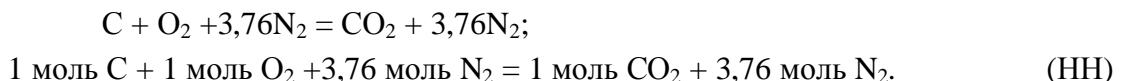
Газовые характеристики различных газов, которыми в дальнейшем приходится пользоваться, приведены в табл. ????

При полном сгорании углерода реакция окисления идёт следующим образом.

Приняв за единицу измерения 1 кг и соответственно килограмм-молекулу (моль), получим:



Формула (NN) относится к случаю сгорания углерода в чистом кислороде. При использовании для горения кислорода воздуха необходимо учесть, что воздух представляет смесь, состоящую по объёму приблизительно из 21% кислорода O₂ и 79% азота N₂, т. е. в воздухе содержится на 1 объём кислорода 79:21 = 3,76 объёма азота, или на 1 моль O₂ приходится 3,76 моля N₂. Азот без изменения попадает в продукты горения. Поэтому баланс продуктов горения углерода в воздухе можно условно написать так:



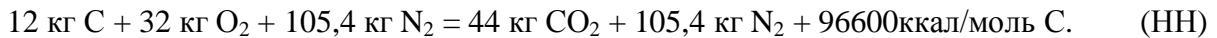
При составлении формул горения обычно, как принято в физической химии, к правой части уравнения приписывается тепловой эффект реакции при ходе её слева направо, определённый в больших калориях из 1 моль или на 1 кг окисляющегося выделению или поглощению тепла реакцией. Согласно этому можно написать:



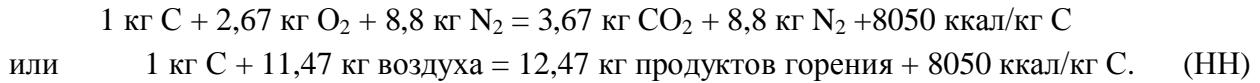
откуда 1 моль C + 1 моль воздуха = 4,76 моля продуктов сгорания + 96600 ккал/моль C.

Эти уравнения дают возможность получить как весовые, так и объёмные соотношения между количествами сгоревшего углерода, израсходованного при горении воздуха (или кислорода), и полученных продуктов горения.

Если подставить в формулу (НН) вес моля углерода, а также кислорода, азота и углекислоты из табл. НН, то получим



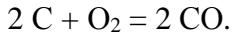
Разделив обе части уравнения на 12, получаем



Как видно из уравнения (НН), объём продуктов полного горения твёрдого углерода почти равен первоначальному объёму воздуха до горения.

Таким же путём выводятся формулы для неполного горения углерода и горения остальных элементов топлива – водорода и серы, а также горючих газов, входящих в состав газообразного топлива.

При неполном сгорании углерода в окись углерода

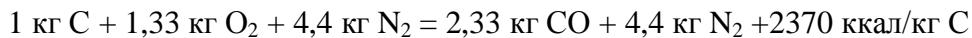


Количество тепла, выделяемое при этом равно 28400 ккал/моль C.

Следовательно,



откуда по предыдущему



или $1 \text{ кг C} + 5,73 \text{ кг воздуха} = 6,73 \text{ кг продуктов горения} + 2370 \text{ ккал/кг C}$



или $1 \text{ кг C} + 4,433 \text{ нм}^3 \text{ воздуха} = 5,366 \text{ нм}^3 \text{ продуктов горения}.$

(HH)

Как видно, при неполном горении углерода объём продуктов горения увеличивается по сравнению с объёмом воздуха до горения на $5,366 - 4,433 = 0,933 \text{ нм}^3$, т. е. на величину объёма кислорода, участвующего в горении.

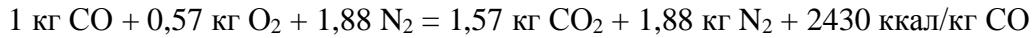
Горение окиси углерода. Окись углерода является горючим газом и сгорает согласно уравнению



откуда



Далее, аналогично предыдущему,



или $1 \text{ кг CO} + 2,45 \text{ кг воздуха} = 3,45 \text{ кг продуктов горения} + 2430 \text{ ккал/кг CO}.$

Пересчитывая на объёмы газов, получим



или $1 \text{ нм}^3 \text{ CO} + 2,38 \text{ нм}^3 \text{ воздуха} = 2,88 \text{ нм}^3 \text{ продуктов горения}.$

Из этого уравнения видно, что при горении CO объём продуктов горения уменьшается по сравнению с объёмом газов, поступающих в реакцию горения, на величину вступающего в реакцию кислорода, так как

$$(1 + 2,38) - 2,88 = 0,5 \text{ нм}^3.$$

Процесс полного горения углерода можно представлять протекающим по одному из следующих двух основных путей:

- 1) углерод сгорает полностью и даёт сразу конечный продукт окисления – углекислоту;
- 2) горение углерода распадается на две стадии: а) неполное горение углерода с образованием окиси углерода; б) горение образованнойся окиси углерода и получение конечного продукта – углекислоты.

По закону Гёсса для определённого термохимического процесса количество выделяемого или поглощаемого тепла зависит только от начального и конечного состояния системы тел, участвующих в процессе, и не зависит от пути, по которому шло данное превращение. Поэтому вне зависимости от того, по какому из указанных путей протекал процесс горения углерода, количество выделенного тепла останется одним и тем же.