

Министерство высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан
Ташкентский государственный технический университет
имени Беруни

А.Ш.ШАИСЛАМОВ

ТОПЛИВО И ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ

Учебное пособие

ТАШКЕНТ-2005

УДК 662.61.(075.8)

Топливо и основы горения:

Учебное пособие для бакалавров теплотехнических направлений.

Сост.: А.Ш.Шаисламов, Ташкент. ТашГТУ, 2005. 142с.

В учебном пособии рассмотрены основные направления добычи и производства топливно-энергетических ресурсов Республики Узбекистан.

В частности, показано место теплотехнологических процессов в общем энергопотреблении республики. Приведены теплотехнические характеристики органического топлива и показатели процесса горения; основные положения теории горения и физико-химические основы горения газообразного, жидкого и твердого топлив.

Уделено особое внимание последовательности изложения материала и практическому его закреплению.

Учебное пособие предназначено для и студентов-бакалавров энергетических и политехнических вузов.

Рекомендован Координационным Советом межвузовских научно-методических объединений МВиССО РУз в качестве учебного пособия для соответствующих ВУЗов (протокол № 42 от 01.05.2000г.).

Рецензенты: Заведующий лабораторией
ИЭиА АН Руз, к.т.н.
Исматходжаев С. К.
к.т.н., доцент кафедры ТЭС
ТашГТУ
Алимов Х.А.

Ташкентский государственный
технический университет, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Топливо-энергетические ресурсы включают в себя уголь, нефть, газовый конденсат, газ, топливный торф, дрова, сланцы, а также электрическую и тепловую энергию, получаемые на тепловых (ТЭС) и (ТЭЦ), атомных (АЭС) и гидроэлектростанциях (ГЭС) и котельных (К).

В таблице I приведены данные по добыче и производству топливо-энергетических ресурсов в странах СНГ за последние 20 лет [1]. Из табл.1 видно, что общее производство энергетических ресурсов за последние 20 лет увеличилось в 2,25 раза, а добыча наиболее эффективных видов органического топлива - нефти и природного газа - соответственно более чем в 2,4 и 5,0 раза.

Узбекистан располагает значительными природными энергоресурсами, включая большие запасы природного газа, нефти и угля [1,14,15,16,17]. Основным источником энергоснабжения является природный газ, который обеспечивает две трети потребностей Узбекистана в энергоснабжении и который является причиной бурного экономического развития его за последнее десятилетие. Узбекистан занимает третье место по добыче природного газа среди республик СНГ, уступая лишь России и Туркменистану, а также входит в десятку крупнейших газодобывающих стран мира с объемом торговли газом равным объему торговли газом Индонезии.

Рост добычи природного газа сдерживается возможностями переработки. Новые месторождения характеризуются высоким содержанием серы и более 90% вновь произведенного газа требует переработки. Наиболее крупным является Шуртанское газовое месторождение (с нынешним уровнем переработки в 17 млрд.куб.метров).

В настоящее время нефть в Узбекистане добывается в трех регионах: Бухаро-Хивинском, Ферганском и Сурхандарьинском.

В суммарном исчислении на долю Бухаро-Хивинского региона приходится более 90% всей добычи нефти в Узбекистане. При этом значительная часть принадлежит газоконденсатному месторождению Кокдумалак (42%) [2,14,16,17]. Рост добычи нефти, главным образом, происходит за счет увеличения добычи газового конденсата, который в настоящее время составляет более половины общего объема нефти. Большой вклад в это дело вносит Кокдумалакское месторождение.

Динамика роста добычи нефти, газа и конденсата представлена в таблице 2.[3].

Таблица 1

Добыча и производство топливно-энергетических ресурсов в странах СНГ

Вид топливно-энергетического ресурса	Год				
	1965	1975	1980	1985	1990
Уголь *, млн.т. млн.т. усл.топл.	578 420	701 483	716 480	726 486	795 536
Нефть и газ.конд., млн.т., млн.т.усл.топл.	243 346	491 702	602 863	595 850	635 923
Газ, млрд.м ³ млн.т.усл.топл.	128 150	289 343	435 514	643 760	850 1000
Другие виды топлива**, млн.т.усл.топл.	57	55	42	43	-
Всего: млн.т.усл.топл.	966	1572	1896	2139	-
Электроэнергия на АЭС и ТЭС, млрд.кВт. час.	85	146	253	381,9	635

Примечание: *-теплота сгорания условного топлива-29,31мДж/кг

**-включает: топливный торф, дрова, сланцы.

Таблица 2

Динамика добычи нефти, газа и конденсата в Узбекистане

1990г.	40,0 млн.т.н.э.
--------	-----------------

1995г.	45,0 млн.т.н.э.
2000г.	55,0 млн.т.н.э.

Добыча угля в Узбекистане ведется на трех месторождениях: Ангренском, Шаргунском и Байсунском. В 2000 году в республике добыча угля составила 2,5 млн. тонн. Однако, ориентация энергетики на увеличение доли угля в топливно-энергетическом балансе требует роста добычи угля до 12 млн. тонн к 2010 году [4, 14].

Республика Узбекистан располагает разведанными запасами угля в количестве 1900 млн. тонн, в том числе бурого- 1853 млн. тонн, каменного угля- 47 млн. тонн. Прогнозные ресурсы составляют 5760 млн. тонн, из них каменного угля – 571, 8 млн.тонн. Запасы бурого угля в основном сконцентрированы в Ташкентской области - Ангренское месторождение. В Сурхандарьинской области расположено Шаргунское месторождение с геологическими запасами 100 млн. тонн. Байсунское месторождение с геологическими запасами 240 млн. тонн. В Кашкадарьинской области имеется месторождение Терекли с прогнозными запасами 50 млн. тонн [4, 14].

Анализ структуры энергетического баланса Республики Узбекистан за последнее десятилетие показывает, что природный газ составляет более двух третей от общего объема первичных энергоносителей. Такая доля использования природного газа в экономике является одной из наивысших в мире [1] и отражает тот факт, что объем первичных энергоносителей, используемых для выработки энергии и тепла, составляет более половины общего объема первичных энергоносителей, а также то, что население потребляет почти 80% природного газа, потребляемого непосредственно.

Детальный баланс, отражающий тенденции потребления энергии по направлениям за последнее десятилетие показал, что на долю промышленности приходилась одна треть от общего объема потребляемой в стране энергии, на долю сельского хозяйства - немного более 10%, коммунального сектора - 42% и транспорт - 15%.

Сельское хозяйство, несмотря на незначительную долю в общем спросе на энергию, потребляет 30% электроэнергии (в основном для ирригации) и 20% нефти, используемой не для выработки электроэнергии. Кроме того, оно использует значительное количество природного газа для производства удобрений [1].

Глава 1. ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИКИ ТЕПЛОТЕХНОЛОГИИ

Теплотехнологические процессы, основанные на изменении теплового состояния исходных материалов, занимают одно из ведущих мест в сфере промышленного производства. К их числу относятся разнообразные технологические процессы, реализуемые на основе нагрева, плавления, кипения, охлаждения твердых, жидких, газообразных технологических материалов [6]. Примерами таких процессов являются: нагрев стальных изделий перед механической обработкой, производства чугуна и стали, цветных металлов, цемента, стекла, керамических материалов и изделий, генерация пара и горячей воды, процессы сушки и упаривания.

Широкий спектр теплотехнологических процессов по уровню температур и виду используемого источника энергии может быть разделен на две группы процессов [6]:

- высокотемпературные теплотехнологические процессы;
- термовлажностные и низкотемпературные теплотехнологические процессы.

Высокотемпературные теплотехнологические процессы реализуются в различных котельных агрегатах, промышленных печах, конверторах, работающих на органическом топливе. Отличительным признаком высокотемпературных теплотехнологических установок и систем вне зависимости от их технологической основы является использование в качестве источника энергии органического топлива, электроэнергии, низкотемпературной плазмы.

Термовлажностные и низкотемпературные процессы реализуются в сушильных, ректификационных, дистилляционных, в сублимационных установках, в выпарных и опреснительных станциях.

Одной из особенностей этих установок и систем, кроме специфики реализуемых процессов, является использование в качестве источника теплоты преимущественно промежуточных теплоносителей, таких, как водяной пар, нагретый газ, горячая вода, органические теплоносители [6,7].

Промышленный теплотехнологический комплекс является одним из основных потребителей топливно-энергетических ресурсов. Так, в промышленности стран СНГ потребляется около 60% производимой электроэнергии, более 30% добываемого органического топлива. Наибо-

лее крупными потребителями топливно-энергетических ресурсов в промышленности являются черная и цветная металлургия, химическая, нефтеперерабатывающая и нефтехимическая отрасли и т.д. В табл.1.1. приведены данные, характеризующие удельное энергопотребление ряда технологических производств [5].

Потребление органического топлива высокотемпературными теплотехнологическими установками соизмеримо с потреблением топлива при производстве электроэнергии на тепловых электростанциях (ТЭС). Однако, из табл.1.2 следует, что промышленными печами, являющимся основным технологическим звеном высокотемпературных систем, свойственны КПД топлива использования в 2,5-6,0 раза меньше, чем КПД котельных установок ТЭС.

Таблица 1.1.

Удельные расходы топлива на производство отдельных видов продукции

Вид продукции	Удельный расход условного топлива, кг/т
Производство аммиака	1420
Чугун	623
Обжиг цементного клинкера	219
Стекло листовое	513
Термообработка металлов	111
Переработка нефти	55

Таблица 1.2.

Показатели энергетического совершенства топливопотребляющих устройств

Топливопотребляющие устройства	КПД, %
--------------------------------	--------

Энергетические котлы для получения пара высоких параметров	90
Нагревательные печи	20-25
Плавильные печи для производства керамических материалов	10-15
Доменные печи	45-55
Мартеновские печи.	38-40
Печи для обжига керамических и огнеупорных материалов	
Стекловаренные печи	35-40
	25-40

Повышение КПД теплотехнологических установок является одним из основных путей решения проблемы повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов. Так, по данным [8] повышение КПД только на 1% приводит к экономии 24 млн.т. условного топлива. Затраты на реализацию мероприятий по экономии в 2-3 раза меньше затрат на развитие топливно-энергетической базы для получения эквивалентного количества энергии [7, 8].

Снижение энергетических затрат приводит также к повышению рентабельности энергоемких теплотехнологических производств, где доля энергетических затрат в себестоимости продукции достигает значительной величины.

Экономия топливно-энергетических затрат в тепло технологии приводит одновременно к уменьшению выбросов продуктов сгорания в окружающую среду.

Одним из основных требований, предъявляемых к современным теплотехнологическим установкам, является уменьшение загрязнения окружающей среды вредными веществами, содержащихся в продуктах сгорания и промышленных отходах.

Анализ источников энергии теплотехнологических процессов является одним из важнейших элементов комплексного подхода к проблемам энергетики теплотехнологии. Анализ включает в себя классификацию источников энергии, проведение технологической, теплотехнической, экономической, экологической их оценки, определение областей и условий эффективного использования отдельных источников энергии в данном технологическом процессе.

Глава 2. ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ТЕПЛОТЕХНОЛОГИИ

2.1. Общая классификация источников энергии

По признаку образования источники энергии в настоящее время классифицируются на невозобновляемые и возобновляемые. В свою очередь, невозобновляемые источники энергии по признаку получения могут классифицироваться на первичные и вторичные. Оценка ресурсов невозобновляемых первичных источников энергии проводится рядом крупных международных организаций.

Суммарное мировое производство энергетических ресурсов в соответствии с прогнозом МИРЭК (Мировая энергетическая конференция) к 2020 году составит от 20 до 27 млрд.т. условного топлива или 163-204 млрд.МВт-ч.

Доля органических топлив в структуре мирового производства энергии в настоящее время не превышает 87%. Увеличение мирового производства энергии будет происходить при снижении доли органических топлив до 70% в 2020 г. Вместе с тем в абсолютных величинах вклад органических топлив возрастет 1,6-2 раза, достигнув 14-19 млрд.т. в 2020 г. по сравнению с 9 млрд.т.в 1980 г. [1].

Как видно из табл. 2.2, термоядерная энергия может являться практически неисчерпаемым источником энергоснабжения. Прогнозные оценки говорят в то же время о том, что в первые десятилетия XXI века не произойдет коренной технологической перестройки в структуре производства энергетических ресурсов, новые технологии начнут только внедряться.

До конца XX века лучистая энергия Солнца получила широкое применение лишь для нужд отопления и горячего водоснабжения. Развертываются работы по созданию солнечных электростанций, основанных на применение солнечных концентраторов совместно с паротурбинным циклом либо на использовании технологии прямого преобразования лучистой энергии Солнца в электричество.

Таблица 2.1

Общая классификация источников энергии

Невозобновляемые	Возобновляемые
------------------	----------------

Первичные	Вторичные	
Органическое топливо: - уголь - нефть - природный газ - горючие сланцы Ядерное топливо: - U 235 - торий Термоядерное топливо: - дейтерий	Продукты переработки органического топлива: - кокс, полукокс - жидкие топлива, получаемые из нефти - генераторные газы - искусственное жидкое топливо Горючие газы: - доменный газ - коксовый газ - газы нефтепереработки Ядерное топливо: -плутоний 239 Электроэнергия	Древесина Торф Лучистая энергия Солнца. Механическая энергия: - рек -морских приливов и отливов, волн - ветра Тепловая энергия: - недр Земли - океанская тепловая энергия

Потенциальные ресурсы энергии ветра могут быть эффективно использованы в ограниченных районах.

Общее количество геотермальной энергии, содержащейся в недрах земли на глубине до 10 км, на порядок превышает ресурсы всех видов органического топлива вместе взятых. При современном развитии науки и техники практическое применение может получить лишь очень незначительная часть всех ресурсов, содержащихся в подземной горячей воде и паре. Основная часть этих ресурсов имеет слишком низкий потенциал и может быть использована лишь в качестве источника тепла для нужд теплоснабжения [5]. Вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что органическое топливо и в перспективе до первой четверти XXI века останется наиболее распространенным первичным источником энергии теплотехнологических процессов.

Таблица 2.2

Оценка ресурсов энергии на Земле [9]

Наименования ресурсов	Количество энергии,
-----------------------	---------------------

	МВт·ч
Невозобновляемые источники энергии (Общие запасы):	
- термоядерное топливо	100000·10 ¹²
- ядерное топливо	547·10 ¹²
- органическое топливо	55·10 ¹²
Возобновляемые источники энергии (за период возобновления 1 год):	
- энергия солнечных лучей, достигающих земной поверхности	580·10 ¹²
- энергия морских приливов и отливов	70·10 ¹²
- энергия ветра	1,7·10 ¹²
- энергия рек	0,018·10 ¹²

2.2. Органическое топливо и его классификация

Понятие «топливо» объединяет собой вещества, выделяющие (в результате тех или иных преобразований) энергию, которая может быть технически использована. В настоящее время известны две крупные группы топлив, различающиеся по принципу выделения энергии: ядерное топливо, выделяющее энергию в результате ядерных преобразований и органическое топливо, которое выделяет энергию при окислении горючих элементов, входящих в состав этого топлива. Преобразование энергии органического топлива в теплоту осуществляется в результате горения.

Горение - сложный физико-химический процесс взаимодействия топлива с окислителями, сопровождающийся интенсивным выделением лучистой и тепловой энергии.

В теплотехнологических процессах в качестве окислителя используется воздух, который в ряде случаев обогащается кислородом.

Особенности различных видов органического топлива отражаются в классификациях. Общая классификация различает топливо по агрегатному состоянию и способу добычи и получения.

Все виды топлива (кроме древесины) являются практически невозобновляемыми ископаемыми топливами. Они различаются, глав-

ным образом, в зависимости от условий образования и от их геологического возраста.

Генетической основой твердых ископаемых топлив являются различные растения и микроорганизмы, жившие миллионы лет назад, органическая масса которых в условиях ограниченного доступа воздуха при различных температурах и давлениях подвергалась распаду с последующим образованием новых веществ. В результате этих преобразований в органической массе увеличивалось содержание углерода и уменьшалось содержание кислорода, водорода и азота. Этот процесс, протекавший в зависимости от внешних условий с различной интенсивностью, назван процессом углефикации органической массы.

В ходе углефикации образовались плотные углеродистые соединения ископаемых топлив. В формировании твердых топлив принимали участие такие вещества, как углеводы, лигнин, воски, смолы, белки и некоторые другие вещества, входящие в состав высших растений и микроорганизмов. Лигнин - вещество, заполняющее межклеточное пространство высших растений в ходе биохимических процессов превращается в лигнинные, а затем в гумусовые кислоты, способствующие преобразованию с лигнином, называется гумусовыми и отличаются пониженным содержанием водорода в органической массе топлива. Представителями гумусового вида топлив являются: торф, каменные и бурые угли.

Другой тип ископаемых топлив, образованных в результате распада остатков одноклеточных организмов, которые под слоем воды превращались в гниющий ил, сапропель, представляет собой начальную (торфяную) стадию углефикации. Угли, образовавшиеся таким образом, называются сапропелевыми углями и отличаются повышенным содержанием водорода в органической массе топлива.

Первичной стадией углефикации по любому типу образования топлива является превращение органической массы в торф, который представляет собой наиболее геологическое молодое ископаемое топливо, отличающееся от углей более высоким содержанием кислорода, водорода и азота.

Дальнейшее превращение торфяной массы приводит к последовательному образованию бурых, каменных углей и антрацитов. Последние характеризуются наиболее глубокой стадией углефикации первичной органической массы.

К ископаемым твердым топливам относятся также горючие сланцы, представляющие собой твердые известняковые или глинистые породы, пропитанные нефтеподобными органическими веществами сапропелевого происхождения.

Нефть и природные горючие газы также образовались в результате длительных изменений растительных и животных остатков в особых геологических условиях, приведших к образованию различных жидких и газообразных углеводородных соединений.

Искусственные топлива отличаются большим разнообразием (табл. 2.3) либо в результате специальной переработки природных топлив с целью улучшения их качества или получения на их основе новых видов топлива, либо как горючие технологические отходы различных производств.

В зависимости от характера использования органическое топливо может быть разделено на несколько групп.

1. Энергетическое топливо используется для получения тепловой и электрической энергии.

2. Промышленное топливо - основной источник энергии для высокотемпературных теплотехнологических установок и систем.

2.2.1. Твердое топливо

Естественное топливо. К естественному твердому топливу относятся торф, бурые угли, каменные угли, полуантрациты и антрациты, горючие сланцы. Основными видами искусственного твердого топлива являются продукты термохимической переработки естественных топлив: кокс, полукокс, древесный уголь. Иногда к искусственным твердым топливам относят продукты механической переработки естественных топлив - угольную пыль, торфяные, буроугольные или каменноугольные брикеты.

Некоторые усредненные характеристики естественного твердого топлива приведены в табл.2.4.

Таблица 2.3

Общая классификация органического топлива

Органическое топливо	Природное	Искусственное
Твердое	Древесина, торф, бурые и каменные угли, полуантрациты и антрациты, горючие сланцы.	Полукоксы, кокс, древесный уголь, брикеты
Жидкое	Нефть	Продукты переработки нефти: бензин, лигроин, керосин, газойль, соляровое масло, мазут. Продукты переработки твердого топлива: смолы
Газовое	Природные газы чисто газовых месторождений, попутные газы	Газы – отходы технологических процессов: коксовый, доменный, нефтезаводские газы и др. Газы, полученные в специальных установках: генераторные (водяной, воздушный, смешанный), газ подземной газификации угля и другие.

Торф - самое молодое из ископаемых топлив и его состав ближе всего к составу исходной растительной массы. По степени разложения торф различается на волокнистый, землистый и слоистый. Из перечисленных лучшим топливом является слоистый торф, в котором практически отсутствуют остатки исходных растений. По месту залегания различают торф низинный и верховой, по способу добычи - кусковый и фрезерный. Наиболее распространенным в странах СНГ является фрезерный способ добычи торфа, при котором верхний, подсохший слой торфяной залежи измельчается специальными фрезерными машинами, крошка торфа высушивается на месте добычи, а затем собирается и направляет-

ся потребителям. Добыча кускового торфа наиболее трудоемка и мало-производительна.

Основная масса добываемого торфа сжигается на электростанциях. Некоторая часть используется для газификации и бытового потребления, а другая часть в качестве удобрения.

Влажность естественно залегаемого торфа очень высокая (до 90%). Воздушно-сухой торф имеет влажность от 30 до 40%.

В зависимости от состава и способа добычи теплота сгорания торфа изменяется в широких пределах. Торф легко окисляется и самовозгорается. Огромные запасы торфа сосредоточены в России, Республике Беларусь и в странах Прибалтики.

Бурый уголь по химическому составу и физико-химическим свойствам занимает промежуточное место между торфом и каменным углем.

К бурым углям относятся угли с высшей теплотой сгорания, влажной, беззольной массы $Q_B^P \frac{100}{100 - A^P} < 24000$ кДж/кг.

Характерные особенности бурого угля - более высокое содержание углерода, меньше кислорода и более низкий выход летучих по сравнению с торфом; плохая спекаемость кокса; большая гигроскопичность, обуславливающая высокую влажность; легкая окисляемость и способность к самовозгоранию; низкая теплота сгорания рабочей массы из-за высоких значений зольности и влажности; низкая механическая прочность.

Содержание внешнего балласта (зольность и влажность) в рабочей массе бурых углей различных месторождений колеблется в очень широких пределах, в результате чего теплота сгорания рассчитанная на рабочую массу этих углей, также сильно различается (см.табл.2.4).

В зависимости от величины W^P бурый уголь подразделяется на три группы: Б1-при $W^P > 40\%$; Б2 - при $W^P = 30-40\%$ и Б3-при $W^P < 30\%$.

При рассортировке бурых углей по крупности кусков установлены три класса: крупный (К) - с размером кусков 50-100 мм; мелкий (М) - с размером кусков 0-50 мм и рядовой (Р)- с размером кусков 0-100 мм. При маркировке углей делается соответствующее обозначение (например, Б К - бурый уголь крупный).

В Узбекистане бурый уголь добывается в Ангренском месторождении, разведанные запасы, которого превышают 1853 млн.тонн [4,14]. Характеристики углей, добываемых в Узбекистане, представлены в табл. 2.5.

К каменным углям относится категория углей с высшей теплотой сгорания, влажной, беззольной массы $Q_B^P \frac{100}{100 - A^P} > 24000$ кДж/кг и с выходом летучих более 9%.

Каменные угли имеют более высокие плотность и механическую прочность, чем бурые, отличаются уменьшенным выходом летучих, меньшей рабочей зольностью и влажностью. В горючей массе каменных углей более высокое содержание углерода и пониженное кислорода.

Одним из важных свойств каменных углей является спекаемость коксового остатка.

Таблица 2.4.

Характеристики основных видов естественного твердого топлива

Вид топлива	Состав горючей массы, %					Зольность и влажность, %		Выход летучих, $V_{Г, \%}$	$Q_{PН,}$ МДж/кг
	C ^Г	H ^Г	O ^Г	N ^Г	S ^Г _{ОР+К}	A ^С	W ^P		
Торф	57,8	6,0	33,4	2,5	0,3	5,0 -12,5	40 – 50	До 70	8,38 -10,47
Бурый уголь	55-78	4,5-6,5	15-30	0,6 -1,6	0,3-6,0	15-25	15-60	До 60	7,33 -20,31
Каменный уголь	75-90	4-6	3-13	1,0 -2,7	0,5-6,0	5-45	3-13	9-50	23,0 -27,23
Антрацит	90-96	2-3	1-3	0,5 -1,0	0,5-3,0	16-30	5-11	До 9,0	23,02-27,20
Горючие сланцы	58-74	7,5-9,5	10,1-16,5	0,3 -1,5	4,9-14,5	48-64	11,5-17,5	80-90	5,53 -10,34

Таблица 2.5.

Характеристики углей, добываемых в Узбекистане.

Месторождение	Т И П	Марка	Горючая часть, %	Негорю- чая часть, %	Выход летучих, V _Г ,%	Температура размягчения зола, T _A ,°C	Низшая теплота сгорания, Q _Н ^P , МДж/кг
Ангренское	Б У Р Ы Й	2 БПК	83	17	33,0	1240	13,4
		2 БОМСШ	40	60	35,0	1240	11,3
		2 БР	40	60	37,8	1240	13,4
Шаргуньский	К А М Е	1 СССШ	70	30	25,0	1330	21,8
Байсунский	Н Н Ы Й	1 ТР	75	25	16,0	1330	22,6

Таблица 2.6.

Классификация каменных углей

Марка угля	Обозначение	Выход летучих	Характеристика коксового остатка
Длиннопламенный	Д	36 и более	От порошкообразного до слабоспекшегося
Газовый	Г	35 и более	Спекшийся
Газовый жирный	ГЖ	27-37	То же
Жирный	Ж	27-37	
Коксовый жирный	КЖ	25-31	
Коксовый	К	18-27	
Коксовый второй	К2	17-25	
Отощенный спекающийся	ОС	14-22	
Слабоспекающийся	СС	25-37	От порошкообразного до слабоспекшегося
Тощий	Т	8-17	То же

К каменным углям относится категория углей с высшей теплотой сгорания, влажной, беззольной массы $Q_B^P \frac{100}{100 - A^P} > 24000$ кДж/кг и с выходом летучих более 9%.

Каменные угли имеют более высокие плотность и механическую прочность, чем бурые, отличаются уменьшенным выходом летучих, меньшей рабочей зольностью и влажностью. В горючей массе каменных углей более высокое содержание углерода и пониженное кислорода.

Одним из важных свойств каменных углей является спекаемость **коксового остатка**.

По признакам спекаемости коксового остатка и выходов летучих веществ каменные угли подразделяются на ряд марок. В табл. 2.6 приведена классификация каменных углей.

Разброс в значениях V^G для одной и той же марки каменных углей - следствие индивидуальных особенностей однотипных углей разных месторождений. Уточнением характеристики марки угля являются толщина пластического слоя в коксовом остатке - u , которая характеризует спекаемость угля. Например, G_6 - газовой уголь с нижним значением толщины пластического слоя, равным 6 мм.

Угли спекающихся марок, а также значительная часть углей марок Г, ГЖ, Ж и ОС используется для производства металлургического кокса.

Часть углей указанных марок подвергаются предварительному обогащению перед коксованием.

В результате обогащения, после выделения беззольного концентрата угля, остаются высокзольный ($A^C > 40\%$) промежуточный продукт (промпродукт) и отходы (хвосты) обогащения. Промпродукт используется как энергетическое топливо на ТЭС металлургических заводов. Энергетическим топливом являются также угли марок Д, Т и частично СС.

Каменные угли в Узбекистане добываются в Шаргуньском и Байсуньском месторождении в Сурхандарьинской области (см табл.2.5.).

Антрацит (А) характеризуется максимальным содержанием углерода и малым выходом летучих веществ (не более 9 %), высокой плотностью и механической прочностью.

Очень близки к углям марки А полуантрациты (ПА). От антрацитов их отличает несколько больший выход летучих - от 220 до 330 см³/г горючей массы (у антрацитов этот показатель менее 220 см³/г).

В основном антрациты и полуантрациты используются как энергетическое топливо.

Каменные угли, антрациты и полуантрациты сортируются по размерам (ГОСТ 19242-73) т.е. по классам крупности (табл.2.7), например, АШ - антрацитовый штыб, ЖР - каменный уголь жирный рядовой и др.

Таблица 2.7.

Классификация каменных, полуантрацитовых и антрацитовых углей по крупности кусков

Класс угля	Обозначения	Размер кусков, мм
Плитный	П	Более 100
Крупный	К	50-100
Орех	О	25-50
Мелкий	М	13-25
Семечко	С	6-13
Штыб	Ш	Менее 6
Мелкий и семечко со штыбом	МСШ	Менее 25
Семечко со штыбом	СШ	Менее 13
Рядовой	Р	Не более 200 при шахтной и не более 300 при карьерной добыче

Горючие сланцы представляют собой смесь продуктов разложения сапропеля с минеральными породами. Содержание негорючих минеральных веществ в сланцах очень высокое, следствием чего является весьма большой состав золы в рабочей массе этого топлива и низкая теплота сгорания. Другой особенностью сланцев является весьма высокий выход летучих веществ - до 90% горючей массы (табл.2.4).

Горючие сланцы являются местным топливом и используются как топливо для ТЭС. Значительная часть сланцев подвергается термохимической переработке (полукоксование). Из сланцевой смолы выделяют бензин, керосин, моторное топливо смазочные масла, большое количество химических веществ.

Сланцевый газ имеет $Q_{CH}^c = 15,69-17,6$ МДж/м³ и после очистки используется как коммунально-бытовое топливо.

Искусственное твердое топливо. Древесный уголь производится из древесины лиственных пород при ее нагревании до 600-800°C без доступа или весьма ограниченном доступе воздуха. Выход древесного угля составляет 30-40% от сухой массы древесины. Теплота сгорания древесного угля зависит от конечной температуры процесса и изменяется от 27 до 31 МДж/кг.

Древесный уголь весьма гигроскопичен. Содержание влаги в нем обычно около 10%, а при хранении на воздухе может достигать 40%. Уголь отличается малой зольностью и отсутствием в нем серы.

Основными потребителями являются химическая промышленность и металлургия, где он используется преимущественно как технологическое топливо.

Полукокс - искусственное твердое топливо, получаемое в результате пирогенетического разложения некоторых видов каменных углей, осуществляемого в специальных печах без доступа воздуха при температуре 500-700°C.

Средние данные по выходу различных продуктов полукоксования приведены в табл.2.8 [10].

Полукокс - легкогорючее бездымное топливо с выходом летучих $V^A=10-15\%$. Первичная смола перерабатывается с получением моторного топлива, смазочных масел, фенолов, парафинов и т.д.

Газ полукоксования имеет достаточную высокую теплоту сгорания, которая, однако, значительно колеблется в зависимости от вида исходного топлива (для бурых углей от 9,4 до 26,4 МДж/м³).

Основными потребителями полукокса являются предприятия химической промышленности и тепловые электростанции. Некоторая часть полукокса используется для коммунально-бытового потребления.

Таблица 2.8.

Выход продуктов полукоксования ископаемых топлив на сухую массу, %

Топливо	Полукок	Первичная смола	Пирогенетическая вода	Газ полукоксования
Торф	40-45	8-12	20-25	24-30
Бурый уголь	72-75	5-7,5	4,5-10	6.5-8.5
Каменный уголь	70-85	10-18	2-8	6.5-8
Горючие сланцы	60-80	10-25	5-10	5-8

Кокс каменноугольный является важнейшим искусственным твердым топливом, широко применяемый в металлургии, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства. Кокс получается в результате пирогенетического разложения некоторых видов каменных углей, осуществляемого в специальных печах без доступа воздуха при температуре 900-1100°Ñ .

Сырьем для коксования является дробленные до размера 3 мм коксующиеся каменные угли марок К и ПЖ в смеси с углями ПС, Г и частично Т и Д. Средний расход теплоты на коксование 2,5-2,7 МДж/кг шихты. В результате коксования углей получают следующие средние значения выхода продуктов (из сухой массы исходного угля): кокса - 70-80%; коксового газа - 15-19%; каменноугольной смолы - 3-4%; бензола - 1-1,2%; аммиака - 0,3-0,4%. Очищенный коксовый газ с высоким содержанием водорода является промышленным и коммунально-бытовым топливом, а также используется в качестве химического сырья.

Основным горючим элементом кокса является углерод. Помимо углерода в коксе содержится зола и незначительное количество других веществ (сера, фосфор и др.) Влажность кокса обычно составляет $W^P=2-5\%$. Зольность зависит от качества применяемых для коксования углей и изменяется в пределах $A^P=9-17\%$, а содержание серы от 0,4 до 2,4%. Теплота сгорания кокса зависит от величин W^P , A^D и при $A^P=9-10\%$ и $W^P=2-3\%$ и составляет $Q^P_{H}=29,3$ МДж/кг. Характерными особенностями кокса яв-

ляются высокая прочность и пористость, и практически полное отсутствие летучих веществ ($V^Г=0,8-1,0$). Последнее обстоятельство делает кокс трудно воспламенимым и трудносжигаемым топливом (температура воспламенения кокса $700-800^{\circ}\text{C}$).

Помимо каменноугольного кокса производятся другие виды кокса, такие как нефтяной, пековый каменноугольный и термоантрацитный.

Кокс нефтяной - искусственное твердое топливо, получаемое при коксовании нефтяного пека и остатков термической переработки (крекинга и пиролиза) нефти и нефтепродуктов. Отличительные свойства нефтяного кокса: низкая зольность ($0,3-0,8\%$); низкое содержание серы (не более 1%); выход летучих $V^Г=6,5-7\%$; влажность не более 3% . Теплота сгорания составляет $31,4-33,5$ МДж/кг. Применяется нефтяной кокс в производстве различных электродов и как технологическое топливо и на ТЭЦ НПЗ.

Кокс пековый каменноугольный получается при коксовании каменноугольного пека. Обладает высокой механической прочностью, имеет малую зольность и сернистость, низкий выход летучих веществ ($V^Г\leq 0,8\%$). Среднее содержание в этом коксе: A^C - не более $0,5\%$; W^D - не более 3% ; S^C - не более $0,5\%$. Используется кокс пековый, главным образом, как сырье в электроугольном и электродном производстве.

Термоантрацит получается термической обработкой малозольного, малосернистого и термостойкого антрацита при $1000-1300^{\circ}\text{C}$ без доступа воздуха. При этом снижается сернистость и увеличивается пористость антрацита (S^C - не более 2% , пористость до 5%). Влажность термоантрацита не превышает 5% , зольность A° не более $6,5\%$, выход летучих составляет $V^Г - 0,5-0,7\%$. Теплота сгорания этого топлива около $33,9$ МДж/кг.

Термоантрацит является высококачественным технологическим топливом, применяемым в литейном производстве взамен каменноугольного кокса. Основные потребители - черная и цветная металлургия.

2.2.2. Жидкое топливо.

Естественное жидкое топливо - нефть - представляет собой природное органическое образование, состоящее из смеси большого количества различных углеводородов преимущественно метанового (общая формула C_n+H_{2n+2}) и нефтяного (общая формула C_nH_{2n}) рядов. Кро-

ме того, нефть включает в себя некоторое количество ароматических углеводородов бензольного ряда (общая формула C_nH_{6n-6}); жидкие (кислородные, сернистые и азотистые соединения); асфальто-смолистые вещества, находящиеся частично в коллоидно-дисперсном состоянии и др. Химический состав нефти весьма сложен и до настоящего времени изучен недостаточно.

Элементарный состав природной нефти различается в зависимости от месторождений и в некоторой степени от условий добычи, транспорта и хранения. В среднем состав органической массы нефти характеризуется следующими показателями: углерод - 84-86 %; водород - 12-14%; сера - 0,01-5%; кислород и азот - около 1%. Обычно в нефти содержатся вода (около 1%) и минеральные примеси (0,2-0,4%).

В зависимости от состава и свойств нефти подразделяются на:

1) нефти легкие ($\rho < 850 \text{ кг/м}^3$) с высоким содержанием бензиновых фракций и тяжелые ($\rho > 850 \text{ кг/м}^3$);

2) нефти малосернистые ($S = 0,65\%$), сернистые ($S = 0,5-1,9\%$) и высокосернистые ($S > 1,9\%$);

3) нефти малосмолистые (смола не более 8%), смолистые (от 8 до 25% смола) и высокосмолистые (свыше 25% смола);

4) нефти безпарафинистые (содержание парафина до 1%) и парафинистые (свыше 2% парафина).

Искусственное жидкое топливо. В результате термической переработки нефти получают разнообразные искусственные жидкие топлива, которые могут быть классифицированы по трем группам: 1) карбюраторное; 2) дизельное; 3) котельно-печное.

По сравнению с твердым топливом искусственные жидкие топлива обладают рядом существенных преимуществ: низкая зольность и влажность, высокая теплота спекания, удобства транспортировки (в том числе перекачкой по трубопроводам), простота подготовки к сжиганию и собственно сжигание, пригодность ряда жидких топлив для использования в двигателях внутреннего сгорания. Основные теплотехнические характеристики жидких топлив в табл. 2.9.

Жидкие топлива дополнительно характеризуются вязкостью, а также температурами вспышки и воспламенения.

Вязкость жидкого топлива обычно измеряется в условных единицах (градусы условной вязкости) и определяется как отношение времени истечения из вискозиметра Энглера 200 мл. испытуемого топлива при

стандартной температуре ко времени истечения такого же количества дистиллированной воды при 20°C. В качестве стандартных температур для вязких жидких топлив (дизельное топливо, мазут, крекинг мазут) приняты 50, 75, 80 и 100°C.

Температурой вспышки называется температура жидкого топлива, при которой пары топлива над поверхностью жидкой фазы образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней источника зажигания и горит не менее 5 секунд.

К карбюраторным топливам относятся хорошо испаряющиеся дисциллярные топлива - бензины различных марок для автомобильных и авиационных двигателей, керосины тракторные, и различающиеся, главным образом, октановыми числами, определяющими флотационную устойчивость топлива.

К дизельному топливу относятся топлива, достаточно хорошо испаряющиеся и способные к самовоспламенению при температурах (примерно 550-600°0) развивающихся в цилиндрах дизельных двигателей при сжатии в них воздуха. Характеристикой воспламеняемости дизельного топлива является метановое число. Чем выше метановое число, тем ниже температура самовоспламенения топлива, т.е. тем выше качество дизельного топлива. Дизельное топливо подразделяется на автотракторное, топливо для быстроходных дизелей, топливо для транспортных дизелей (тепловозных и газовых), топливо для тихоходных дизелей (моторное топливо), масло соляровое.

Таблица 2.9.

Характеристики жидких топлив.

Топливо		Состав рабочей массы, %					Q^P_H , МДж/кг	
		C^P	H^P	$O^P + N^P$	S^P_{OP+K}	A^C		W^P
Бензин		85	14,9	0,05	0,05	—	—	43,75
Керосин		86	13,7	0,1	0,2	—	—	42,96
Дизельное		86,3	13,3	0,1	0,1	—	—	42,62
Соляровое масло		86,5	12,8	0,4	0,3	—	—	42,33
М А З У Т Ы	Малосернистый	84,6	11,7	0,3	0,3	0,1	3,0	40,27
	Сернистый	83,8	11,2	0,5	1,4	0,1	3,0	39,73
	Высокосернистый	83	10,4	0,7	2,8	0,1	3,0	38,77

Для сжигания в топках судовых и частично стационарных котельных установок, а также для отопления промышленных печей, используются жидкое котельно-печное топливо, нефтяной мазут и каменноугольная и сланцевые смолы. Мазут представляет собой смесь тяжелых остатков прямой перегонки и крекинга нефти с некоторыми ее дисциллированными фракциями. Каменноугольная и сланцевая смолы получают в процессах термической переработки твердых топлив.

Основным искусственным жидким топливом, применяемым в промышленности, является мазут.

Мазут при обычных температурах окружающей среды является высоковязкой жидкостью. Для возможности слива из цистерны, перекачки насосами, транспортировки по трубопроводам, хорошего распыливания форсунками в процессе сжигания мазут должен иметь вязкость, не превышающую определенных пределов. В связи с важным значением вязкости мазута для его использования этот показатель взят в качестве основы для маркировки мазутов.

В странах СНГ в настоящее время стандартизованы и выпускаются следующие марки мазута:

1. Мазут флотский марок Ф5 и Ф12, получаемый из мазута прямой перегонки сернистой (Ф5), малосернистой (Ф12), нефти с добавлением 30-40% газойля прямой перегонки (Ф5) или 10-12% газойлевых фракций и 20-30% крекинг остатков (Ф12). мазуты Ф5 и Ф12 являются топливом судовых котельных установок.

2. Мазут топочный марок 40, 40В, 100 и 100В. Марки мазута 40В и 100В представляют собой в основном тяжелые крекинг - остатки или их смесь с мазутом прямой перегонки. Мазут марок 40 и 40В частично используется для сжигания в судовых котлах, главным образом, для отопления промышленных печей и сжигания в котельных. Мазуты марок 100 и 100В являются промышленным и энергетическим топливом.

Марка мазута характеризует максимальное значение его условной вязкости, выраженное в градусах ВУ при 50°C. Например, мазут Ф5 имеет вязкость ВУ 50, равную 5, а мазут М40 соответственно ВУ 50, равную 40 единицам условной вязкости.

Для хорошего распыливания мазута его вязкость перед форсунками должна быть в пределах 3-6 град. ВУ. В связи с этим мазут при хранении перекачки насосами перед сжиганием подогревают для обеспечения требуемой вязкости. Обычно для хорошего распыла достаточно

нагреть мазут до 90-120°C. Более вязкие крекинг - остатки подогреваются до 140-150°C.

По элементарному составу и теплотехническим характеристикам мазуты различаются несущественно. Внутри каждой марки мазуты могут иметь различное содержание серы, в связи с чем они подразделяются на малосернистые, сернистые и высокосернистые. ГОСТ устанавливает для мазутов разных марок предельные значения ряда показателей, основные из которых приведены в табл. 2.10 [11].

Мазут как остаточный продукт термической переработки природной нефти содержит ряд веществ, которые полностью (или почти полностью) отсутствуют в дисципллинтных топливах. К ним относятся асфальтосмолистые вещества, зола и минеральные примеси, сернистые соединения.

Асфальтосмолистые вещества представляют собой твердые соединения: асфальтены, карбены и карбоиды. Их наличие в мазуте приводит к нестабильности этого топлива, так как они склонны к полимеризации и осаждению, особенно в нагретом мазуте, когда его вязкость невелика. Асфальтосмолистые вещества отличаются высоким содержанием углерода (84-87%), который в результате разложения этих веществ при нагревании выше 300°C превращается в кокс. Осаждение кокса в мазуте, коагуляция смолистых веществ затрудняют перекачку мазута, способствуют забиванию насосов и форсунок. При хранении мазута содержание асфальтосмолистых веществ постоянно возрастает вследствие протекания окислительных и других процессов.

Минеральные примеси в мазутах представляют собой главным образом соли щелочных металлов и окислы железа. При сжигании эти минеральные примеси образуют часть золы мазута. Другая часть золы образуется в результате окисления металлов (ванадия, никеля и др.), входящих в состав элементоорганических соединений горючей массы мазута. Окислы щелочных металлов и ванадий снижают температуру размягчения золы, которая, оседая на поверхностях нагрева теплоиспользующих установок, ухудшает условия теплообмена и способствует возникновению коррозии стали в условиях высоких температур.

Сера в мазутах содержится, главным образом, в виде сероорганических соединений, а также частично в виде сероводорода и элементарной серы. При сжигании мазута сера окисляется до двуокиси серы SO_2 , которая при высоких температурах и избытке кислорода окисляется, далее

частично до сернистого ангидрида SO_3 . В низкотемпературных зонах теплоиспользующих установок сернистый ангидрид SO_3 превращается в серную кислоту и повышает точку росы дымовых газов.

Таблица 2.10.

Технические характеристики мазутов

Мазут Показатель	Ф5	Ф12	40В	40	100В	100
Вязкость, град. ВУ						
- при 50	5	12	—	—	—	—
- при 80	—	—	6	8	10	16
Зольность, %						
Не более	0,05	0,10	0,04	0,12	0,05	0,14
Механические приме- си. % не более	0,10	0,12	0,07	0,80	0,20	1,50
Содержание воды, Ж, не более	0,3	0,3	0,3	1,5	0,3	1,5
Содержание золы, %						
- малосернистый	—	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
- сернистый	2,0	—	2,0	2,0	2,0	2,0
- высокосернистый	—	—	—	3,5	—	3,5
Температура, °С						
- вспышки	80	90	90	90	110	110
- застывания	-5	-8	+10	+10	+25	+25
Теплота сгорания, $Q_{сн}$, МДж/кг	41,4	41,4	40,7	39,9 -40,7	40,5	39,9- 40,5

Конденсация водных паров с серной кислотой приводит к развитию сернокислотной коррозии низкотемпературных металлических поверхностей нагрева. Наличие двуокиси серы SO_2 в продуктах сгорания вызывает загрязнение окружающей среды.

За последние годы имело место постепенное снижение темпов прироста добычи жидкого топлива. Снижение темпов прироста добычи связано с рядом объективных факторов, таких как усложнение горно-геологических условий в ряде новых месторождений, их отдаленность и труднодоступность. Поэтому при абсолютном увеличении добычи нефти доля мазута в котельно-печном топливе будет снижаться, причем будет происходить дальнейшее углубление нефтепереработки для увеличения производства моторного топлива и сырья для химической и нефтехимической промышленности.

2.2.3. Газовое топливо

В энергетике, промышленной теплотехнологии, для коммунально-бытовых целей используется большое количество разнообразных горючих газов, как естественных, добываемых из природных газовых и газоконденсатных и нефтегазовых месторождений, так и искусственных, полученных путем переработки твердых и жидких топлив или являющихся технологическими отходами различных производств.

Классификация газовых топлив представлена на рис.2.1. В табл.2.11. приведены средние данные по составам некоторых газовых топлив.

Естественное газовое топливо. Различают природные газы чисто газовых и газоконденсатных месторождений и попутные газы нефтегазовых месторождений.

Основным горючим компонентом природных газов является метан, содержание которого в большинстве природных газов составляет 80-98%. Другими горючими компонентами являются более тяжелые углеводороды метанового ряда. В некоторых природных газах чисто газовых месторождений углеводороды практически отсутствуют. Максимальное их содержание наблюдается в попутных газах и достигает иногда 35%.

Водород в большинстве природных газов отсутствует и встречается только в газах отдельных месторождений в количестве, не превышающем 1.1%. Окись углерода CO и кислород в природных газах всегда отсутствуют.

Содержание сероводорода в природных газах может достигать до 5% в некоторых месторождениях. Поскольку сероводород и продукты его сгорания являются высокотоксичными соединениями и обладают высокой коррозионной активностью, природные газы на газовых промыслах подвергаются глубокой очистке от сероводорода. В связи с этим в газопроводах природные газы практически не содержат сероводорода.

Теплота сгорания $Q_{сн}$ сухого природного газа для большинства месторождений колеблется от 34,75 до 38,10 МДж/м³, а сухого попутного газа от 38,0 до 46,9 МДж/м³.

Негорючая (балластная) часть природных газов представлена двуокисью углерода CO₂ и азотом N₂. Природные газы являются высококачественным и дешевым топливом, обладают высокой теплотой сгорания, и жаропроизводительностью (2030-2050°С), что предопределяет целесообразность их транспорта на большие расстояния по магистральным газопроводам.

Основными потребителями природных газов являются промышленные печи, сушильные и другие установки, для которых применение других топлив или связано с существенными трудностями или невозможно по существу технологического процесса. Значительное количество этих газов используется для коммунально-бытовых целей.

Искусственное газовое топливо. Состав и свойства искусственных газовых топлив, получаемых в специальных установках, зависит от вида перерабатываемого топлива, условий в технологии переработки. Состав и свойства искусственных газов, получаемых в качестве отходов производства, целиком связаны с технологией этих производств.

Среди искусственных горючих газов имеется так называемая группа генераторных газов, получаемая путем газификации природных или твердых топлив.

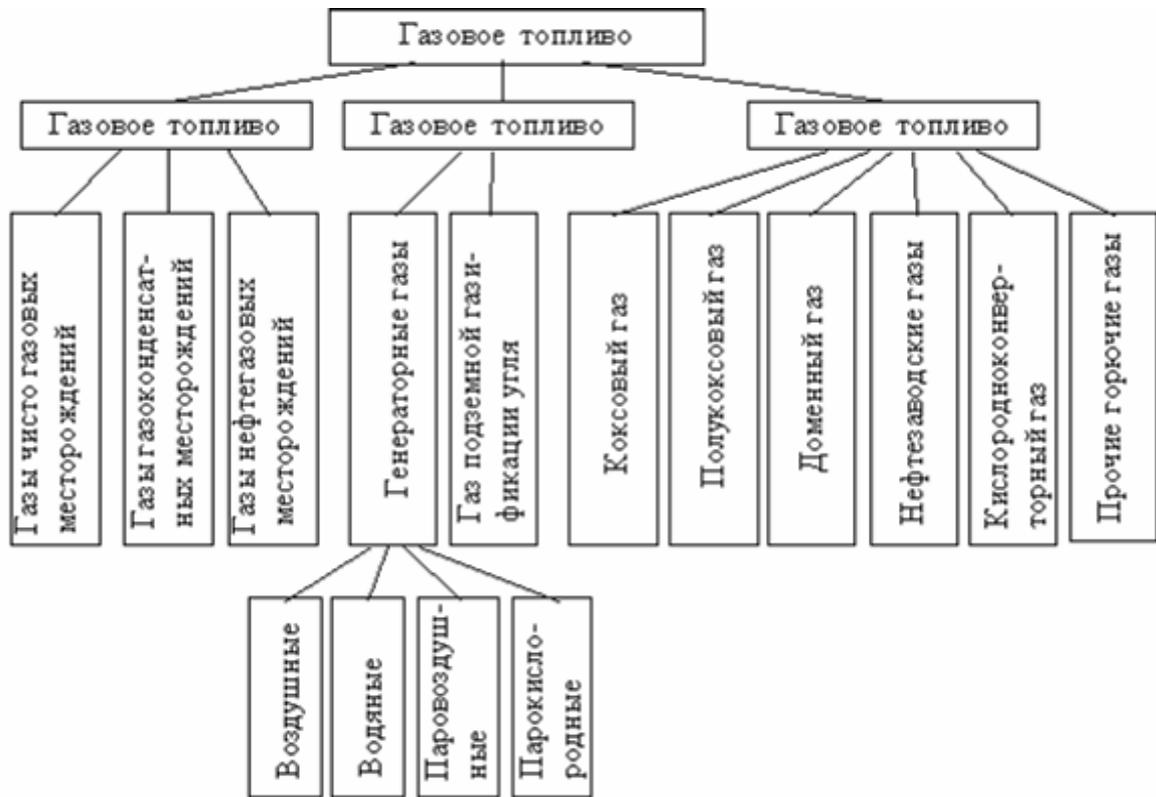
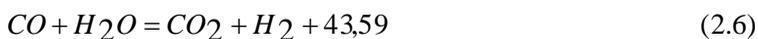


Рис.2.1. Классификация газовых топлив

Сущность процесса газификации состоит в переводе химически связанной энергии твердого топлива в химическую теплоту газообразных продуктов газификации (главным образом CO и H₂). При подачи в слой кускового топлива различного окисления в нем протекают следующие реакции. (тепловые эффекты реакций в МДж/кмоль):



Аналогичные реакции могут протекать и в пылеугольном факеле. Реакции (2.1) и (2.2) идут при газификации топлива кислородом, а (2.3) и (2.4) - водяным паром. Параллельно с этими идут реакции (2.5) и (2.6), которые способствуют обогащению генераторного газа окисью углерода и водородом.

Таблица 2.11.

Средний состав некоторых газовых топлив

Топливо	Состав топлива, %											
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CO	H ₂	H ₂ S	Непредв. углеводо-ды
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Природные газы газовых и газоконденсатных месторождений:												
Шуртан	92,73	5,019	0,395	0,23	0,17	0,325	1,0	1,135	—	—	0,02	—
Бухара	92,79	5,118	0,393	0,19	0,15	0,23	0,9	1,134	—	—	0,02	—
Дашава – Киев	98,9	0,3	0,1	0,1	—	0,2	—	0,4	—	—	—	—
Брянск – Москва	92,8	3,9	1,1	0,4	0,1	0,1	—	1,6	—	—	—	—
Шебелинка – Москва	94,1	3,1	0,6	0,2	0,8	—	—	1,2	—	—	—	—
Природные газы нефтегазовых месторождений:												

продолжение табл. 2.11.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Северный Мубарек	91,59	4,09	1,0	0,4	0,45	1,6	—	0,95	—	—	0,66	—
Карим	84,34	10,69	1,19	0,35	0,45	1,53	—	1,11	—	—	0,34	—
Каракум	92,27	4,09	1,13	0,15	0,38	0,81	—	0,75	—	—	0,19	—
Ярино – Пермь	38,0	25,1	12,6	3,3	1,3	1,1	—	18,7	—	—	—	—
Кулешовка – Куйбышев	58,0	17,2	7,4	2,0	0,5	0,8	—	13,6	—	—	0,5	—
Туймалы – УФА	50,0	22,0	9,8	1,2	0,4	—	—	16,6	—	—	—	—
Искусственные газы:												
Доменный газ	0,3	—	—	—	—	12,5	0,2	55	27,0	5,0	—	—
Коксовый газ	25,5	—	—	—	—	2,4	0,5	3,0	6,5	59,8	—	2,3
Полукоксовые газы:												
- из горючих сланцев	29,3	15,0	-	-	—	36,3	1,1	3,1	8,3	6,9	—	—
- из бурого угля	28,0	3,5	—	—	—	50,0	—	1,7	7,8	9,2	—	—

Окончание табл. 2.11.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Нефтезаводские газы:												
-газ термического крекинга мазута	18,0	16,0	22,0	18,3	—	—	—	—	—	—	—	25,7
- газ католического крекинга газойля	8,0	4,8	18,6	33,4	—	—	—	—	—	—	—	29,1
- газ пиролиза керосина	30,0	10,0	4,5	1,5	—	—	—	—	—	—	—	44,0
Генераторные газы:												
- паровоздушный	8,0	0,3	—	—	—	5,0	0,2	49,	30,2	13,0	—	—
- водяной	0,5	—	—	—	—	6,5	0,2	5,5	37,0	50,0	0,3	—
- воздушный	0,5	—	—	—	—	0,6	—	64,2	33,7	1,6	0,4	—

Газ подземной газификации угля	0,9	—	—	—	—	14,1	0,2	53,8	9,8	18,	2,0	—
--------------------------------	-----	---	---	---	---	------	-----	------	-----	-----	-----	---

Полученный по реакциям (2.1), (2.2) и (2.3) газ называется воздушным генераторным газом. Он имеет низкую теплоту сгорания (3,8-4,6 МДж/м³) и как топливо используется ограниченно.

Водяной генераторный газ, получаемый по реакциям (2.3), (2.4) и (2.6), имеет в своем составе много водорода и его теплота сгорания колеблется в пределах 10,1-11,3 МДж/м³. Из-за эндотермичности реакции (2.3) и (2.4) получение водяного газа является процессом периодическим, состоящим из стадий горячего дутья (продувка слоя топлива горячим воздухом) и стадии газования (продувка раскаленного топлива паром). Как топливо для промышленных печей водяной газ применяется ограниченно. Значительно шире он используется как сырье для химической промышленности из-за высокого содержания в нем водорода.

Смешанный или паровоздушный или парокислородный генераторный газ получают при газификации твердого топлива смесью водяного пара с воздухом или техническим кислородом. Основными реакциями этого процесса являются реакции (2.2) и (2.3). Получаемый паровоздушный газ имеет теплоту сгорания 5,0-6,7 МДж/м³, а парокислородный - до 10-10,5 МДж/м³. Одновременное протекание химических реакций с противоположными тепловыми эффектами позволяет осуществить непрерывный процесс газификации. Смешанный генераторный газ может использоваться в промышленности для отопления печи и ГТУ.

Газификация твердого топлива может осуществляться в плотном слое топлива, в "кипящем" слое при атмосферном и высоком давлении (2-2,6 МПа) в пылевидном состоянии. Способ газификации влияет на показатели процесса и состав получаемого газа.

При определенных геологических условиях залегания угля его газификация может осуществляться непосредственно в угольных пластах без извлечения на поверхность. Получаемый при этом горючий газ называют газом подземной газификации угля. Качество этого газа как топлива невысоко, теплота сгорания составляет 3,77-4,61 МДж/м³. Этот газ как местное топливо может сжигаться в топках паровых котлов ТЭС.

Наиболее широко используемыми в промышленности и энергетике искусственными газами-отходами технологических производств являются доменный, коксовый, нефтехимические газы.

Доменный газ является побочным продуктом выплавки чугуна в доменных печах, образующимся в результате сложных процессов окисления углерода кокса и восстановления окислов железа. Состав доменного газа зависит от режима работы доменной печи и в среднем соответствует данным табл.2.8. Теплота сгорания доменного газа изменяется от 3,94-6,02 МДж/м³. После очистки от пыли доменный газ поступает к потребителям с запыленностью 0,02-1 г/м³ сухого газа и содержанием влаги, соответствующим состоянию насыщения при температуре газа (до 35 г/м³). Доменный газ является низко потенциальным источником тепловой энергии, но поскольку на металлургических заводах его количество весьма велико(средний выход доменного газа 3600-3800 м³/т влажного кокса), использование этого газа в пределах завода экономически целесообразно. Основными потребителями доменного газа являются воздухонагреватели доменных печей, печи коксохимических заводов, заводские ТЭЦ, нагревательные печи прокатного производства и др.

Коксовый газ, выделяющийся при коксовании каменных углей, помимо компонентов, указанных в табл.2.11, содержит водяные пары, смолы, бензольные углеводороды, сероводород и сероуглерод, аммиак и др. Такой газ называется прямым (сырым) коксовым газом. После его осушки и выделения указанных соединений коксовый газ называют очищенным или обратным и широко используют как промышленное и бытовое топливо и частично для синтеза аммиака.

Выход обратного коксового газа зависит от состава угольной шихты и режима коксования и в среднем составляет 400-450 м³/т получаемого кокса. Теплота сгорания коксового газа составляет 16,37-21,44 МДж/м³.

В процессе полукоксования твердых топлив (бурых и каменных и горючих сланцев) получается некоторое количество полукоксового газа, который после его очистки от паров, смол, газового бензина, сероводорода влаги используются как бытовое топливо. Теплота сгорания полукоксового газа составляет 15,57-24,83

МДж/м³ сухого газа (меньшие значения характерны для газов полукоксования бурых и каменных углей, большие - для полукоксового газа из сланцев).

При термохимической переработке нефтепродуктов (пиролизе и крекинге) в качестве побочных продуктов получают газы пиролиза и крекинга, объединяемые обычно понятием нефтезаводские газы. Нефтезаводские газы содержат большое количество предельных и непредельных углеводородов, что делает их весьма ценным газовым топливом. Значительное содержание в этих газах пропана, бутана и более тяжелых углеводородов позволяет использовать нефтезаводские газы для получения сжиженных газовых топлив. Нефтезаводские газы отличаются весьма высокой теплотой сгорания (54-85 МДж/м³ и выше). Часть нефтезаводских газов применяется непосредственно как топливо для сжигания в промышленных печах, частично в смеси с природным газом - как коммунально-бытовое топливо, однако в основном эти газы используются как сырье для последующей химической переработки.

При продувке расплавленного металла кислородом происходит соединение кислорода с углеродом металла и образование значительных количеств окиси углерода CO. Конверторное производство стали - периодический процесс, поэтому состав получаемых газов в ходе продувки металла непрерывно меняется. Примерный состав кислородно-конверторного газа: CO-74%; CO₂ -11,5% N₂- 13,0%; H₂- 0,3%. Низшая теплота сгорания - около 10,5 МДж/м³. Количество образующихся газов - 55 м³/т стали, запыленность - в среднем 64 г/м³.

Помимо рассмотренных выше в промышленности имеется множество других отбросных технологических газов, содержащих в своем составе различные горючие компоненты. Как правило, эти технологические газы имеют низкие концентрации горючих компонентов и небольшую теплоту сгорания. Как топливо эти газы практически не используются, но значительная часть их сжигается (иногда с применением катализаторов) с целью обезвреживания перед выбросом в атмосферу.

Глава 3. ОСНОВНЫЕ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

3.1. Состав топлива

Состав топлива является его важнейшей начальной характеристикой, определяющей в дальнейшем целый ряд показателей, используемых для анализа процессов, происходящих в различных топливоиспользующих устройствах или при его технологической переработке.

Твердые и жидкие топлива состоят из весьма большого количества сложных соединений, молекулярное строение и минералогический состав которых изучены недостаточно.

В состав этих топлив входят влага и минеральные примеси, образующие при сжигании топлива золу. Химический анализ твердого и жидкого топлива позволяет определить процентное содержание в его массе таких элементов как углерод С, водород Н, кислород О, азот N, сера S, а также золы А и влаги W. Топливо в том виде, в каком оно поступает непосредственно к потребителю, называется рабочим топливом, его масса - рабочей массой. Процентное содержание выше указанных элементов, выраженное в отношении к рабочей массе топлива, называется элементарным составом рабочей массы топлива

$$C^P + H^P + O^P + N^P + S^P_{OP+K} + A^P + W^P = 100\% \quad (3.1)$$

В выражении (3.1) индекс - р - указывает на то, что элементарный состав относится к рабочей массе топлива.

В элементарный состав приведенной выше рабочей массы топлива входит сера, которая в твердых топливах встречается в трех видах: органическая S_{OP} , колчеданная S_K и сульфатная S. Органическая сера входит в состав высокомолекулярных органических соединений топлива. Колчеданная сера представ-

ляет собой сульфиды металлов (чаще всего железный колчедан FeS). Органическая и колчеданная сера при горении топлива окисляются с выделением тепла. Сульфатная сера встречается в топливах в виде сульфатов $CaSO$, $MgSO$ и т.д.. Эти соединения почти не разлагаются и переходят в золу. В жидком топливе сера содержится в виде сероорганических соединений, элементарной серы и сероводорода H_2S .

Углерод	Водород			Сера		БАЛЛАСТ		
						Зола	ВЛАГА	
							Аналитическая	
С	Н	О	Н	S_{op}	$S_{\hat{e}}$	А	W^a	W^{BH}
← Органическая →								
← Сухая беззольная (горючая) →								
← Сухая →								
← Аналитическая →								
← Рабочая →								

Рис. 3.1. Расчетные массы топлива и их состав.

Примеси и влажность могут изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от условий его добычи, транспортировки и хранения и т.п.. В связи с этим для удобства сравнительной оценки теплотехнических характеристик различных сортов твердого топлива введены условные понятия аналитической, сухой, сухой беззольной (горючей) и органической масс топлива (рис.3.1) жидкое топливо характеризуется составом рабочей и сухой массы.

Для приготовления пробы топлива для лабораторных анализов, навеска топлива высушивается в лаборатории в естественных условиях до постоянной массы при комнатной температуре и влажности воздуха. Элементарный состав аналитически сухой массы топлива записывается в виде

$$C^A + H^A + O^A + N^A + S_{op+\kappa}^A + A^A + W^A = 100\% \quad (3.2)$$

Сухая масса топлива получается после удаления из него влаги путем искусственного высушивания топлива при $\geq 105^\circ\text{C}$

$$C^C + H^C + O^C + N^C + S_{op+\kappa}^C + A^C = 100\% \quad (3.3)$$

Безводное и беззольное топливо характеризуется элементарным химическим составом сухой беззольной (горючей) массы.

$$C^d + H^d + O^d + N^d + S_{op+\kappa}^d = 100\% \quad (3.4)$$

Понятие горючей массы топлива является условным, так как в нее входят азот и кислород, которые находятся в связанном состоянии с горючими элементами топлива. Исключение из элементарного состава горючей массы топлива колчеданной серы позволяет получить состав органической массы топлива

$$C^O + H^O + O^O + N^O + S_{OP}^O = 100\% \quad (3.5)$$

Путем несложных расчетов можно произвести пересчет элементарного состава топлива с одной массы на другую, имея в виду, что они связаны простыми пропорциональными соотношениями. Так, например,

$$C^C = C^P \frac{100}{100 - W^P}, \quad \% \quad H^C = H^P \frac{100}{100 - W^P}, \quad \% \quad (3.6)$$

Если известен состав рабочей массы конкретного топлива при A_1^P

W_1^P а у потребителя это же топливо имеет изменившиеся зольность и влажность (A_2^P и W_2^P), то пересчет состава топлива производится по формулам

$$C^C = C^P \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100 - A_1^P - W_1^P}, \quad H^C = H^P \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100 - A_1^P - W_1^P}$$

Правильность пересчета проверяется выполнением равенства

$$C_2^P + H_2^P + O_2^P + N_2^P + S_{(OP+K)}^P + A_2^P + W_2^P = 100\% \quad (3.7)$$

Для смеси двух твердых, жидких или твердого и жидкого топлив, заданной массовыми долями m_1 и $m_2=1-m_1$ элементарный состав ее рабочей (или любой другой) массы определится по формуле смешения. Например,

$$C_{CM}^P = C_1^P m_1 + C_1^P (1 - m_1), \quad H_{CM}^P = H_1^P m_1 + H_2^P (1 - m_1)$$

где $C_1^P, C_2^P, C_{CM}^P, H_1^P, H_2^P, H_{CM}^P$ - соответственно содержание углерода, водорода и других элементов в первом, втором топливе и смеси, %.

Качество твердого или жидкого топлива как источника тепловой энергии в значительной мере определяется его элементарным составом. Основным горючим элементом этих топлив является углерод. При полном сгорании углерода выделяется 34,4 МДж/кг теплоты, что с учетом его значительного содержания в смеси топлива (от 50% в древесине до 95% в антраците) обеспечивает преимущественную долю общего тепловыделения топлива.

Вторым по значению горючим компонентом топлива является водород, при сгорании которого выделяется 119 МДж/кг. Содержание водорода в горючей массе твердых и жидких топлив изменяется от 2 (антрацит) до 10,5 % (мазут).

Кислород и азот являются нежелательными составляющими горючей массы топлива, так как их наличие снижает в топливе содержание основных горючих элементов - углерода и водорода. Наличие кислорода в органической массе топлива свидетельствует о частичном содержании углерода и водорода в окисленном состоянии, а это снижает теплотворную способность топлива. Содержание кислорода в топливе уменьшается по мере увеличения геологического возраста топлива. Азот горючей массы при сгорании топлива переходит в продукты сгорания в газообразном

состоянии. Кислород и азот иногда называют внутренним или органическим балластом топлива.

Входящая в состав твердых и жидких топлив так называемая горючая сера (органическая и колчеданная) окисляется при горении топлива с образованием сернистого газа SO_2 . При этом выделяется 9,3 МДж/кг теплоты, что существенно меньше, чем при сгорании водорода или углерода. Частично сера сгорает с образованием серного ангидрида SO_3 , однако это в технических расчетах не учитывается. Наличие серы в топливе снижает содержание углерода и водорода в горючей массе, а значит уменьшает и теплоту сгорания топлива. Кроме того, образующиеся окислы серы способствуют коррозии металлических элементов топливоиспользующих установок, отрицательно влияют на окружающую среду. Содержание серы в твердых и жидких топливах изменяется от 0,5% до 7% (в горючих сланцах до 15%).

Зола и влага являются нежелательными компонентами состава топлива, его внешним балластом. Повышение содержания золы и влаги в рабочей массе топлива приводит к соответствующему уменьшению его горючей части, а значит к снижению тепловыделения единицы массы топлива. При сжигании влажных топлив затрачивается определенное количество теплоты на нагрев и испарение влаги и перегрев водяных паров, что дополнительно уменьшает количество выделившейся теплоты и соответственно температуры горения.

Таблица 3.1

Множители для пересчета состава топлива с одной массы на другую

Исходная масса топлива	Определяемая масса топлива				
	Рабочая	Аналитическая	Сухая	Сухая беззольная (горючая)	Органическая
Рабочая	1	$\frac{100 - W^A}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - (A^P - W^P)}$	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^P + A^P + W^P)}$
Аналитическая	$\frac{100 - W^P}{100 - W^A}$	1	$\frac{100}{100 - W^A}$	$\frac{100}{100 - (A^A - W^A)}$	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^A + A^A + W^A)}$
Сухая	$\frac{100 - W^P}{100}$	$\frac{100 - W^A}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^C}$	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^C + A^C)}$
Сухая беззольная (горючая)	$\frac{100 - (A^P + W^P)}{100}$	$\frac{100 - (A^A + W^A)}{100}$	$\frac{100 - A^C}{100}$	1	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^G)}$
Органическая	$\frac{100(S_{OP+K}^P + A^P + W^P)}{100}$	$\frac{100 - (S_{OP+K}^A + A^A + W^A)}{100}$	$\frac{100 - (S_{OP+K}^C + A^C)}{100}$	$\frac{100 - S_{OP+K}^G}{100}$	1

Газовое топливо (природное или искусственное) представляет собой физическую смесь горючих и негорючих индивидуальных газов и водяных паров. К индивидуальным горючим газам относятся: окись углерода CO , водород H_2 , метан CH_4 , сероводород H_2S , разнообразные предельные и непредельные углеводороды C_mH_n . К негорючим газам относятся: двуокись углерода CO_2 , сернистый газ SO_2 , азот N_2 , кислород O_2 .

Состав газового топлива определяется процентным содержанием соответствующих газов и для сухого топлива в общем случае представляется в виде

$$CO + H_2 + CH_4 + \sum C_mH_n + H_2S + CO_2 + N_2 + O_2 = 100\% \quad (3.8)$$

Влагосодержание газового топлива d_T , г/м³ определяется количеством водяных паров, приходящихся на 1 м³ сухого газового топлива, приведенного к нормальным условиям - температуре 273 ° К (0°С) и давлению 0,1013 МПа (760 мм.рт.ст.).

При наличии в газовом топливе других примесей (угольной и минеральной пыли, паров смолы и т.п.) их содержание выражается аналогично содержанию водяных паров.

Иногда в топливоиспользующих установках сжигается смесь газовых топлив (коксового и доменного газов, природного и коксового и т.д.).

Состав смеси двух газовых топлив, заданный объемными долями n и $n_2=1-n_1$, определяется по формулам смешения аналогично как для твердого топлива. Например,

$$CH_{4CM} = n_1 CH_4' + (1-n_1) CH_4''$$

$$H_{2CM} = n_1 CH_2' + (1-n_1) H_2''$$

где - CH_4' , CH_4'' , $\text{CH}_{4\text{CM}}$, $\text{H}_{2\text{CM}}$, CH_2' , H_2'' концентрации метана, водорода соответственно в первом, втором газовом топливе и в смеси, %.

3.2 Зола и влага топлива

Зола представляет собой минеральный остаток, получаемый при полном сгорании топлива. Основой образования золы является наличие минеральных примесей. Различают первичную, вторичную и третичную золу. Первичная зола образуется из минеральных примесей, входящих в состав веществ топливообразователей; вторичная зола из минеральных примесей, попадающих в топливо в процессе топливообразования, и третичная - в момент добычи. К таким примесям относятся сульфаты, карбонаты, силикаты, фосфаты, хлориды, пириты и другие соединения. В состав золы входят такие окислы Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 , FeO и др.

Содержание минеральных примесей в твердых топливах изменяется в широких пределах: в древесном топливе 1-2%, в горючих сланцах до 70%, в угле 10-40%, в жидком топливе до 1%.

Зольность топлива определяется в лабораторных условиях сжиганием предварительно высушенной пробы и последующим прокаливанием полученного остатка в платиновом тигле до постоянной массы при 500°C (для мазутов) или 850°C (для твердого топлива). Взвешивание негорючего остатка позволяет определить содержание золы в исходном топливе.

В процессе горения топлива минеральные примеси могут из твердого состояния переходить в жидкое, образуя раствор минералов, называемый шлаком. Важной характеристикой золы является ее плавкость. В лабораторных условиях плавкость золы определяют нагреванием ее электрической печи в полувосстановительной газовой среде (CO -60%, CO_2 -40%) в пирамидки стандартных размеров, сформированной из мелкоизмельченной пробы испытуемой золы. Температура, при которой пирамидки начинают сгибаться или вершина ее закругляется, носит название температуры начала деформации золы t_1 . Температура, при которой вершина пирамидки наклоняется до ее основания, называется температурой

началом размягчения золы t_2 . Температура начала жидкоплавкого состояния t соответствует температуре, при которой золовая пирамидка растекается по подставке.

По характеристике плавкости золы твердые топлива разделяются на следующие группы: с легкоплавкой золой ($t_3 \leq 1350^\circ\text{C}$), с золой средней плавкости ($t_3 = 1350-1450^\circ\text{C}$), с тугоплавкой золой ($t_3 \geq 1450^\circ\text{C}$).

Повышенное содержание золы в топливе снижает технико-экономические показатели топливоиспользующих установок за счет увеличения затрат на шлако- и золоудаление и газоочистку, а также за счет увеличения потерь тепла со шлаком и золой. Влагу твердого топлива принято разделять на внешнюю и внутреннюю.

К внешней влаге относят поверхностные и грунтовые воды, влагу атмосферного воздуха, которые при транспортировке и хранении топлива увлажняют его поверхность, проникают в капилляры и поры, особенно сильно развитые у торфа и бурых углей. С уменьшением размера кусков удельная поверхность топлива резко возрастает, что приводит к увеличению содержания внешней влаги. Внешняя влага может быть удалена подсушкой топлива.

К внутренней влаге относят коллоидную и гидратную (кристаллогидратную) влагу. Коллоидная влага равномерно распределена по всей массе топлива, а ее количество зависит от химической природы и состава топлива. По мере увеличения геологического возраста топлива количество коллоидной влаги в ней существенно сокращается. Гидратная влага входит в структуру химических соединений минеральной части топлива (главным образом сульфата кальция). Количество гидратной влаги в топливе относительно невелико, но ее удаление требует нагревания топлива до высоких температур.

При хранении на воздухе переувлажненное топливо теряет, а подсушенное топливо приобретает влагу до тех пор, пока давление насыщенного водяного пара над поверхностью топлива не сравняется с парциальным давлением паров во влажном воздухе. Топливо с установившейся в естественных условиях влажностью называется воздушно-сухим. Повышение влажности приводит к снижению теплоты сгорания топлива, увеличению объема продукта сгорания и, как условие этого, уменьшению тем-

пературы горения. В результате снижается и производительность топливоиспользующих установок и увеличиваются удельные (на единицу продукции) расходы топлива. Повышенная влажность ухудшает сыпучесть топлива, а в зимнее время приводит к его смерзаемости, что резко затрудняет условия транспорта и использования топлива.

3.3. Теплота сгорания топлива

Теплота сгорания представляет собой количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании массовой (для газовых топлив объемной) единицы количества топлива, МДж/кг или МДж/м³. При сжигании топлива теплота выделяется в результате экзотермических реакций окисления горючих компонентов горючей массы твердого и жидкого топлива (углерода, водорода и серы) или в результате окисления горючих газов, входящих в состав газового топлива (окиси углерода, водорода, метана и других углеводородных газов, сероводорода).

Теплота сгорания может относиться к рабочей, аналитической, сухой, горючей или органической массе топлива и обозначается соответственно Q^P , Q^A , Q^C , $Q^Г$ и Q^O . В технических расчетах используется значение теплоты сгорания, отнесенное к рабочей массе топлива.

В твердых и жидких топливах горючие элементы являются составной частью весьма сложных и различных по своему химическому строению соединений, учесть все разнообразие которых не представляется возможным. Поэтому точное расчетное определение теплоты сгорания этих топлив невозможно. Теплоту сгорания этих топлив определяют экспериментально калориметрическим методом, сущность которого состоит в сжигании навески топлива в атмосфере кислорода в специальном сосуде (калориметрической бомбе) и определении с помощью водяного калориметра количества выделившейся при этом теплоты. По результатам измерений рассчитывается теплота сгорания топлива, которая называется теплотой сгорания по калориметрической бомбе Q_B .

Количество теплоты, выделившееся при полном сгорании топлива, зависит от того, в каком агрегатном состоянии находится в продуктах сгорания влага (как выделившаяся из топлива, так и образовавшаяся в результате сгорания водорода) - в парообразном или жидком. Если в продуктах сгорания все водяные пары конденсируются и образуют жидкую фазу (температура газов ниже температуры точки росы водяного пара), то теплота сгорания называется высшей Q_B . Если же конденсация водяного пара не происходит, то теплоту сгорания называют низшей Q_H . Разница между низшей и высшей теплотой сгорания равна теплоте конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания топлива.

Аналитически связь между значениями высшей и низшей теплотой сгорания определяется выражением.

$$Q_B = Q_H + r_{п} \cdot G_{H_2O} \quad (3.9)$$

где G - масса влаги, содержащейся в продукте сгорания одного килограмма топлива, кг; r - теплота парообразования (конденсации) водяного пара принимается равной 2,51 МДж/кг.

Величина G_{H_2O} при сжигании твердого или жидкого топлива, кг/кг

$$G_{H_2O} = 0,01 (9H^P + W^P) \quad (3.10)$$

а при сжигании газового топлива, кг/м³,

$$G_{H_2O} = 0,00804 (H_2 + 2CH_4 + n/2 \sum C_m H_n + H_2S) \quad (3.11)$$

где H^P и W^P - содержание водорода и влаги в рабочей массе топлива, % ;

$H_2, CH_4, C_m H_n, H_2S$ - концентрация соответствующих газов в газовом топливе, %.

Экспериментальное значение теплоты сгорания по бомбе Q_B хотя и определяется в условиях конденсации водяных паров, находящихся в продуктах сгорания, не совпадает с величиной Q_B , так как при сгорании топлива в калориметрической бомбе в кислородной среде дополнительно протекают экзотер-

мические реакции образования серной и азотной кислот, отсутствующие при реальных условиях горения топлива. Поэтому Q_B - оказывается больше чем Q_{B0} для одного и того же топлива, на величину теплоты образования указанных кислот.

Соотношение между значениями Q_B и Q_{B0} выражается формулой

$$Q_B = Q_{B0} - 9,42 \cdot 10^{-2} \cdot S_{OP+K}^P - k \cdot Q_{B0} \quad (3.12)$$

где $9,42 \cdot 10^{-2} S_{OP+K}^P$ - теплота образования серной кислоты, МДж/кг; $k Q_{B0}$ - теплота образования азотной кислоты, МДж/кг; коэффициент k - принимается равным 0,001 для тощих каменных углей, антрацитов и жидких топлив и 0,0015 для всех остальных углей, горючих сланцев и торфа.

При подсчете $Q_{PВ}$ для горючих сланцев дополнительно учитывается, что часть теплоты сгорания расходуется на разложение карбонатов минеральной части этого топлива.

Формула для расчета горючих сланцев (и других топлив с содержанием карбонатов более 2%), МДж/кг,

$$Q_{PВ} = Q_B - (9,42 \cdot 10^{-3} \cdot S_{OP+K}^P + k \cdot Q_{B0}) - 40,6 \cdot 10^{-3} (CO_2)_K \quad (3.13)$$

где $40,6 \cdot 10^{-3} (CO_2)_K$ - теплота разложения карбонатов, МДж/кг;

$(CO_2)_K$ - содержание CO_2 карбонатов в топливе, % .

В реальных условиях топливоиспользующих установок продукты сгорания топлив в подавляющем большинстве случаев покидают установки при температуре существенно более высокой, чем температура точки росы, содержащихся в них водяных паров. При этом теплота конденсации водяных паров полезно не используется и в тепловых расчетах не должна учитываться. В связи с этим в технических расчетах используется величина Q_{PH} .

Для конкретного топлива связь между значением Q_H^P и значениями низших теплот сгорания его сухой Q_H^C - и горючей Q_H^d масс выражается формулами, МДж/кг,

$$\begin{aligned} Q_H^P &= Q_H^C \frac{100 - W^P}{100} - 0,0125 W^P \\ Q_H^C &= Q_H^d \frac{100 - A^P - W^P}{100} - 0,0125 W^P \end{aligned} \quad (3.14)$$

При изменившемся содержании золы и влаги в рабочей массе конкретного топлива новое значение теплоты сгорания, МДж/кг, определяется по формуле

$$Q_{H2}^P = \left(Q_{H1}^P + 0,0125 W_1^P \right) \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100 - A_1^P - W_1^P} - 0,0125 W_2^P \quad (3.15)$$

где Q^P - теплота сгорания рабочей массы топлива при A^P , W^P , МДж/кг; W_2^P -соответственно новые значения зольности и влажности топлива, %.

Выражение (3.15) получено из следующих соображений. Для одного и того же топлива с различным содержанием балласта справедливы соотношения:

$$Q_{H1}^P = Q_H^\Gamma \frac{100 - A_1^P - W^P}{100} - 0,01251 W_1^P$$

$$Q_{H2}^C = Q_H^\Gamma \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100} - 0,01251 W_2^P$$

или

$$Q_{H1}^P + 0,01251 W_1^P = Q_H^\Gamma \frac{100 - A_1^P - W^P}{100}$$

$$Q_{H2}^C + 0,01251 W_2^P = Q_H^\Gamma \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100}$$

Если взять отношение левых и правых частей этих выражений и учесть, что Q_H^Γ для обоих топлив есть величина постоянная, то легко получается выражение (3.13).

При отсутствии экспериментальных данных по теплоте сгорания какого-либо твердого или жидкого топлива для приближенных расчетов этой величины может быть использована эмпирическая формула Менделеева, МДж/кг,

$$Q_H^P = 0,33C^P - 1,03H^P - 0,109(O^P - S_{OP+K}^P) - 0,0125W^P \quad (3.16)$$

Низшая теплота сгорания сухого газового топлива определяется аналитически, как сумма теплоты сгорания входящих в него индивидуальных горючих газов с учетом концентрации, МДж/м³,

$$Q_H^C = 0,01(Q_{CH_4} \cdot CH_4 + Q_{CO} \cdot CO + Q_{H_2} \cdot H_2 + \sum Q_{C_m H_n} \cdot C_m H_n + Q_{H_2 S} \cdot H_2 S) \quad (3.17)$$

где Q_{CH_4} , Q_{H_2} , Q_{CO} , $Q_{C_m H_n}$, $Q_{H_2 S}$ - низшие теплоты сгорания соответствующих газов, МДж/м³; CH_4 , CO ,

OH , C_mH_n , H_2S - содержание соответствующих газов в сухом газовом топливе, % Аналогичную структуру имеет формула для вычисления Q_{H}^{H} .

Теплота сгорания смеси двух твердых, жидких или условной смеси твердого (жидкого) топлив определяется суммированием их теплоты сгорания с учетом массовых долей этих топлив в смеси, МЖд/кг,

$$Q_{\text{HCM}}^{\text{P}} = m_1 Q_{\text{H1}}^{\text{P}} + (1 - m_2) Q_{\text{H2}}^{\text{P}} \quad (3.18)$$

где m_1 - массовая доля первого топлива в смеси; Q_{H1}^{P} и Q_{H2}^{P} - теплоты сгорания первого и второго топлив, МДж/кг.

Если смесь топлив задана в долях по тепловыделению каждого из них q_1 и $q_2 = 1 - q_1$ (доля первого и второго топлива в суммарном тепловыделении смеси этих топлив), то для перехода к массовым долям используется зависимость

$$m_1 = \frac{q_1 Q_{\text{H2}}^{\text{P}}}{q_1 Q_{\text{H2}}^{\text{P}} + (1 - q_1) Q_{\text{H1}}^{\text{P}}} \quad (3.19)$$

Выражение (3.19) получено из следующих соображений. Доля первого топлива в суммарном тепловыделении смеси описывается выражением:

$$q_1 = \frac{m_1 Q_{\text{H1}}^{\text{P}}}{Q_{\text{HCM}}^{\text{P}}}$$

где $Q_{\text{HCM}}^{\text{P}}$ - теплота сгорания смеси, МДж/кг. С учетом формулы (3.18)

$$q_1 = \frac{m_1 Q_{\text{H1}}^{\text{P}}}{m_1 Q_{\text{H1}}^{\text{P}} + (1 - m_1) Q_{\text{H2}}^{\text{P}}}$$

Решив полученное выражение относительно m_1 , получим зависимость (3.19).

Аналогичные формулы устанавливают связь между объемными долями двух газовых топлив, если задана доля участия в общем тепловыделении одного из них. При совместном сжигании твердого (жидкого) топлива с газовым расчеты горения проводятся на 1 кг твердого (жидкого) топлива с учетом удельного количества газового топлива в смеси, м³/кг. При этом рассчитывается условная теплота сгорания смеси, МДж/кг.

$$Q_{HCM}^P = Q_H^P + xQ_H^C \quad (3.20)$$

где Q_H^P и Q_H^C - теплота сгорания соответственно твердого (жидкого), МДж/кг, и газового МДж/м³, топлив; x - количество газового топлива, приходящееся на 1 кг твердого(жидкого) топлива, м³.

Теплота сгорания различных топлив колеблется в очень широких пределах. Для сравнения топлив и подсчетов потребности в топливе используется понятие условного топлива. Условному топливу присвоена теплота сгорания $Q_{усл}=29,33$ МДж/кг. Пересчет расхода реального топлива в условное производится по формуле

$$B_{y..o} = BQ_H^P / Q_{y..o} \quad (3.21)$$

где B - расход реального топлива с теплотой сгорания Q_H^P .

Отношение $Q_H^P/Q_{усл}$ называют тепловым эквивалентом топлива \mathcal{E} , т.е. $B_{усл}=B \cdot \mathcal{E}$.

Учитывая большое влияние влажности и зольности на теплоту сгорания топлива, для сравнительной оценки различных видов органического топлива используются также приведенные характеристики влажности W^{II} и зольности A_1^{II} , определяемые по формуле

$$W^{II} = W / Q_H^P; A_1^{II} = A^P / Q_H^P, (\% \cdot \text{кг}) / \text{МДж} \quad (3.22)$$

Приведенные характеристики A_1^{II} и W^{II} позволяют сравнивать различные топлива в сопоставимых единицах. При $W^{II} < 0,7$ (%·кг)/МДж топлива называют маловлажными, при $0,7 < W^{II} < 1,89$ - средней влажности, а при $W^{II} > 1,89$ - высоковлажными. Топлива с $A_1^{II} \leq 1,0$ считаются малозольными (антрациты и большая часть каменных

углей). Бурые угли имеют $A^H=1,9-2,4$, а горючие сланцы - $A^H=5-10$ (%·кг)/МДж.

Высокие значения W^H и A^H свидетельствуют о сильном балластировании топлива негорючими составляющими, а значит о его пониженной энергетической ценности. Такие топлива экономически не целесообразно транспортировать на значительные расстояния. Они должны использоваться вблизи места добычи или получения, и поэтому часто называются местными топливами.

Для обозначения характеристик твердого топлива могут применяться символы и индексы, отличные от вышеиспользуемых. Так, в соответствии со стандартом бывшего СЭВ 750-77 обозначения некоторых показателей имеют следующий вид:

Высшая теплота сгорания для состояний топлива:

рабочего	Q^r_s	
аналитического	Q^a_s	
сухого	Q^a_s	
сухого без зольного (на горючую массу)		Q^{daf}_s
органическую	Q^o_s	
низшая теплота сгорания для состояния		топлива:
рабочего		Q^r_i
сухого		Q^d_i
сухого беззольного		Q^{daf}_i

3.4 . Летучие вещества и кокс твердого топлива

Все твердые топлива при нагревании без доступа кислорода подвергаются термическому распаду с выделением горючих газов - окиси углерода CO , водорода - H_2 , различных углеводородов - C_mH_n и негорючих газов - азота N_2 , кислорода - O_2 , углекислого газа- CO_2 , водяных паров. Выделение этих газов называется выходом летучих веществ. Твердый остаток, образующийся после выделения летучих веществ, называется коксом. В состав кокса входят углерод и прокаленные минеральные примеси (зола). Выход летучих обычно относят на горючую массу топлива и обозначают $V^Г$. Выход летучих веществ и свойства коксового остатка являются важными теплотехническими характеристиками топлива, определяющими условия организации его сжигания и термохимической переработки.

Летучие вещества играют существенную роль при воспламенении и на начальных стадиях горения, в значительной мере определяют реакцию способность твердых топлив и их способность к воспламенению и активному горению.

По мере увеличения геологического возраста природных твердых топлив выход летучих снижается, но относительное содержание горючих газов в их составе возрастает, что ведет к увеличению теплоты сгорания летучих веществ. Одновременно повышается температура начала выхода летучих.

Средние показатели по выходу летучих и примерные температуры начала их выделения для некоторых видов топлива приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Характеристики выхода летучих

Топливо	Выход летучих $V^Г$, %	Температура начала выхода летучих, $^{\circ}\text{K}$
Горючие сланцы	80-90	500

Торф	65-75	370
------	-------	-----

окончание табл.3.2

Бурые угли	30-60	420-440
Каменные угли:		
- жирные	30-50	420-440
- тощие	11-13	670
Антрациты	2-9	670

Характер твердого горючего остатка играет решающую роль при определении рационального пути использования топлива. Угли со сплавленным коксовым остатком являются ценным технологическим топливом и используются в первую очередь для производства металлургического кокса.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ПОЛНОГО ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

4.1 Теоретический расход окислителя и выход продуктов сгорания

В основе процесса горения топлива лежат химические реакции окисления горючих компонентов топлива: углерода, водорода, серы. Горение считается полностью завершенным (полным), если в результате реакции окисления образуются продукты сгорания, состоящие из конечных окислов указанных элементов (CO_2 , H_2O , SO_2).

В качестве окислителя в процессах горения обычно используется атмосферный воздух (в теплотехнических расчетах состав воздуха принимается - 21% O₂ и 79% N₂), в некоторых теплотехнологических установках воздух, обогащенный кислородом.

К основным показателям процесса полного горения относятся: теоретический (стехиометрический) и действительный расходы окислителя, теоретический и действительный выходы продуктов сгорания, состав продуктов сгорания, коэффициент расхода окислителя, температура горения.

Знание этих показателей необходимо для решения широкого круга задач при использовании теплоты продуктов сгорания органического топлива как источника энергии различных теплотехнологических процессов и установок.

Расход окислителя и выход продуктов сгорания на 1 кг твердого или жидкого топлива (на 1 м³ сухого газового топлива) измеряются в кубических метрах при нормальных условиях (0°C, 0,1013 МПа).

Горение любого топлива описывается следующими суммарными уравнениями химических реакций:



Реакции (4.1) - (4.3) относятся к горению твердого и жидкого топлива, а реакции (4.4)-(4.7) - газового. Необходимо отметить, что указанные реакции процессов горения дают лишь материальный баланс, не отражая при этом истинного механизма процесса.

Используя стехиометрические соотношения, вытекающие из уравнений указанных реакций, распространяя на реакции горения законы идеальных газов и учитывая, что все газовые компоненты реакций нахо-

дятся при нормальных условиях, можно определить теоретическое (стехиометрическое) количество кислорода, необходимое для полного завершения реакций окисления.

Так, например, рассмотрение реакции (4.1) позволяет установить, что для полного окисления 12 кг углерода необходимо затратить 32 кг кислорода, при этом образуется 44 кг CO₂. С учетом того, что 1 кмоль кислорода при нормальных условиях занимает объем 22,4 м³, теоретический расход кислорода м³/кг, для горения углерода составляет

$$(V^{O_2})_C = 22,4/12 = 1,866 \quad (4.8)$$

Аналогично определяются теоретические количества кислорода, необходимые для полного сжигания 1кг водорода и серы (по реакциям (4.2) и (4.3)):

$$(V^{O_2})_H = 0,5 \cdot 22,4/2,016 = 5,56 \quad (4.9)$$

$$(V^{O_2})_S = 22,4/32 = 0,7 \quad (4.10)$$

Используя соотношения (4.8)-(4.10), теоретический расход кислорода, м³/кг, необходимый для полного сгорания 1 кг твердого (жидкого) топлива конкретного состава с учетом кислорода, содержащегося в рабочей массе топлива, определяется по следующей зависимости:

$$V^{O_2} = 0,01 (1,866C^P + 5,56H^P + 0,7S^{P_{OP+K}} - 0,7O^P) \quad (4.11)$$

Коэффициент 0,7 при O^P получается в результате перевода содержания кислорода из килограммов в метры кубические - 22,4/ 32 = 0,7 м³/кг.

Теоретический расход кислорода, необходимый для полного сгорания 1м³ газового топлива, м³/м³, определяется в соответствии со стехиометрическими уравнениями химических реакций (4.4) - (4.7) с учетом содержания горючих газов и кислорода в газовом топливе.

$$V_{O_2}^o = 0,001 [0,5(H_2^T + CO^T) + 2CH_4^T + \sum(m+n/4)C_mH_n^T + 1,5H_2S^T - O_2^T] \quad (4.12)$$

где H₂^T, CO^T, CH₄^T и т.д. - содержание соответствующих компонентов в газовом топливе.

Если в качестве окислителя используется не кислород, а воздух, искусственно обогащенный кислородом, то для всех видов топлив теоретический расход окислителя, м³/кг, или, м³/м³, определяется, исхо-

для из концентрации кислорода в окислителе

$$V_{\text{O}_2}^0 = 100 V_{\text{O}_2}^{\text{OK}_2} / \text{O}^{\text{OK}_2} \quad (4.13)$$

где O^{OK_2} - концентрация кислорода в окислителе, %.

Например, при использовании в качестве окислителя сухого воздуха ($\text{O}^{\text{OK}_2}=21\%$) его теоретический расход $V_{\text{O}_2}^0$, необходимый для полного сгорания топлива, $\text{м}^3/\text{кг}$, или $\text{м}^3/\text{м}^3$, составляет

$$V_{\text{O}_2}^0 = 100 V_{\text{O}_2}^0 / 21 = 4,76 V_{\text{O}_2}^0 \quad (4.14)$$

Теоретический расход сухого воздуха для полного сгорания твердого топлива составляет, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{\text{O}_2}^0 = 0,899(C^{\text{P}} + 0,375S^{\text{P}}_{\text{OP+K}} + 265H^{\text{P}} - 0,0333 O^{\text{P}}) \quad (4.15)$$

а для газового топлива, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

$$V_{\text{O}_2}^0 = 0,0476 \left[0,5(H_2^T + CO^T) + 2CH_4^T + \sum(m+n/4)C_mH_n^T + 1,5H_2S^T - O_2^T \right] \quad (4.16)$$

При сжигании топлива с теоретическим количеством окислителя образуется соответственно и теоретическое количество продуктов полного сгорания, состоящих из следующих компонентов, $\text{м}^3/\text{кг}$, или $\text{м}^3/\text{м}^3$,

$$V_{\text{нд}}^{\text{M}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{N}_2}^{\text{O}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} \quad (4.17)$$

Объем продуктов сгорания за вычетом водяных паров называется объемом сухих газов.

$$V_{\text{д}}^{\text{O}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{N}_2}^{\text{O}} \quad (4.18)$$

В практике теплотехнических расчетов объем сухих трехатомных продуктов сгорания, как правило, определяется совместно

$$V_{\text{RO}_2} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} \quad (4.19)$$

поскольку количество двуокиси серы SO_2 в продуктах сгорания обычно невелико, а теплофизические свойства обоих газов близки. В этом случае теплоемкость, теплопроводность и другие характеристики сухих трехатомных продуктов сгорания принимаются как для двуокиси углерода CO_2 .

Для твердого и жидкого топлива объемный выход CO_2 при сгорании 1 кг углерода, $\text{м}^3/\text{кг}$ определяются на основе материального баланса реакции (4.1). Согласно (4.1), при полном окислении 12 кг углерода образуется 44 кг или 22,4 м^3 CO_2 . Таким образом, удельный выход CO_2 составляет 22,4 / 12 = 1,866 $\text{м}^3/\text{кг}$ углерода. В соответствии с уравнением (4.3) удельный выход SO_2 составляет 0,7 $\text{м}^3/\text{кг}$ серы. Таким образом, выход сухих трехатомных продуктов сгорания при сжигании 1 кг твердого или жидкого топлива заданного, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{\text{RO}_2} = 0,01(1,866C^P + 0,7S_{\text{OP+K}}^P) = 0,01866(C^P + 0,375S_{\text{OP+K}}^P) \quad (4.20)$$

При сжигании твердых топлив с высоким содержанием карбонатов в минеральной части (например, горючих сланцев) карбонаты разлагаются на окислы металлов (CaO , MgO и др.) и двуокись углерода CO_2 , которая смешивается с газообразными продуктами сгорания, увеличивая объем сухих трехатомных газов. Количество карбонатной углекислоты составляет, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$(V_{\text{CO}_2})_K = k \frac{(CO_2^P)_K}{100} \cdot \frac{22,4}{44} = 5,09 \cdot 10^{-3} k (CO_2)_K^P \quad (4.21)$$

где $(CO_2^P)_K$ - содержание карбонатной углекислоты в рабочей массе топлива, %; k - степень разложения карбонатов принимается равной 0,7 при слоевом и 1,0 при камерном сжигании сланцев.

С учетом сказанного общий выход RO_2 при сжигании сланцев составляет, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{(\text{RO}_2)_K} = V_{\text{RO}_2} + V_{(\text{CO}_2)_K} \quad (4.22)$$

где V_{RO_2} - определяется по формуле (4.20).

Теоретический выход азота определяется, исходя из содержания азота в исходном твердом или жидком топливе и в теоретически необходимом количестве окислителя, $\text{м}^3/\text{кг}$ топлива

$$V_{N_2}^O = \frac{N^P}{100} \frac{22,4}{28} + \frac{N_2^{OK}}{100} v_{OK}^O = 0,01(0,8N^P + N_2^{OK} v_{OK}^O) \quad (4.23)$$

где N_2 - концентрация азота в окислителе, %.

Теоретический выход водяных паров определяется в соответствии с уравнением реакции (4.2) с учетом содержания водорода и влаги в рабочей массе твердого (жидкого) топлива, водяных паров, содержащихся в окислителе, и количества водяного пара, используемого для распыливания жидкого топлива (при распыле паром), $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{H_2O}^O = \frac{H^P}{100} \frac{22,4}{2,016} + \frac{W^P}{100} \frac{22,4}{18} + \frac{d_{OK} \cdot V_{OK}^O}{1000} \frac{22,4}{18} + G_\phi \frac{22,4}{18} = \quad (4.24)$$

$$= 0,11H^P + 0,0124W^P + 0,00124d_{OK}V_{OK}^O + 1,24G_\phi$$

где d_{OK} - влагосодержание окислителя, $\text{г}/\text{м}^3$ сухого окислителя; G_ϕ - удельный расход водяного пара на распыливание жидкого топлива, $\text{кг}/\text{кг}$ топлива.

Теоретический выход продуктов сгорания газовых топлив определяется в соответствии со стехиометрическими соотношениями, устанавливаемыми уравнениями реакций горения (4.2) и (4.4) - (4.7).

Выход сухих трехатомных газов определяется по реакциям (4.4) - (4.7), $\text{м}^3/\text{м}^3$ газа,

$$V_{RO_2} = 0,01(CO^T + CH_4^T + \sum m C_m H_n^T + H_2S) + CO_2^T \quad (4.25)$$

где CO^T , CH_4^T и др. - содержание соответствующих углеродо-серосодержащих газов в газовом топливе, %.

Теоретический выход азота складывается из азота, содержащегося в газовом топливе и азота окислителя, $\text{м}^3/\text{м}^3$ газа.

$$V_{N_2}^O = 0,01(N_2^T + N_{OK}^O) \quad (4.26)$$

Теоретический выход водяных паров определяется в соответствии с уравнениями реакций (4.2), (4.5) - (4.7) с учетом водяных паров, содержащихся в газовом топливе d_T , окислителе d_{OK} , $\text{м}^3/\text{м}^3$ сухого газового топлива

$$V_{H_2O}^O = 0,01[H_2^T + H_2S^T + 2CH_4^T + \sum n/2 C_m H_n^T + 0,124(d_T + d_{OK}v_{OK}^O)] \quad (4.27)$$

где d_T , d_{OK} - влагосодержание газового топлива и окислителя, соответственно, $г/м^3$ сухого топлива, $г/м^3$ сухого окислителя.

4.2 Действительный выход продуктов сгорания

Для обеспечения высокой теплоты сгорания топлива окислитель в камеру сгорания или топку обычно подают в количестве несколько большем, чем требуется по стехиометрическим уравнениям горения, т.е. действительный расход окислителя обычно больше, чем теоретически необходимый. Отношение действительного расхода окислителя V_{OK} к теоретическому V_{OK}^0 называют коэффициентом расхода окислителя (коэффициентом избытка окислителя)

$$\alpha = \frac{V_{OK}}{V_{OK}^0} \quad (4.28)$$

Коэффициент α является весьма важным показателем, характеризующим качество горения топлива и ряд технико-экономических показателей работы топливосжигающих установок.

Значение коэффициента α зависит в основном от вида сжигаемого топлива, конструкции горелочного и топочного устройств и обычно находится в пределах 1,05-1,15. Конкретные рекомендации по выбору значений α приведены в [6].

Теоретические значения выхода составляющих продуктов полного сгорания твердого, жидкого и газового топлива являются исходными величинами для определения действительного количества и состава сгорания, получаемых при коэффициенте расхода окислителя $\alpha > 1$.

Выход сухих трехатомных газов не зависит от количества затраченного на сжигание окислителя и поэтому величина V_{RO} остается неизменной при любых значениях $\alpha > 1$. При $\alpha > 1$ выход азота в продуктах сгорания возрастает на величину содержания азота в избыточном (сверх теоретически необходимого) количестве окислителя и составляет $м^3/кг$ или $м^3/м^3$ топлива.

$$V_{N_2} = V_{N_2}^O + 0,01(\alpha - 1)V_{OK}^O N_2^{OK} \quad (4.29)$$

а действительный выход водяных паров

$$V_{H_2O} = V_{H_2O}^O + 0,00124I_{OK}(\alpha - 1)V_{OK}^O \quad (4.30)$$

Помимо перечисленных выше составляющих при $\alpha > 1$ в продуктах сгорания появляется определенное количество свободного кислорода, соответствующее его содержанию в избыточном окислителе, определяемое по формуле, м³/м³ топлива,

$$V_{O_2} = 0,01(\alpha - 1)V_{OK}^O O_2^{OK} \quad (4.31)$$

Суммарный выход продуктов сгорания топлива при $\alpha > 1$ определяется как сумма всех составляющих продуктов сгорания, м³/кг или м³/м³,

$$V_{n\partial} = V_{RO_2} + V_{N_2} + V_{O_2} + V_{H_2O} \quad (4.32)$$

С учетом (4.29)-(4.31) и (4.17) выражение (4.32) может быть записано в следующем виде:

$$V_{n\partial} = V_{n\partial}^M + (\alpha - 1)V_{OK}^O + (\alpha - 1)V_{OK}^O \cdot 0,0124I_{OK}$$

или

$$V_{n\partial} = V_{n\partial}^M + (\alpha - 1)V_{OK}^O + (1 + 0,00124I_{OK}) \quad (4.33)$$

где $(\alpha - 1)V_{OK}^O$ - объем избыточного воздуха: $0,00124I_{OK}(\alpha - 1)V_{OK}^O$ - объем водяных паров в избыточном окислителе.

Состав продуктов полного сгорания определяется как отношение выхода конкретной составляющей продуктов сгорания к их общему выходу и выражается в процентах объема. Расчет ведется по зависимостям:

$$RO_2 = 100 \frac{V_{RO_2}}{V_{II}}; \quad N_2 = 100 \frac{V_{N_2}}{V_{II}};$$

$$O_2 = 100 \frac{V_{III}}{V_{III}}; \quad H_2O = 100 \frac{V_{H_2O}}{V_{III}};$$

4.3. Температура горения

Температурой горения топлива называется температура, которую приобретают газообразные продукты сгорания в результате нагревания их теплотой, выделяемой в процессе горения.

Значение температуры горения определяется условиями, при которых осуществляется сжигание топлива. Процесс полного горения топлива характеризуется следующими температурными характеристиками: калориметрическая температура горения, жаропроизводительность топлива, теоретическая температура горения.

Вышеуказанные температурные характеристики определяются при адиабатных условиях процесса горения, т.е. при отсутствии тепловых потерь через стенки камеры сгорания. Потери теплоты от теплообмена между продуктами сгорания и тепловоспринимающей поверхностью нагрева также не учитываются.

Калориметрическая температура горения определяется из теплового баланса горения 1 кг (1 м³) с учетом принятых условий:

$$Q_H^P + c_T t_T + V_{OK} c_{OK} t_{OK} = \sum V_{nd} c_i t_k \quad (4.35)$$

где c_{OK} , c_T - теплоемкости соответственно окислителя и топлива, кДж/(м³/°С); t_{OK} , t_T - температуры соответственно окислителя и топлива, °С; V_{III} - объемный выход компонентов продуктов полного сгорания ($V_{RO_2}, V_{N_2}, V_{O_2}, V_{H_2O}$) м³/кг или м³/м³; c_i - теплоемкость соответствующих компонентов продуктов сгорания, кДж/(м³/°С)

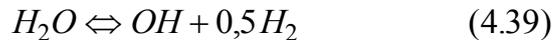
Из (4.35) калориметрическая температура горения

$$t_K = \frac{Q_H^P + c_T t_T + V_{OK} c_{OK} t_{OK}}{\sum V_{нд} c_i} \quad (4.36)$$

Аналитическое определение величины t_K по зависимости (4.36) затруднительно тем, что теплоемкости составляющих продуктов сгорания C_i являются функцией искомой температуры. Решение задачи возможно методом последовательных приближений, который легко реализуется на ЭВМ или использованием графоаналитического метода.

Для сопоставления различных топлив в отношении развиваемых ими температур горения, что имеет исключительно большое значение при выборе вида топлива для высокотемпературных теплотехнологических процессов, используется понятие жаропроизводительности топлива. Эта температура определяется по зависимости (4.36) при следующих условиях: $t_T = t_{OK}$ [°C], $\alpha = 1$, окислитель - атмосферный воздух.

При сжигании углеводородного топлива при температурах, начиная с 1500-1600°C, в продуктах сгорания в заметных количествах появляются окись углерода CO и водород H₂, образующиеся в результате термической диссоциации двуокиси углерода и водяного пара по реакциям:



С увеличением температуры степень диссоциации двуокиси углерода CO₂ и воды H₂O возрастает вследствие эндотермичности реакции диссоциации. Уменьшение концентрации (парциального давления) указанных газов в продуктах сгорания также приводит к увеличению степени диссоциации, поскольку диссоциация сопровождается увеличением объема. Влияние температуры и давления на диссоциацию двуокиси углерода CO₂ и воды H₂O показано в табл. 4.1 [2].

Заметная диссоциация двуокиси углерода CO_2 начинается при температурах выше 1500°C , а водяного пара - выше 1600°C .



При температурах выше 2000°C становится заметным окисление молекулярного азота, которое протекает по реакции



Таким образом, при температурах выше 2200°C расчет выхода продуктов сгорания усложняется, т.к. в этом случае приходится учитывать все реакции (4.37) - (4.43). Продукты сгорания в этом случае содержат 10 компонентов: CO_2 , CO , H_2 , N_2 , O_2 , OH , H , O , N , NO .

Таблица 4.1.

Зависимость степени диссоциации

Температура $^\circ\text{C}$	Степень диссоциации CO_2 (α_d) паров H_2O (β), %, при различных парциальных давлениях, кПа (общее давление 98,1 кПа)							
	CO_2				H_2O			
	9,81	19,62	49,1	98,1	9,81	19,62	49,1	98,1

1500	0,5	0,4	0,4	0,4	-	-	-	-
2000	12,5	10,0	7,4	6,0	4,3	3,4	2,5	2,0
2500	56,9	49,7	40,4	34,0	22,1	18,0	13,7	11,0
3000	92,3	89,0	84,7	80,0	61,6	51,3	44,7	38,0

Температурной характеристикой процесса горения при учете затрат теплоты на диссоциацию продуктов горения является теоретическая температура. Теоретическая температура горения определяется из теплового баланса адиабатического процесса горения 1 кг (1 м³) топлива с учетом процессов диссоциации

$$t_{ТГ\lambda m} = \frac{Q_H^P + V_{OK} + c_{OK} + t_{OK} + c_T t_T - q_D}{\sum V' c_i} \quad (4.44)$$

где $V'_{ПГ}$ - выход продуктов сгорания с учетом диссоциации, м³/кг или м³/м³; c'_i - теплоемкость соответствующих компонентов продуктов сгорания, кДж/(м³/°С); q_D - количество теплоты, затрачиваемое на диссоциацию продуктов сгорания, кДж/кг (кДж/м³).

Искомое значение $t_{ТЕОР}$ по зависимости (4.44) рассчитывается методом последовательных приближений. Для этого предварительно рассчитываются равновесные составы продуктов сгорания с учетом диссоциации при температурах, близких к ожидаемому значению t (4.44). Полученная величина t сравнивается с задаваемой.

В теплотехнических расчетах при $t < 2200^\circ\text{C}$ может быть использована упрощенная методика расчета теоретической температуры [6]. При этих температурах степень диссоциации двуокиси углерода CO_2 и воды H_2O мала и продукты их диссоциации в общем объеме продуктов сгорания составляют незначительную величину. В связи с этим энтальпия продуктов сгорания в результате диссоциации CO_2 и H_2O не меняется. В этом

случае $t_{\text{ТЕОР}}$ - рассчитывается по формуле (4.44) с заменой энтальпии продуктов диссоциации $\sum V'c_i'$ на энтальпию продуктов полного горения $\sum V_{\text{prod}}c_i$. Величина $q_{\text{Д}}$, кДж/кг (кДж/м³), определяется по следующей зависимости:

$$q_{\text{Д}} = 12640\alpha_{\text{Д}}V_{\text{CO}_2} + 10800\beta_{\text{Д}}V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.45)$$

где V_{CO_2} и $V_{\text{H}_2\text{O}}$ - выход CO_2 и H_2O при полном горении топлива без учета диссоциации; $\alpha_{\text{Д}}$, $\beta_{\text{Д}}$ - степень диссоциации соответственно CO_2 и H_2O в долях (принимается по данным табл.4.1).

Действительная температура горения топлива $t_{\text{ПГ}}^{\text{Д}}$ определяется при реальных условиях осуществления процесса сжигания топлива в конкретном теплотехнологическом устройстве, т.е. при наличии тепловых потерь и поэтому всегда ниже, чем калориметрическая или теоретическая температура.

4.4. Уравнение полного и неполного горения

Основной качественной характеристикой процесса горения в топках является химическая его полнота при минимальном избытке воздуха, которому соответствует наибольшая температура горения. Поэтому при ведении процесса горения необходимо систематически контролировать состав продуктов горения, определять коэффициент избытка воздуха и химическую неполноту горения. Для этого применяется газовый анализ, выполняемый с помощью газоанализаторов различных систем и основанной на расчетной методике, базирующейся на уравнение полного горения (основное уравнение горения).

При полном сгорании кислород, содержащийся в воздухе, подаваемом в качестве окислителя, расходуется на горение углерода, серы и водорода топлива с образованием углекислоты, сернистого газа, водяного пара, а избыточная часть остается в свободном виде т.е. :

$$V_{O_2}^B = 0,2 IV_B = V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2} \quad (4.46)$$

где V_B , $V_{O_2}^B$ - количество воздуха, подаваемого для сжигания 1 кг топлива и количество кислорода, содержащегося в нем, м³/кг; $V_{O_2}^{CO_2}$, $V_{O_2}^{SO_2}$, $V_{O_2}^{H_2O}$ - соответственно расход кислорода на образование CO₂, SO₂, H₂O при сгорании 1 кг топлива, м³/кг; v_{O_2} - количество свободного кислорода, м³/кг.

После соответствующих преобразований и подставок получаем уравнения полного горения [7]

$$21 = RO_2 + O_2 + \beta RO_2 \quad (4.47)$$

где

$$\beta = 0,79 \frac{V_{O_2}^{H_2O}}{V_{O_2}^{RO_2}} \quad (4.48)$$

или

$$\beta = 2,35 \frac{H^P - 0,126O^P}{C^P + 0,375S_{OP+K}^P} \quad (4.49)$$

Физический смысл коэффициента β заключается в том, что он показывает отношение расхода воздуха на окисление свободного водорода топлива (т.е. водорода топлива, за исключением его части, связанной с кислородом топлива) 0,01 (H^P-0,126O^P) к расходу кислорода на образование трехатомных газов.

По известному процентному содержанию O₂ в продуктах сгорания и коэффициенту β , пользуясь уравнением (4.47), можно определить процентное содержание трехатомных газов:

$$RO_2 = \frac{21 - O_2}{1 + \beta} \quad (4.50)$$

При $O_2=0$, т.е. при $\alpha=1$, содержание RO_2 достигает своей максимальной величины

$$RO_2^{max} = \frac{21}{1 + \beta} \quad (4.51)$$

Если бы горючими составляющими топлива были углерод и сера, а кислород и водород в нем отсутствовали или водорода содержалось столько, что он мог окисляться за счет кислорода топлива, то при полном сгорании топлива с теоретически необходимым количеством воздуха содержание трехатомных газов составлял бы 21%, так как в этом случае по (4.49) $\beta=0$.

В твердых и жидких топливах обычно кислорода содержится меньше, чем требуется для полного окисления водорода, в связи с этим при сжигании часть кислорода воздуха будет израсходована на окисление свободного водорода $0,01(H^P-0,126O^P)$ топлива. Поэтому содержание RO_2 , в сухих газах будет менее 21% и может быть определена по уравнению (4.50).

Некоторые значения β и R_2^{max} для некоторых топлив приведены в табл. 4.2.

Коэффициент избытка воздуха при полном горении по результатам газового анализа можно определять по так называемой азотной формуле:

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \frac{O_2}{N_2}} \quad (4.52)$$

В недостаточно совершенных топочных устройствах или при неналаженном режиме работы топки вследствие местного недостатка воздуха или при неблагоприятных тепловых и аэродинамических условиях часть горючих компонентов топлива не окисляется до конечных продуктов, а образуются продукты неполного сгорания CO , H_2 , CH_4 и др. Наиболее вероятным продуктом неполного горения является окись углерода, образующаяся одновременно с CO_2 и менее активно реагирующая с кислородом по сравнению с водородосодержащими газами. Содержание CO в продуктах сгорания обычно выражается в долях процента, что нахо-

дится в пределах точности газового анализа. Поэтому для определения содержания CO с достаточной точностью можно использовать расчетный метод, в основу которого принимается уравнение неполного горения.

При неполном горении за счет наличия лишь CO уравнение баланса кислорода в процесса горения можно записать

$$0,21V_B = V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{CO} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{CO} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2} \quad (4.53)$$

После соответствующих преобразований и подстановок получаем уравнение неполного горения [7].

$$21 = RO_2 + O_2 + \beta RO_2 + (0,605 + \beta)CO \quad (4.54)$$

где

$$\beta = 0,79 \frac{v_{O_2}^{H_2O}}{v_{RO_2} + v_{CO}} \quad (4.55)$$

Таблица 4.2.

Коэффициент β и величина RO_2^{\max} для некоторых топлив

Топливо	β	RO_2^{\max}	Топливо	β	RO_2^{\max}
Дрова	0,035	20,3	- Спекающиеся	0,115	18,8

Торф	0,073	19,6	- Тощие	0,108	19,0
Сланец каширский	0,21	17,4	- Антрациты	0,044	20,1

окончание табл. 4.2.

Подмосковный уголь	0,088	19,3	Кузнецкие угли:		
Уральские угли:			- Кемеровский	0,119	18,7
- Челябинский	0,09	19,1	- Прокопьевский	0,115	18,9
- Кизеловский	0,145	18,3	- Ленинский	0,143	18,3
- Егоршинский	0,080	19,5	- Араличевский	0,095	19,2
Донецкие угли:			Мазут	0,3	16,1
- Длиннопламенные	0,123	18,7	Метан	0,79	11,7
- Паровичные	0,129	18,6	Саратовский природный газ	0,78	11,8

Уравнение неполного горения (4.53) используется для расчетного определения содержания CO, % в продуктах сгорания

$$CO = \frac{21 - \beta RO_2 - (RO_2 + O_2)}{0,605 + \beta} \quad (4.56)$$

по известному составу сжигаемого топлива, необходимого для определения β , и данным анализа газов на RO_2 и O_2 , который производится сравнительно просто и точно.

При неполном горении, когда наряду с CO_2 в продуктах сгорания присутствуют CO , H_2 и CH_4 за избыточный кислород следует считать его количество без кислорода, необходимого для полного дожигания продуктов неполного горения. В этом случае формула (4.52) принимает вид:

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} O_2 + 0,5(CO + H_2) - 2CH_4} N_2 \quad (4.57)$$

Пренебрегая небольшим содержанием азота в твердых и жидких топливах, процентное содержание азота в формуле (4.57) можно представить

$$N_2 = 100 - (CO_2 + SO_2 + O_2 + CO) \quad (4.58)$$

Глава 5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

5.1. Понятие о горении

Смесь горючих веществ топлива и окислителя при данной температуре и давлении, кроме тепловой внутренней энергии, обладает также и химической энергией, которая может выделяться или поглощаться при протекании химической реакции между веществами.

В результате физических и химических превращений реагирующих веществ протекают побочные явления, связанные с преобразованием химической энергии веществ топлива в другие виды энергии, главным образом, в тепловую и световую энергию.

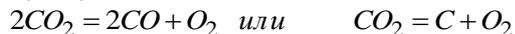
В зависимости от физического состояния топливного вещества и окислителя различают окислительные реакции, протекающие в гомогенных и гетерогенных системах.

Под гомогенной системой понимается система, свойства которой по всей массе одинаковы (например, жидкость, газ или раствор). Гомогенная система характеризуется отсутствием поверхности раздела между реагирующими веществами. Примером реакции в гомогенной системе, является сжигание горючей смеси, состоящей из газообразного топлива и окислителя (воздуха). Под гетерогенной системой понимается система, состоящая из веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Примером реакции в гетерогенной системе является сжигание твердого или жидкого топлива в присутствии окислителя в газообразном состоянии (воздуха).

Химические реакции, протекающие при горении топлива, могут идти с выделением теплоты (экзотермические) или с поглощением теплоты (эндотермические).

Протекание химических реакций связано с образованием новых веществ и сопровождается изменением числа молей вещества.

Если в результате реакции молекула вещества превращается в несколько молекул других веществ, то такие реакции характеризуются первым порядком и называются мономолекулярными. К таким реакциям относятся реакции разложения отдельных веществ на составляющие их вещества. Например, углекислый газ при недостаточном количестве окислителя в зоне высоких температур может отдавать кислород. В этом случае реакция протекает так



Аналогично в качестве примера реакции первого порядка ($n=1$) можно привести реакцию разложения водяных паров $2H_2O = 2H_2 + O_2$.

Процессы горения топлива характеризуются реакциями второго порядка ($n=2$), называемыми бимолекулярными. В этом случае две молекулы реагирующих веществ превращаются в одну или несколько молекул других веществ.

5.2. Тепловые эффекты химических реакций Законы Гесса и Кирхгофа

Тепловой эффект реакции горения топлив может быть объяснен на основе первого закона термодинамики, согласно которого энергетическая сущность химических реакций заключается в том, что убыль внутренней химической энергии реагирующих тел (веществ) в процессе химической реакции ΔU определяет появление теплоты (теплого эффекта) Q и совершение внешней работы L . Таким образом, первый закон термодинамики для процессов с химическими реакциями может быть представлен так:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q + L \quad (5.1)$$

где ΔU - убыль внутренней энергии реагирующих веществ; Q - тепловой эффект химической реакции; L - внешняя работа.

Величина теплового эффекта химической реакции зависит от условий протекания химической реакции, т.е. зависит от параметров состояния (температуры, давления и объема).

Протекание реакций горения при постоянном давлении $P = \text{const}$ вызовет по сравнению с реакциями $V = \text{const}$ уменьшение теплового эффекта, так как убыль внутренней энергии будет определять не только величину теплового эффекта реакции Q_q , но и внешнюю работу L . Очевидно, что

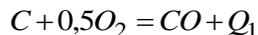
$$Q_V = Q_P + L \quad (5.2)$$

Закон Гесса устанавливает, что величина теплового эффекта химической реакции не зависит от промежуточных ее состояний, а определяется лишь начальными и конечными состояниями исходных и конечных веществ.

Количество теплоты, выделявшееся при какой-либо химической реакции (горении), всегда одно и то же, протекает ли данная химическая реакция сразу или постепенно, с образованием конечных продуктов горения.

Закон Гесса позволяет подучить ряд практических положений, разъясняющих энергетическую сущность химических реакций. Тепловой эффект реакции разложения ($n=1$) равен и противоположен по знаку тепловому эффекту реакций его образования ($n=2$).

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловой эффект реакции, осуществление которой в практических условиях имеет некоторые трудности. К таким реакциям относится реакция неполного окисления, например,

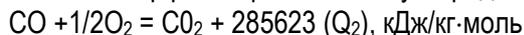


При этом образуется не только CO_2 , но и CO .

Положим, что тепловой эффект горения углерода с образованием CO_2 равен



Тепловой эффект горения окиси углерода CO равен



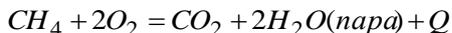
Согласно закону Гесса реакция образования CO является промежуточной реакцией с тепловым эффектом Q_1 , промежуточной реакцией является также реакция горения CO с тепловым эффектом Q_2 . Сумма тепловых эффектов этих промежуточных реакций равна тепловому эффекту горения углерода с образованием CO_2 , т.е.

$$Q = Q_1 + Q_2 = 408841 \text{ кДж/кг-моль.}$$

Следовательно, тепловой эффект образования CO может быть найден по соотношению

$$Q_1 = Q - Q_2 = 408841 - 285623 = 123218 \text{ кДж/кг-моль.}$$

Таким образом, теплота реакции сгорания углерода с образованием окиси углерода при $V = \text{const}$ будет равна 123218 кДж/кг-моль. Закон Гесса широко используется для вычисления тепловых эффектов химических реакций горения углеводородных соединений. Рассмотрим для примера окисление (горение) метана CH_4 . Реакция будет идти по следующей схеме:



Тепловой эффект реакции горения сложного вещества, в данном случае горения метана CH_4 , равен сумме теплоты образования полученных продуктов реакции CO_2 и H_2O , за вычетом теплоты образования исходного окисляемого вещества CH_4 .

Теплота образования метана CH_4 из элементов равна $Q_{\text{CH}_4} = 74897$ кДж/кг·моль.

Теплота образования CO_2 равна $Q_{\text{CO}_2} = 401\,932$ кДж/кг·моль.

Теплота образования H_2O равна $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 242\,038$ кДж/кг·моль.

Тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен $Q = Q_{\text{CO}_2} + 2Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{CH}_4} = 401932 + 2 \cdot 242038 - 74897 = 811111$ кДж/кг·моль.

Закон Кирхгофа устанавливает зависимость величины теплового эффекта от температуры.

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2 \quad (5.3)$$

где $\frac{dQ}{dT}$ - температурный коэффициент теплоты реакции; C_1 - суммарная истинная мольная теплоемкость исходных продуктов, вступающих в реакцию; C_2 - суммарная истинная мольная теплоемкость конечных продуктов реакции.

В зависимости от условий протекания реакции температурный коэффициент теплоты реакции может быть определен для реакции при $P=\text{const}$ или $V=\text{const}$. В этом случае вместо C_1 и C_2 должны быть подставлены суммарные теплоемкости соответственно при постоянном давлении C_p или при постоянном объеме C_v .

Интегрирование выражения (5.3) позволяет получить следующую зависимость теплового эффекта реакции от температуры

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \text{ кДж/кг} \cdot \text{моль}, \quad (5.4)$$

где Q - тепловой эффект реакции при заданной температуре, $T^{\circ}\text{K}$; Q_0 -тепловой эффект реакции при $T=273^{\circ}\text{K}$ или при некоторой начальной температуре; α , β , γ - коэффициенты, определяемые на основании уравнения реакции и уравнений истинных молярных теплоемкостей исходных и конечных продуктов.

Для реакции вида



и уравнения температурной зависимости истинной теплоемкости

$$\mu c = a + bt + dt^2$$

Коэффициенты α , β и γ соответственно равны

$$\alpha = \sum(na_1) - \sum(na_2) = n_A a_A + n_B a_B - n_C a_C - n_D a_D \quad (5.5)$$

$$\beta = \frac{\sum(nb_1) - \sum(nb_2)}{2} = \frac{n_A b_A + n_B b_B - n_C b_C - n_D b_D}{2} \quad (5.6)$$

$$\gamma = \frac{\sum(nd_1) - \sum(nd_2)}{3} = \frac{n_A d_A + n_B d_B - n_C d_C - n_D d_D}{3} \quad (5.7)$$

Величины n_A, n_B, n_C, n_D - числа молей вещества А,В,С и Д, а величины a, b, c и d с соответствующими индексами - коэффициенты уравнения истинной теплоемкости исходных и конечных продуктов реакции.

Изменение теплового эффекта реакции при изменении температуры может быть также определено по таблицам теплоемкостей. В этом случае пользоваться формулой:

$$Q_2 - Q_1 = \sum \left[n_1 (\mu c)_O^{t_2} \right] t_2 - \sum \left[n_2 (\mu c)_O^{t_1} \right] t_1 \quad (5.8)$$

где Q - тепловой эффект реакции при температуре $t_1^{\circ}\text{C}$; Q_2 -тепловой эффект реакции при темпера-

туре t_2 °С; $\sum \left[n_1 (\mu c)_O^{t_2} \right]$ - сумма произведений из числа молей каждого исходного вещества на его среднюю мольную теплоемкость в пределах от 0° до t_2 С; $\sum \left[n_2 (\mu c)_O^{t_2} \right]$ - сумма произведений из числа молей каждого полученного вещества на его среднюю мольную теплоемкость в пределах от 0° до t_1 С.

5.3 Понятие о химической кинетике. Закон действующих масс

Механизм химической реакции таков, что она идет в обоих направлениях и характеризуется скоростью. Так как условия протекания реакций в том или ином направлении различны, то и скорость их протекания различна.

Химическая кинетика рассматривает общие законы и механизмы химических реакций в зависимости от условий их протекания. К таким условиям относится соотношение концентраций реагирующих веществ, температура и давление, при которых протекает химическая реакция, наличие катализаторов и др. Рассмотрим химическую реакцию типа



где a, b, c, d - коэффициенты реакции.

Направление стрелок показывает, что допускается протекание реакций в обоих направлениях.

Вероятность образования новых веществ или восстановления исходных (протекание реакций в обоих направлениях) зависит от количества участвующих в реакции веществ, выражаемых концентрацией этих веществ. Концентрация веществ определяется числом молей в единице объема

$$C = \frac{n}{V}$$

где C - концентрация вещества;

n - число молей этого вещества;

V - объем, м^3 .

В начале химической реакции концентрация исходных веществ А и В сравнительно велика, следовательно, преимущественное направление реакции будет определяться образованием новых веществ С и Д и характеризоваться высокой скоростью реакции в прямом направлении W_1 , которая будет значительно больше скорости реакции в обратном направлении W_2 .

По мере уменьшения концентрации исходных веществ (точно также, как по мере уменьшения разности температур, между телами уменьшается количество переданного тепла) будет уменьшаться скорость реакции в прямом направлении. В этом случае возрастает концентрация новых веществ С и Д и соответственно увеличивается скорость протекания реакции в обратном направлении - W_2 .

Когда скорость реакции в прямом и обратном направлениях сравняется $W_1 = W_2$, наступит химическое равновесное состояние, имеющее динамический характер, т.е. процесс взаимодействия веществ не прекращается и протекает одинаково интенсивно в обоих направлениях.

Добавляя к данной смеси исходные или новые вещества, т.е. увеличивая концентрацию исходных или новых веществ, можно смесь вывести из равновесного состояния и направить реакцию, как в прямом, так и в обратном направлении. Таким образом, химическая неравномерность определяется неравновесными концентрациями взаимодействующих веществ.

Реакции, протекающие по формуле (5.9), называются химически обратимыми. Горение топлив, как правило, характеризуется протеканием химически необратимых реакций. В этом случае скорость реакции в прямом направлении несоизмеримо больше, чем скорость в обратном направлении. Взятые исходные вещества расходятся до конца с образованием нового вещества. Реакция в обратном направлении идет весьма ограниченной скоростью и поэтому образующихся от этого первоначальных веществ так мало, что с ними можно не считаться.

Закон действующих масс устанавливает зависимость скорости химической реакции от concentra-

ции взаимодействующих веществ. Под скоростью химической реакции подразумевается количество вещества в молях, прореагировавшее в единице объема за единицу времени. Следовательно, скорость химической реакции W характеризуется изменением концентрации вещества за единицу времени, в течение которого это изменение происходит

$$W = \frac{d_c}{d\tau}, \quad (5.11)$$

где W - мгновенная скорость химической реакции; dC - изменение концентрации реагирующих веществ; $d\tau$ - изменение времени. По закону действующих масс скорости химических реакций пропорциональны концентрации реагирующих веществ.

В соответствии с законом действующих масс для реакций вида (5.9) скорости реакции в прямом направлении W_1 и обратном направлении W_2 можно представить в виде

$$W_1 = k_1 C_A^a C_B^b; \quad (5.12)$$

$$W_2 = k_2 C_C^c C_D^d; \quad (5.13)$$

где $C_A^a, C_B^b, C_C^c, C_D^d$ - соответственно концентрации веществ A, B, C и D ;

k_1, k_2 - коэффициенты пропорциональности, называемые коэффициентами скорости химической реакции.

5.4. Константы равновесия. Закон Аррениуса

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, а обратной реакции увеличивается. В результате этих противоположных процессов для обратимых химических реакций наступает динамическое химическое равновесие, которое характеризуется константой равновесия.

Приравнивая (5.12) и (5.13), можно получить уравнение константы равновесия, выраженное через концентрации реагирующих веществ:

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (5.14)$$

Величина константы равновесия $k_c = \frac{k_1}{k_2}$ зависит от температуры и типа химической реакции. С помощью этой величины определяется состав продуктов сгорания.

При расчете состава продуктов сгорания удобно пользоваться не величинами концентрации C_i , а парциальными давлениями P_i . Так как

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad (5.15)$$

где V - газовая постоянная.

Формулу (5.14) можно представить в виде

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{[(a+b)-(c+d)]} \quad (5.16)$$

Разность $[(a+b)-(c+d)]$ определяет изменение числа молей реагирующих веществ и обозначается Δv .

Константу равновесия, выраженную через парциальные давления, обычно обозначают k_P

$$k_P = \frac{k_1}{k_2} (RT)^{-\Delta v} \quad (5.17)$$

С увеличением температуры константы равновесия возрастают. Это связано с тем, что с увеличением температуры реакции увеличивается значение коэффициентов скоростей реакций.

По Ванг-Гоффу зависимость теплового эффекта реакций и константы равновесия от температуры может быть выражена в виде табл. 5.1.

$$\frac{d}{dT} \ln k = -\frac{Q}{RT^2}$$

Интегрированное выражение позволяет получить зависимость изменения константы равновесия от температуры в виде

$$2,311 \lg \frac{k_{c_2}}{k_{c_1}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (5.19)$$

где R - универсальная газовая постоянная, равная 848 кг/моль⁰С или 8300 Дж/моль⁰С.

В табл. 5.1 приведены значения констант равновесия некоторых реакций горения.

Таблица 5.1.

Температура, °t	Значение k_p для некоторых реакций горения			
	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$OH + \frac{1}{2} H_2 = H_2O$
300	$0,1825 \cdot 10^{-14}$	$0,1637 \cdot 10^{-39}$	$0,1115 \cdot 10^{-4}$	$0,5140 \cdot 10^{-46}$
500	$0,9886 \cdot 10^{-25}$	$0,1302 \cdot 10^{-22}$	$0,7593 \cdot 10^{-2}$	$0,3518 \cdot 10^{-20}$

1000	$0,6331 \cdot 10^{-10}$	$0,8728 \cdot 10^{-10}$	0,7524	$0,3604 \cdot 10^{-11}$
1500	$0,5087 \cdot 10^{-5}$	$0,1885 \cdot 10^{-5}$	2.6990	$0,4016 \cdot 10^{-6}$
2000	$0,1371 \cdot 10^{-2}$	$0,2892 \cdot 10^{-3}$	4,7410	$0,1378 \cdot 10^{-3}$
2500	$0,3810 \cdot 10^{-1}$	$0,6037 \cdot 10^{-2}$	6,3110	$0,4625 \cdot 10^{-2}$
3000	0,3417	$0,4628 \cdot 10^{-1}$	7,3820	$0,4841 \cdot 10^{-1}$

Уравнение (5.19) позволяет находить значение констант равновесия k_{c2} при любой температуре T_2 , если известен тепловой эффект реакции и константа k_{c1} , при какой-либо температуре T_1 . Уравнение является приближенным вследствие того, что в нем не учитывается изменение теплового эффекта Q от температуры. Точность его тем больше, чем больше разность температур T_2 и T_1 . Зависимость (5.19) широко используется при технических расчетах. Можно пользоваться этой зависимостью и для определения теплового эффекта реакции.

Закон Аррениуса устанавливает зависимость скорости химической реакции от температуры.

Многочисленные опыты показали, что коэффициенты скорости реакции, k_1 и k_2 от температуры сильно изменяются. Для объяснения этого Аррениус предложил теорию активных соударений молекул, энергия которых не ниже некоторого предельного значения E [кДж/кг·моль], называемой энергией активации (теплота активации). Под энергией активации E понимается наименьшая избыточная энергия по сравнению со средним значением кинетической энергии, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы для того, чтобы наступило химическое взаимодействие между ними.

Следовательно, для протекания химического взаимодействия молекулы реагирующих веществ должны переходить из неактивного состояния с повышенной энергией. Активация молекул осуществляется пу-

тем передачи энергии молекуле при соударении с другой молекулой, при взаимодействии с фотонами, электронами, ионами и другими частицами.

Определение количества активных соударений молекул, приводящих к химическому взаимодействию (обладающих необходимой энергией активации E), можно оценить значением константы скорости химической реакции k , которая связана с температурой следующей зависимостью, называемой законом Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (5.20)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель, согласно статистической физике выражающий полное число соударений молекул при максимально возможной скорости химической реакции; E - энергия активации, кДж/кг-моль; T - абсолютная температура, °К. Величина $e^{-E/RT}$ характеризует часть общего числа молекул, способных к реакции, и определяет значение коэффициента скорости реакции.

Используя (5.20), можно соотношения (5.12) и (5.13) представить в виде

$$W_1 = k_{01} e^{-E_1/RT} C_A^a C_B^b \quad (5.21)$$

$$W_2 = k_{02} e^{-E_2/RT} C_C^c C_D^d \quad (5.22)$$

Зависимость скорости химической реакции от давления является неоднозначной. Для некоторых реакций с увеличением давления возрастает скорость химических реакций. К таким реакциям относятся реакции горения органических веществ топлива. При некоторых значениях давления реакция либо совсем не протекает, либо протекает чрезвычайно медленно. При достижении определенного значения давления горение сильно ускоряется и может характеризоваться возникновением взрывных волн давления (детонацией).

Зависимость скорости химической реакции от давления можно представить в виде зависимости

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1^{n-1}}{P_2^{n-2}} \quad (5.23)$$

где W_1 - скорость химической реакции при давлении P_1 ; W_2 - скорость химической реакции при давлении P_2 ; n - порядок реакции. Как известно, скорость реакции первого порядка не зависит от давления. Скорость реакции второго порядка зависит от давления и для реакций второго порядка пропорциональна давлению, для реакции больших порядков - пропорциональна квадрату давления и т.д.

Так как горение органических веществ топлив относится к реакциям второго порядка, то с увеличением давления скорость их горения возрастает.

Углерод	Водород	Кислород	Азот	Сера		БАЛЛАСТ		
						Зола	ВЛАГА	
							Аналитическая	Внешняя
С	Н	О	Н	S_{op}	$S_{\bar{a}}$	А	W^a	W^{BH}

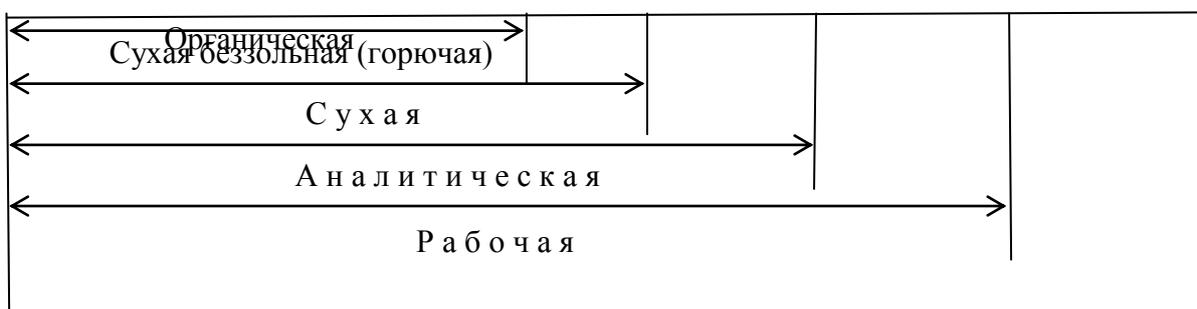


Рис. 3.1. Расчетные массы топлива и их состав.

Примеси и влажность могут изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от условий его добычи, транспортировки и хранения и т.п.. В связи с этим для удобства сравнительной оценки теплотехнических характеристик различных сортов твердого топлива введены условные понятия аналитической, сухой, сухой беззольной (горючей) и органической масс топлива (рис.3.1) жидкое топливо характеризуется составом рабочей и сухой массы.

Для приготовления пробы топлива для лабораторных анализов, навеска топлива высушивается в лаборатории в естественных условиях до постоянной массы при комнатной температуре и влажности воздуха. Элементарный состав аналитически сухой массы топлива записывается в виде

$$C^A + H^A + O^A + N^A + S_{op+\kappa}^A + A^A + W^A = 100\% \quad (3.2)$$

Сухая масса топлива получается после удаления из него влаги путем искусственного высушивания топлива при $\geq 105^\circ\text{C}$

$$C^C + H^C + O^C + N^C + S_{op+\kappa}^C + A^C = 100\% \quad (3.3)$$

Безводное и беззольное топливо характеризуется элементарным химическим составом сухой беззольной (горючей) массы.

$$C^d + H^d + O^d + N^d + S_{op+\kappa}^d = 100\% \quad (3.4)$$

Понятие горючей массы топлива является условным, так как в нее входят азот и кислород, которые находятся в связанном состоянии с горючими элементами топлива. Исключение из элементарного состава горючей массы топлива колчеданной серы позволяет получить состав органической массы топлива

$$C^O + H^O + O^O + N^O + S_{OP}^O = 100\% \quad (3.5)$$

Путем несложных расчетов можно произвести пересчет элементарного состава топлива с одной массы на другую, имея в виду, что они связаны простыми пропорциональными соотношениями. Так, например,

$$C^C = C^P \frac{100}{100 - W^P}, \quad \% \quad H^C = H^P \frac{100}{100 - W^P}, \quad \% \quad (3.6)$$

Если известен состав рабочей массы конкретного топлива при A_1^P

W_1^P а у потребителя это же топливо имеет изменившиеся зольность и влажность (A_2^P и W_2^P), то пересчет состава топлива производится по формулам

$$C^C = C^P \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100 - A_1^P - W_1^P}, \quad H^C = H^P \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100 - A_1^P - W_1^P}$$

Правильность пересчета проверяется выполнением равенства

$$C_2^P + H_2^P + O_2^P + N_2^P + S_{(OP+K)}^P + A_2^P + W_2^P = 100\% \quad (3.7)$$

Для смеси двух твердых, жидких или твердого и жидкого топлив, заданной массовыми долями m_1 и $m_2=1-m_1$ элементарный состав ее рабочей (или любой другой) массы определится по формуле смешения. Например,

$$C_{CM}^P = C_1^P m_1 + C_1^P (1 - m_1), \quad H_{CM}^P = H_1^P m_1 + H_2^P (1 - m_1)$$

где $C_1^P, C_2^P, C_{CM}^P, H_1^P, H_2^P, H_{CM}^P$ - соответственно содержание углерода, водорода и других элементов в первом, втором топливе и смеси, %.

Качество твердого или жидкого топлива как источника тепловой энергии в значительной мере определяется его элементарным составом. Основным горючим элементом этих топлив является углерод. При полном сгорании углерода выделяется 34,4 МДж/кг теплоты, что с учетом его значительного содержания в смеси топлива (от 50% в древесине до 95% в антраците) обеспечивает преимущественную долю общего тепловыделения топлива.

Вторым по значению горючим компонентом топлива является водород, при сгорании которого выделяется 119 МДж/кг. Содержание водорода в горючей массе твердых и жидких топлив изменяется от 2 (антрацит) до 10,5 % (мазут).

Кислород и азот являются нежелательными составляющими горючей массы топлива, так как их наличие снижает в топливе содержание основных горючих элементов - углерода и водорода. Наличие кислорода в органической массе топлива свидетельствует о частичном содержании углерода и водорода в окисленном состоянии, а это снижает теплотворную способность топлива. Содержание кислорода в топливе уменьшается по мере увеличения геологического возраста топлива. Азот горючей массы при сгорании топлива переходит в продукты сгорания в газообразном

состоянии. Кислород и азот иногда называют внутренним или органическим балластом топлива.

Входящая в состав твердых и жидких топлив так называемая горючая сера (органическая и колчеданная) окисляется при горении топлива с образованием сернистого газа SO_2 . При этом выделяется 9,3 МДж/кг теплоты, что существенно меньше, чем при сгорании водорода или углерода. Частично сера сгорает с образованием серного ангидрида SO_3 , однако это в технических расчетах не учитывается. Наличие серы в топливе снижает содержание углерода и водорода в горючей массе, а значит уменьшает и теплоту сгорания топлива. Кроме того, образующиеся окислы серы способствуют коррозии металлических элементов топливоиспользующих установок, отрицательно влияют на окружающую среду. Содержание серы в твердых и жидких топливах изменяется от 0,5% до 7% (в горючих сланцах до 15%).

Зола и влага являются нежелательными компонентами состава топлива, его внешним балластом. Повышение содержания золы и влаги в рабочей массе топлива приводит к соответствующему уменьшению его горючей части, а значит к снижению тепловыделения единицы массы топлива. При сжигании влажных топлив затрачивается определенное количество теплоты на нагрев и испарение влаги и перегрев водяных паров, что дополнительно уменьшает количество выделившейся теплоты и соответственно температуры горения.

Таблица 3.1

Множители для пересчета состава топлива с одной массы на другую

Исходная масса топлива	Определяемая масса топлива				
	Рабочая	Аналитическая	Сухая	Сухая беззольная (горючая)	Органическая
Рабочая	1	$\frac{100 - W^A}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - (A^P - W^P)}$	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^P + A^P + W^P)}$
Аналитическая	$\frac{100 - W^P}{100 - W^A}$	1	$\frac{100}{100 - W^A}$	$\frac{100}{100 - (A^A - W^A)}$	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^A + A^A + W^A)}$
Сухая	$\frac{100 - W^P}{100}$	$\frac{100 - W^A}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^C}$	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^C + A^C)}$
Сухая беззольная (горючая)	$\frac{100 - (A^P + W^P)}{100}$	$\frac{100 - (A^A + W^A)}{100}$	$\frac{100 - A^C}{100}$	1	$\frac{100}{100 - (S_{OP+K}^G)}$
Органическая	$\frac{100(S_{OP+K}^P + A^P + W^P)}{100}$	$\frac{100 - (S_{OP+K}^A + A^A + W^A)}{100}$	$\frac{100 - (S_{OP+K}^C + A^C)}{100}$	$\frac{100 - S_{OP+K}^G}{100}$	1

Газовое топливо (природное или искусственное) представляет собой физическую смесь горючих и негорючих индивидуальных газов и водяных паров. К индивидуальным горючим газам относятся: окись углерода CO , водород H_2 , метан CH_4 , сероводород H_2S , разнообразные предельные и непредельные углеводороды C_mH_n . К негорючим газам относятся: двуокись углерода CO_2 , сернистый газ SO_2 , азот N_2 , кислород O_2 .

Состав газового топлива определяется процентным содержанием соответствующих газов и для сухого топлива в общем случае представляется в виде

$$CO + H_2 + CH_4 + \sum C_mH_n + H_2S + CO_2 + N_2 + O_2 = 100\% \quad (3.8)$$

Влагосодержание газового топлива d_T , г/м³ определяется количеством водяных паров, приходящихся на 1 м³ сухого газового топлива, приведенного к нормальным условиям - температуре 273 ° К (0°C) и давлению 0,1013 МПа (760 мм.рт.ст.).

При наличии в газовом топливе других примесей (угольной и минеральной пыли, паров смолы и т.п.) их содержание выражается аналогично содержанию водяных паров.

Иногда в топливоиспользующих установках сжигается смесь газовых топлив (коксового и доменного газов, природного и коксового и т.д.).

Состав смеси двух газовых топлив, заданный объемными долями n и $n_2=1-n_1$, определяется по формулам смешения аналогично как для твердого топлива. Например,

$$CH_{4CM} = n_1CH_4' + (1-n_1)CH_4''$$

$$H_{2CM} = n_1CH_2' + (1-n_1)H_2''$$

где - CH_4' , CH_4'' , $\text{CH}_{4\text{СМ}}$, $\text{H}_{2\text{СМ}}$, CH_2' , H_2'' концентрации метана, водорода соответственно в первом, втором газовом топливе и в смеси, %.

3.2 Зола и влага топлива

Зола представляет собой минеральный остаток, получаемый при полном сгорании топлива. Основной образования золы является наличие минеральных примесей. Различают первичную, вторичную и третичную золу. Первичная зола образуется из минеральных примесей, входящих в состав веществ топливообразователей; вторичная зола из минеральных примесей, попадающих в топливо в процессе топливообразования, и третичная - в момент добычи. К таким примесям относятся сульфаты, карбонаты, силикаты, фосфаты, хлориды, пириты и другие соединения. В состав золы входят такие окислы Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 , FeO и др.

Содержание минеральных примесей в твердых топливах изменяется в широких пределах: в древесном топливе 1-2%, в горючих сланцах до 70%, в угле 10-40%, в жидком топливе до 1%.

Зольность топлива определяется в лабораторных условиях сжиганием предварительно высушенной пробы и последующим прокаливанием полученного остатка в платиновом тигле до постоянной массы при 500°C (для мазутов) или 850°C (для твердого топлива). Взвешивание негорючего остатка позволяет определить содержание золы в исходном топливе.

В процессе горения топлива минеральные примеси могут из твердого состояния переходить в жидкое, образуя раствор минералов, называемый шлаком. Важной характеристикой золы является ее плавкость. В лабораторных условиях плавкость золы определяют нагреванием ее электрической печи в полувосстановительной газовой среде (CO -60%, CO -40%) в пирамидки стандартных размеров, сформированной из мелкоизмельченной пробы испытуемой золы. Температура, при которой пирамидки начинают сгибаться или вершина ее закругляется, носит название температуры начала деформации золы t_1 . Температура, при которой вершина пирамидки наклоняется до ее основания, называется температурой

началом размягчения золы t_2 . Температура начала жидкоплавкого состояния t соответствует температуре, при которой золовая пирамидка растекается по подставке.

По характеристике плавкости золы твердые топлива разделяются на следующие группы: с легкоплавкой золой ($t_3 \leq 1350^\circ\text{C}$), с золой средней плавкости ($t_3 = 1350-1450^\circ\text{C}$), с тугоплавкой золой ($t_3 \geq 1450^\circ\text{C}$).

Повышенное содержание золы в топливе снижает технико-экономические показатели топливоиспользующих установок за счет увеличения затрат на шлако- и золоудаление и газоочистку, а также за счет увеличения потерь тепла со шлаком и золой. Влагу твердого топлива принято разделять на внешнюю и внутреннюю.

К внешней влаге относят поверхностные и грунтовые воды, влагу атмосферного воздуха, которые при транспортировке и хранении топлива увлажняют его поверхность, проникают в капилляры и поры, особенно сильно развитые у торфа и бурых углей. С уменьшением размера кусков удельная поверхность топлива резко возрастает, что приводит к увеличению содержания внешней влаги. Внешняя влага может быть удалена подсушкой топлива.

К внутренней влаге относят коллоидную и гидратную (кристаллогидратную) влагу. Коллоидная влага равномерно распределена по всей массе топлива, а ее количество зависит от химической природы и состава топлива. По мере увеличения геологического возраста топлива количество коллоидной влаги в ней существенно сокращается. Гидратная влага входит в структуру химических соединений минеральной части топлива (главным образом сульфата кальция). Количество гидратной влаги в топливе относительно невелико, но ее удаление требует нагревания топлива до высоких температур.

При хранении на воздухе переувлажненное топливо теряет, а подсушенное топливо приобретает влагу до тех пор, пока давление насыщенного водяного пара над поверхностью топлива не сравняется с парциальным давлением паров во влажном воздухе. Топливо с установившейся в естественных условиях влажностью называется воздушно-сухим. Повышение влажности приводит к снижению теплоты сгорания топлива, увеличению объема продукта сгорания и, как условие этого, уменьшению тем-

пературы горения. В результате снижается и производительность топливоиспользующих установок и увеличиваются удельные (на единицу продукции) расходы топлива. Повышенная влажность ухудшает сыпучесть топлива, а в зимнее время приводит к его смерзаемости, что резко затрудняет условия транспорта и использования топлива.

3.3. Теплота сгорания топлива

Теплота сгорания представляет собой количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании массовой (для газовых топлив объемной) единицы количества топлива, МДж/кг или МДж/м³. При сжигании топлива теплота выделяется в результате экзотермических реакций окисления горючих компонентов горючей массы твердого и жидкого топлива (углерода, водорода и серы) или в результате окисления горючих газов, входящих в состав газового топлива (окиси углерода, водорода, метана и других углеводородных газов, сероводорода).

Теплота сгорания может относиться к рабочей, аналитической, сухой, горючей или органической массе топлива и обозначается соответственно Q^P , Q^A , Q^C , $Q^Г$ и Q^O . В технических расчетах используется значение теплоты сгорания, отнесенное к рабочей массе топлива.

В твердых и жидких топливах горючие элементы являются составной частью весьма сложных и различных по своему химическому строению соединений, учесть все разнообразие которых не представляется возможным. Поэтому точное расчетное определение теплоты сгорания этих топлив невозможно. Теплоту сгорания этих топлив определяют экспериментально калориметрическим методом, сущность которого состоит в сжигании навески топлива в атмосфере кислорода в специальном сосуде (калориметрической бомбе) и определении с помощью водяного калориметра количества выделившейся при этом теплоты. По результатам измерений рассчитывается теплота сгорания топлива, которая называется теплотой сгорания по калориметрической бомбе Q_B .

Количество теплоты, выделившееся при полном сгорании топлива, зависит от того, в каком агрегатном состоянии находится в продуктах сгорания влага (как выделившаяся из топлива, так и образовавшаяся в результате сгорания водорода) - в парообразном или жидком. Если в продуктах сгорания все водяные пары конденсируются и образуют жидкую фазу (температура газов ниже температуры точки росы водяного пара), то теплота сгорания называется высшей Q_B . Если же конденсация водяного пара не происходит, то теплоту сгорания называют низшей Q_H . Разница между низшей и высшей теплотой сгорания равна теплоте конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания топлива.

Аналитически связь между значениями высшей и низшей теплотой сгорания определяется выражением.

$$Q_B = Q_H + r_{п} \cdot G_{H_2O} \quad (3.9)$$

где G - масса влаги, содержащейся в продукте сгорания одного килограмма топлива, кг; r - теплота парообразования (конденсации) водяного пара принимается равной 2,51 МДж/кг.

Величина G_{H_2O} при сжигании твердого или жидкого топлива, кг/кг

$$G_{H_2O} = 0,01 (9H^P + W^P) \quad (3.10)$$

а при сжигании газового топлива, кг/м³,

$$G_{H_2O} = 0,00804 (H_2 + 2CH_4 + n/2 \sum C_m H_n + H_2S) \quad (3.11)$$

где H^P и W^P - содержание водорода и влаги в рабочей массе топлива, %;

H_2 , CH_4 , $C_m H_n$, H_2S - концентрация соответствующих газов в газовом топливе, %.

Экспериментальное значение теплоты сгорания по бомбе Q_B хотя и определяется в условиях конденсации водяных паров, находящихся в продуктах сгорания, не совпадает с величиной Q_B , так как при сгорании топлива в калориметрической бомбе в кислородной среде дополнительно протекают экзотер-

мические реакции образования серной и азотной кислот, отсутствующие при реальных условиях горения топлива. Поэтому Q_B - оказывается больше чем $Q_{B,д}$ для одного и того же топлива, на величину теплоты образования указанных кислот.

Соотношение между значениями $Q_{B,д}$ и Q_B выражается формулой

$$Q_{B,д} = Q_B - 9,42 \cdot 10^{-2} \cdot S_{OP+K}^P - k \cdot Q_B \quad (3.12)$$

где $9,42 \cdot 10^{-2} \cdot S_{OP+K}^P$ - теплота образования серной кислоты, МДж/кг; $k \cdot Q_B$ - теплота образования азотной кислоты, МДж/кг; коэффициент k - принимается равным 0,001 для тощих каменных углей, антрацитов и жидких топлив и 0.0015 для всех остальных углей, горючих сланцев и торфа.

При подсчете $Q_{B,д}$ для горючих сланцев дополнительно учитывается, что часть теплоты сгорания расходуется на разложение карбонатов минеральной части этого топлива.

Формула для расчета горючих сланцев (и других топлив с содержанием карбонатов более 2%), МДж/кг,

$$Q_{B,д}^P = Q_B - (9,42 \cdot 10^{-3} \cdot S_{OP+K}^P + k \cdot Q_B) - 40,6 \cdot 10^{-3} (CO_2)_K \quad (3.13)$$

где $40,6 \cdot 10^{-3} (CO_2)_K$ - теплота разложения карбонатов, МДж/кг;

$(CO_2)_K$ - содержание CO_2 карбонатов в топливе, % .

В реальных условиях топливоиспользующих установок продукты сгорания топлив в подавляющем большинстве случаев покидают установки при температуре существенно более высокой, чем температура точки росы, содержащихся в них водяных паров. При этом теплота конденсации водяных паров полезно не используется и в тепловых расчетах не должна учитываться. В связи с этим в технических расчетах используется величина $Q_{B,д}$.

Для конкретного топлива связь между значением Q_H^P и значениями низших теплот сгорания его сухой Q_H^C - и горючей $Q_{ГН}$ масс выражается формулами, МДж/кг,

$$\begin{aligned} Q_H^P &= Q_H^C \frac{100 - W^P}{100} - 0,0125 W^P \\ Q_H^C &= Q_H^\partial \frac{100 - A^P - W^P}{100} - 0,0125 W^P \end{aligned} \quad (3.14)$$

При изменившемся содержании золы и влаги в рабочей массе конкретного топлива новое значение теплоты сгорания, МДж/кг, определяется по формуле

$$Q_{H2}^P = \left(Q_{H1}^P + 0,01251W_1^P \right) \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100 - A_1^P - W_1^P} - 0,01251W_2^P \quad (3.15)$$

где Q^P - теплота сгорания рабочей массы топлива при A^P , W^P , МДж/кг; W_2^P -соответственно новые значения зольности и влажности топлива, %.

Выражение (3.15) получено из следующих соображений. Для одного и того же топлива с различным содержанием балласта справедливы соотношения:

$$Q_{H1}^P = Q_H^{\Gamma} \frac{100 - A_1^P - W^P}{100} - 0,01251 W_1^P$$

$$Q_{H2}^C = Q_H^{\Gamma} \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100} - 0,01251 W_2^P$$

или

$$Q_{H1}^P + 0,01251 W_1^P = Q_H^{\Gamma} \frac{100 - A_1^P - W^P}{100}$$

$$Q_{H2}^C + 0,01251 W_2^P = Q_H^{\Gamma} \frac{100 - A_2^P - W_2^P}{100}$$

Если взять отношение левых и правых частей этих выражений и учесть, что Q_H^{Γ} для обоих топлив есть величина постоянная, то легко получается выражение (3.13).

При отсутствии экспериментальных данных по теплоте сгорания какого-либо твердого или жидкого топлива для приближенных расчетов этой величины может быть использована эмпирическая формула Менделеева, МДж/кг,

$$Q_H^P = 0,33C^P - 1,03H^P - 0,109(O^P - S_{OP+K}^P) - 0,0125 W^P \quad (3.16)$$

Низшая теплота сгорания сухого газового топлива определяется аналитически, как сумма теплоты сгорания входящих в него индивидуальных горючих газов с учетом концентрации, МДж/м³,

$$Q_H^C = 0,01(Q_{CH_4} \cdot CH_4 + Q_{CO} \cdot CO + Q_{H_2} \cdot H_2 + \sum Q_{C_m H_n} \cdot C_m H_n + Q_{H_2 S} \cdot H_2 S) \quad (3.17)$$

где Q_{CH_4} , Q_{H_2} , Q_{CO} , $Q_{C_m H_n}$, $Q_{H_2 S}$ - низшие теплоты сгорания соответствующих газов, МДж/м³; CH_4 , CO ,

OH , C_mH_n , H_2S - содержание соответствующих газов в сухом газовом топливе, % Аналогичную структуру имеет формула для вычисления $Q_{H_2O}^P$.

Теплота сгорания смеси двух твердых, жидких или условной смеси твердого (жидкого) топлив определяется суммированием их теплоты сгорания с учетом массовых долей этих топлив в смеси, МДж/кг,

$$Q_{HCM}^P = m_1 Q_{H1}^P + (1 - m_2) Q_{H2}^P \quad (3.18)$$

где m_1 - массовая доля первого топлива в смеси; Q_{H1}^P и Q_{H2}^P - теплоты сгорания первого и второго топлив, МДж/кг.

Если смесь топлив задана в долях по тепловыделению каждого из них q_1 и $q_2=1-q_1$ (доля первого и второго топлива в суммарном тепловыделении смеси этих топлив), то для перехода к массовым долям используется зависимость

$$m_1 = \frac{q_1 Q_{H2}^P}{q_1 Q_{H2}^P + (1 - q_1) Q_{H1}^P} \quad (3.19)$$

Выражение (3.19) получено из следующих соображений. Доля первого топлива в суммарном тепловыделении смеси описывается выражением:

$$q_1 = \frac{m_1 Q_{H1}^P}{Q_{HCM}^P}$$

где Q_{HCM}^P - теплота сгорания смеси, МДж/кг. С учетом формулы (3.18)

$$q_1 = \frac{m_1 Q_{H1}^P}{m_1 Q_{H1}^P + (1 - m_1) Q_{H2}^P}$$

Решив полученное выражение относительно m_1 , получим зависимость (3.19).

Аналогичные формулы устанавливают связь между объемными долями двух газовых топлив, если задана доля участия в общем тепловыделении одного из них. При совместном сжигании твердого (жидкого) топлива с газовым расчеты горения проводятся на 1 кг твердого (жидкого) топлива с учетом удельного количества газового топлива в смеси, м³/кг. При этом рассчитывается условная теплота сгорания смеси, МДж/кг.

$$Q_{НСМ}^P = Q_H^P + xQ_H^C \quad (3.20)$$

где Q_H^P и Q_H^C - теплота сгорания соответственно твердого (жидкого), МДж/кг, и газового МДж/м³, топлив; x - количество газового топлива, приходящееся на 1 кг твердого(жидкого) топлива, м³.

Теплота сгорания различных топлив колеблется в очень широких пределах. Для сравнения топлив и подсчетов потребности в топливе используется понятие условного топлива. Условному топливу присвоена теплота сгорания $Q_{усл}=29,33$ МДж/кг. Пересчет расхода реального топлива в условное производится по формуле

$$B_{y.,o} = \frac{BQ_H^P}{Q_{y.,o}} \quad (3.21)$$

где B - расход реального топлива с теплотой сгорания Q_H^P .

Отношение $Q_H^P/Q_{усл}$ называют тепловым эквивалентом топлива \mathcal{E} , т.е. $B_{усл}=B \cdot \mathcal{E}$.

Учитывая большое влияние влажности и зольности на теплоту сгорания топлива, для сравнительной оценки различных видов органического топлива используются также приведенные характеристики влажности W^{II} и зольности A_1^{II} , определяемые по формуле

$$W^{II} = W / Q_H^P; A_1^{II} = A^P / Q_H^P, (\% \cdot \text{кг}) / \text{МДж} \quad (3.22)$$

Приведенные характеристики A_1^{II} и W^{II} позволяют сравнивать различные топлива в сопоставимых единицах. При $W^{II} < 0,7$ (%·кг)/МДж топлива называют маловлажными, при $0,7 < W^{II} < 1,89$ - средней влажности, а при $W^{II} > 1,89$ - высоковлажными. Топлива с $A_1^{II} \leq 1,0$ считаются малозольными (антрациты и большая часть каменных

углей). Бурые угли имеют $A^{II}=1,9-2,4$, а горючие сланцы - $A^{II}=5-10$ (%·кг)/МДж.

Высокие значения W^{II} и A^{II} свидетельствуют о сильном балластировании топлива негорючими составляющими, а значит о его пониженной энергетической ценности. Такие топлива экономически не целесообразно транспортировать на значительные расстояния. Они должны использоваться вблизи места добычи или получения, и поэтому часто называются местными топливами.

Для обозначения характеристик твердого топлива могут применяться символы и индексы, отличные от вышеиспользуемых. Так, в соответствии со стандартом бывшего СЭВ 750-77 обозначения некоторых показателей имеют следующий вид:

Высшая теплота сгорания для состояний топлива:

рабочего	Q^r_s	
аналитического	Q^a_s	
сухого	Q^a_s	
сухого без зольного (на горючую массу)		Q^{daf}_s
органическую	Q^o_s	
низшая теплота сгорания для состояния		топлива:
рабочего		Q^r_i
сухого		Q^d_i
сухого беззольного		Q^{daf}_i

3.4 . Летучие вещества и кокс твердого топлива

Все твердые топлива при нагревании без доступа кислорода подвергаются термическому распаду с выделением горючих газов - окиси углерода CO , водорода - H_2 , различных углеводородов - C_mH_n и негорючих газов - азота N_2 , кислорода - O_2 , углекислого газа- CO_2 , водяных паров. Выделение этих газов называется выходом летучих веществ. Твердый остаток, образующийся после выделения летучих веществ, называется коксом. В состав кокса входят углерод и прокаленные минеральные примеси (зола). Выход летучих обычно относят на горючую массу топлива и обозначают V^f . Выход летучих веществ и свойства коксового остатка являются важными теплотехническими характеристиками топлива, определяющими условия организации его сжигания и термохимической переработки.

Летучие вещества играют существенную роль при воспламенении и на начальных стадиях горения, в значительной мере определяют реакционную способность твердых топлив и их способность к воспламенению и активному горению.

По мере увеличения геологического возраста природных твердых топлив выход летучих снижается, но относительное содержание горючих газов в их составе возрастает, что ведет к увеличению теплоты сгорания летучих веществ. Одновременно повышается температура начала выхода летучих.

Средние показатели по выходу летучих и примерные температуры начала их выделения для некоторых видов топлива приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Характеристики выхода летучих

Топливо	Выход летучих V^f , %	Температура начала выхода летучих, $^{\circ}\text{K}$
Горючие сланцы	80-90	500

Торф	65-75	370
------	-------	-----

окончание табл.3.2

Бурые угли	30-60	420-440
Каменные угли:		
- жирные	30-50	420-440
- тощие	11-13	670
Антрациты	2-9	670

Характер твердого горючего остатка играет решающую роль при определении рационального пути использования топлива. Угли со сплавленным коксовым остатком являются ценным технологическим топливом и используются в первую очередь для производства металлургического кокса.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ПОЛНОГО ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

4.1 Теоретический расход окислителя и выход продуктов сгорания

В основе процесса горения топлива лежат химические реакции окисления горючих компонентов топлива: углерода, водорода, серы. Горение считается полностью законченным (полным), если в результате реакции окисления образуются продукты сгорания, состоящие из конечных окислов указанных элементов (CO_2 , H_2O , SO_2).

В качестве окислителя в процессах горения обычно используется атмосферный воздух (в теплотехнических расчетах состав воздуха принимается - 21% O₂ и 79% N₂), в некоторых теплотехнологических установках воздух, обогащенный кислородом.

К основным показателям процесса полного горения относятся: теоретический (стехиометрический) и действительный расходы окислителя, теоретический и действительный выходы продуктов сгорания, состав продуктов сгорания, коэффициент расхода окислителя, температура горения.

Знание этих показателей необходимо для решения широкого круга задач при использовании теплоты продуктов сгорания органического топлива как источника энергии различных теплотехнологических процессов и установок.

Расход окислителя и выход продуктов сгорания на 1 кг твердого или жидкого топлива (на 1 м³ сухого газового топлива) измеряются в кубических метрах при нормальных условиях (0°C, 0,1013 МПа).

Горение любого топлива описывается следующими суммарными уравнениями химических реакций:



Реакции (4.1) - (4.3) относятся к горению твердого и жидкого топлива, а реакции (4.4)-(4.7) - газового. Необходимо отметить, что указанные реакции процессов горения дают лишь материальный баланс, не отражая при этом истинного механизма процесса.

Используя стехиометрические соотношения, вытекающие из уравнений указанных реакций, распространяя на реакции горения законы идеальных газов и учитывая, что все газовые компоненты реакций нахо-

дятся при нормальных условиях, можно определить теоретическое (стехиометрическое) количество кислорода, необходимое для полного завершения реакций окисления.

Так, например, рассмотрение реакции (4.1) позволяет установить, что для полного окисления 12 кг углерода необходимо затратить 32 кг кислорода, при этом образуется 44 кг CO₂. С учетом того, что 1 кмоль кислорода при нормальных условиях занимает объем 22,4 м³, теоретический расход кислорода м³/кг, для горения углерода составляет

$$(V^{O_2})_C = 22,4/12 = 1,866 \quad (4.8)$$

Аналогично определяются теоретические количества кислорода, необходимые для полного сжигания 1кг водорода и серы (по реакциям (4.2) и (4.3)):

$$(V^{O_2})_H = 0,5 \cdot 22,4/2,016 = 5,56 \quad (4.9)$$

$$(V^{O_2})_S = 22,4/32 = 0,7 \quad (4.10)$$

Используя соотношения (4.8)-(4.10), теоретический расход кислорода, м³/кг, необходимый для полного сгорания 1 кг твердого (жидкого) топлива конкретного состава с учетом кислорода, содержащегося в рабочей массе топлива, определяется по следующей зависимости:

$$V^{O_2} = 0,01 (1,866C^P + 5,56H^P + 0,7S^P_{OP+K} - 0,7 O^P) \quad (4.11)$$

Коэффициент 0,7 при O^P получается в результате перевода содержания кислорода из килограммов в метры кубические - 22,4/ 32 = 0,7 м³/кг.

Теоретический расход кислорода, необходимый для полного сгорания 1м³ газового топлива, м³/м³, определяется в соответствии со стехиометрическими уравнениями химических реакций (4.4) - (4.7) с учетом содержания горючих газов и кислорода в газовом топливе.

$$V_{O_2}^O = 0,001 [0,5(H_2^T + CO^T) + 2CH_4^T + \sum(m+n/4)C_mH_n^T + 1,5H_2S^T - O_2^T] \quad (4.12)$$

где H₂^T, CO^T, CH₄^T и т.д. - содержание соответствующих компонентов в газовом топливе.

Если в качестве окислителя используется не кислород, а воздух, искусственно обогащенный кислородом, то для всех видов топлив теоретический расход окислителя, м³/кг, или, м³/м³, определяется, исхо-

для из концентрации кислорода в окислителе

$$V_{O_2}^0 = 100 V_{O_2}^0 / O^{OK_2} \quad (4.13)$$

где O^{OK_2} - концентрация кислорода в окислителе, %.

Например, при использовании в качестве окислителя сухого воздуха ($O^{OK_2}=21\%$) его теоретический расход $V_{O_2}^0$, необходимый для полного сгорания топлива, m^3/kg , или m^3/m^3 , составляет

$$V_{O_2}^0 = 100 V_{O_2}^0 / 21 = 4,76 v_{O_2}^0 \quad (4.14)$$

Теоретический расход сухого воздуха для полного сгорания твердого топлива составляет, m^3/kg ,

$$V_{O_2}^0 = 0,899(C^P + 0,375S_{OP+K}^P + 265H^P - 0,0333 O^P) \quad (4.15)$$

а для газового топлива, m^3/m^3 .

$$v_B^0 = 0,0476 \left[0,5(H_2^T + CO^T) + 2CH_4^T + \sum(m+n/4)C_mH_n^T + 1,5H_2S^T - O_2^T \right] \quad (4.16)$$

При сжигании топлива с теоретическим количеством окислителя образуется соответственно и теоретическое количество продуктов полного сгорания, состоящих из следующих компонентов, m^3/kg , или m^3/m^3 ,

$$V_{nd}^M = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2}^O + V_{H_2O}^O \quad (4.17)$$

Объем продуктов сгорания за вычетом водяных паров называется объемом сухих газов.

$$V_{\delta}^O = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2}^O \quad (4.18)$$

В практике теплотехнических расчетов объем сухих трехатомных продуктов сгорания, как правило, определяется совместно

$$V_{RO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2} \quad (4.19)$$

поскольку количество двуокиси серы SO_2 в продуктах сгорания обычно невелико, а теплофизические свойства обоих газов близки. В этом случае теплоемкость, теплопроводность и другие характеристики сухих трехатомных продуктов сгорания принимаются как для двуокиси углерода CO_2 .

Для твердого и жидкого топлива объемный выход CO_2 при сгорании 1 кг углерода, $\text{м}^3/\text{кг}$ определяются на основе материального баланса реакции (4.1). Согласно (4.1), при полном окислении 12 кг углерода образуется 44 кг или $22,4 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$. Таким образом, удельный выход CO_2 составляет $22,4 / 12 = 1,866 \text{ м}^3/\text{кг}$ углерода. В соответствии с уравнением (4.3) удельный выход SO_2 составляет $0,7 \text{ м}^3/\text{кг}$ серы. Таким образом, выход сухих трехатомных продуктов сгорания при сжигании 1 кг твердого или жидкого топлива заданного, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{RO_2} = 0,01(1,866C^P + 0,7S_{OP+K}^P) = 0,01866(C^P + 0,375S_{OP+K}^P) \quad (4.20)$$

При сжигании твердых топлив с высоким содержанием карбонатов в минеральной части (например, горючих сланцев) карбонаты разлагаются на окислы металлов (CaO , MgO и др.) и двуокись углерода CO_2 , которая смешивается с газообразными продуктами сгорания, увеличивая объем сухих трехатомных газов. Количество карбонатной углекислоты составляет, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$(V_{CO_2})_K = k \frac{(CO_2^P)_K}{100} \cdot \frac{22,4}{44} = 5,09 \cdot 10^{-3} k (CO_2)_K^P \quad (4.21)$$

где $(CO_2^P)_K$ - содержание карбонатной углекислоты в рабочей массе топлива, %; k - степень разложения карбонатов принимается равной 0,7 при слоевом и 1,0 при камерном сжигании сланцев.

С учетом сказанного общий выход RO_2 при сжигании сланцев составляет, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{(RO_2)_K} = V_{RO_2} + V_{(CO_2)_K} \quad (4.22)$$

где V_{RO_2} - определяется по формуле (4.20).

Теоретический выход азота определяется, исходя из содержания азота в исходном твердом или жидком топливе и в теоретически необходимом количестве окислителя, $\text{м}^3/\text{кг}$ топлива

$$V_{N_2}^O = \frac{N^P}{100} \frac{22,4}{28} + \frac{N_2^{OK}}{100} v_{OK}^O = 0,01(0,8N^P + N_2^{OK} v_{OK}^O) \quad (4.23)$$

где N_2 - концентрация азота в окислителе, %.

Теоретический выход водяных паров определяется в соответствии с уравнением реакции (4.2) с учетом содержания водорода и влаги в рабочей массе твердого (жидкого) топлива, водяных паров, содержащихся в окислителе, и количества водяного пара, используемого для распыливания жидкого топлива (при распыле паром), $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{H_2O}^O = \frac{H^P}{100} \frac{22,4}{2,016} + \frac{W^P}{100} \frac{22,4}{18} + \frac{d_{OK} \cdot V_{OK}^O}{1000} \frac{22,4}{18} + G_\Phi \frac{22,4}{18} = \quad (4.24)$$

$$= 0,11H^P + 0,0124W^P + 0,00124d_{OK}V_{OK}^O + 1,24G_\Phi$$

где d_{OK} - влагосодержание окислителя, $\text{г}/\text{м}^3$ сухого окислителя; G_Φ - удельный расход водяного пара на распыливание жидкого топлива, $\text{кг}/\text{кг}$ топлива.

Теоретический выход продуктов сгорания газовых топлив определяется в соответствии со стехиометрическими соотношениями, устанавливаемыми уравнениями реакций горения (4.2) и (4.4) - (4.7).

Выход сухих трехатомных газов определяется по реакциям (4.4) - (4.7), $\text{м}^3/\text{м}^3$ газа,

$$V_{RO_2} = 0,01(CO^T + CH_4^T + \sum m C_m H_n^T + H_2S) + CO_2^T \quad (4.25)$$

где CO^T , CH_4^T и др. - содержание соответствующих углеродо-серосодержащих газов в газовом топливе, %.

Теоретический выход азота складывается из азота, содержащегося в газовом топливе и азота окислителя, $\text{м}^3/\text{м}^3$ газа.

$$V_{N_2}^O = 0,01(N_2^T + N_{OK}^O) \quad (4.26)$$

Теоретический выход водяных паров определяется в соответствии с уравнениями реакций (4.2), (4.5) - (4.7) с учетом водяных паров, содержащихся в газовом топливе d_T , окислителя d_{OK} , $\text{м}^3/\text{м}^3$ сухого газового топлива

$$V_{H_2O}^O = 0,01 \left[H_2^T + H_2S^T + 2CH_4^T + \sum n/2 C_m H_n^T + 0,124(d_T + d_{OK}v_{OK}^O) \right] \quad (4.27)$$

где d_t , $d_{ок}$ - влагосодержание газового топлива и окислителя, соответственно, $г/м^3$ сухого топлива, $г/м^3$ сухого окислителя.

4.2 Действительный выход продуктов сгорания

Для обеспечения высокой теплоты сгорания топлива окислитель в камеру сгорания или топку обычно подают в количестве несколько большем, чем требуется по стехиометрическим уравнениям горения, т.е. действительный расход окислителя обычно больше, чем теоретически необходимый. Отношение действительного расхода окислителя $V_{ок}$ к теоретическому $V^o_{ок}$ называют коэффициентом расхода окислителя (коэффициентом избытка окислителя)

$$\alpha = \frac{V_{ок}}{V^o_{ок}} \quad (4.28)$$

Коэффициент α является весьма важным показателем, характеризующим качество горения топлива и ряд технико-экономических показателей работы топливосжигающих установок.

Значение коэффициента α зависит в основном от вида сжигаемого топлива, конструкции горелочного и топочного устройств и обычно находится в пределах 1,05-1,15. Конкретные рекомендации по выбору значений α приведены в [6].

Теоретические значения выхода составляющих продуктов полного сгорания твердого, жидкого и газового топлива являются исходными величинами для определения действительного количества и состава сгорания, получаемых при коэффициенте расхода окислителя $\alpha > 1$.

Выход сухих трехатомных газов не зависит от количества затраченного на сжигание окислителя и поэтому величина V_{RO} остается неизменной при любых значениях $\alpha > 1$. При $\alpha > 1$ выход азота в продуктах сгорания возрастает на величину содержания азота в избыточном (сверх теоретически необходимого) количестве окислителя и составляет $м^3/кг$ или $м^3/м^3$ топлива.

$$V_{N_2} = V_{N_2}^O + 0,01(\alpha - 1)V_{OK}^O N_2^{OK} \quad (4.29)$$

а действительный выход водяных паров

$$V_{H_2O} = V_{H_2O}^O + 0,00124d_{OK}(\alpha - 1)V_{OK}^O \quad (4.30)$$

Помимо перечисленных выше составляющих при $\alpha > 1$ в продуктах сгорания появляется определенное количество свободного кислорода, соответствующее его содержанию в избыточном окислителе, определяемое по формуле, м³/м³ топлива,

$$V_{O_2} = 0,01(\alpha - 1)V_{OK}^O O_2^{OK} \quad (4.31)$$

Суммарный выход продуктов сгорания топлива при $\alpha > 1$ определяется как сумма всех составляющих продуктов сгорания, м³/кг или м³/м³,

$$V_{n\partial} = V_{RO_2} + V_{N_2} + V_{O_2} + V_{H_2O} \quad (4.32)$$

С учетом (4.29)-(4.31) и (4.17) выражение (4.32) может быть записано в следующем виде:

$$V_{n\partial} = V_{n\partial}^M + (\alpha - 1)V_{OK}^O + (\alpha - 1)V_{OK}^O \cdot 0,0124d_{OK}$$

или

$$V_{n\partial} = V_{n\partial}^M + (\alpha - 1)V_{OK}^O + (1 + 0,00124d_{OK}) \quad (4.33)$$

где $(\alpha - 1)V_{OK}^O$ - объем избыточного воздуха: $0,0124d_{OK}(\alpha - 1)V_{OK}^O$ - объем водяных паров в избыточном окислителе.

Состав продуктов полного сгорания определяется как отношение выхода конкретной составляющей продуктов сгорания к их общему выходу и выражается в процентах объема. Расчет ведется по зависимостям:

$$RO_2 = 100 \frac{V_{RO_2}}{V_{III}}; \quad N_2 = 100 \frac{V_{N_2}}{V_{III}};$$

$$O_2 = 100 \frac{V_{III}}{V_{III}}; \quad H_2O = 100 \frac{V_{H_2O}}{V_{III}};$$

4.3. Температура горения

Температурой горения топлива называется температура, которую приобретают газообразные продукты сгорания в результате нагревания их теплотой, выделяемой в процессе горения.

Значение температуры горения определяется условиями, при которых осуществляется сжигание топлива. Процесс полного горения топлива характеризуется следующими температурными характеристиками: калориметрическая температура горения, жаропроизводительность топлива, теоретическая температура горения.

Вышеуказанные температурные характеристики определяются при адиабатных условиях процесса горения, т.е. при отсутствии тепловых потерь через стенки камеры сгорания. Потери теплоты от теплообмена между продуктами сгорания и тепловоспринимающей поверхностью нагрева также не учитываются.

Калориметрическая температура горения определяется из теплового баланса горения 1 кг (1 м³) с учетом принятых условий:

$$Q_H^P + c_T t_T + V_{OK} c_{OK} t_{OK} = \sum V_{nd} c_i t_k \quad (4.35)$$

где c_{OK} , c_T - теплоемкости соответственно окислителя и топлива, кДж/(м³/°С); t_{OK} , t_T - температуры соответственно окислителя и топлива, °С; V_{III} - объемный выход компонентов продуктов полного сгорания ($V_{RO_2}, V_{N_2}, V_{O_2}, V_{H_2O}$) м³/кг или м³/м³; c_i - теплоемкость соответствующих компонентов продуктов сгорания, кДж/(м³ °С)

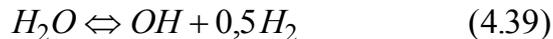
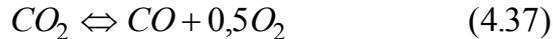
Из (4.35) калориметрическая температура горения

$$t_K = \frac{Q_H^P + c_T t_T + V_{OK} c_{OK} t_{OK}}{\sum V_{nd} c_i} \quad (4.36)$$

Аналитическое определение величины t_K по зависимости (4.36) затруднительно тем, что теплоемкости составляющих продуктов сгорания C_i являются функцией искомой температуры. Решение задачи возможно методом последовательных приближений, который легко реализуется на ЭВМ или использованием графоаналитического метода.

Для сопоставления различных топлив в отношении развиваемых ими температур горения, что имеет исключительно большое значение при выборе вида топлива для высокотемпературных теплотехнологических процессов, используется понятие жаропроизводительности топлива. Эта температура определяется по зависимости (4.36) при следующих условиях: $t_T = t_{OK}$ [°C], $\alpha = 1$, окислитель - атмосферный воздух.

При сжигании углеводородного топлива при температурах, начиная с 1500-1600°C, в продуктах сгорания в заметных количествах появляются окись углерода CO и водород H₂, образующиеся в результате термической диссоциации двуокиси углерода и водяного пара по реакциям:



С увеличением температуры степень диссоциации двуокиси углерода CO₂ и воды H₂O возрастает вследствие эндотермичности реакции диссоциации. Уменьшение концентрации (парциального давления) указанных газов в продуктах сгорания также приводит к увеличению степени диссоциации, поскольку диссоциация сопровождается увеличением объема. Влияние температуры и давления на диссоциацию двуокиси углерода CO₂ и воды H₂O показано в табл. 4.1 [2].

Заметная диссоциация двуокиси углерода CO_2 начинается при температурах выше 1500°C , а водяного пара - выше 1600°C .



При температурах выше 2000°C становится заметным окисление молекулярного азота, которое протекает по реакции



Таким образом, при температурах выше 2200°C расчет выхода продуктов сгорания усложняется, т.к. в этом случае приходится учитывать все реакции (4.37) - (4.43). Продукты сгорания в этом случае содержат 10 компонентов: CO_2 , CO , H_2 , N_2 , O_2 , OH , H , O , N , NO .

Таблица 4.1.

Зависимость степени диссоциации

Температура $^\circ\text{C}$	Степень диссоциации CO_2 (α_d) паров H_2O (β), %, при различных парциальных давлениях, кПа (общее давление 98,1 кПа)							
	CO_2				H_2O			
	9,81	19,62	49,1	98,1	9,81	19,62	49,1	98,1

1500	0,5	0,4	0,4	0,4	-	-	-	-
2000	12,5	10,0	7,4	6,0	4,3	3,4	2,5	2,0
2500	56,9	49,7	40,4	34,0	22,1	18,0	13,7	11,0
3000	92,3	89,0	84,7	80,0	61,6	51,3	44,7	38,0

Температурной характеристикой процесса горения при учете затрат теплоты на диссоциацию продуктов горения является теоретическая температура. Теоретическая температура горения определяется из теплового баланса адиабатического процесса горения 1 кг (1 м³) топлива с учетом процессов диссоциации

$$t_{ТГ,мг} = \frac{Q_H^P + V_{OK} + c_{OK} + t_{OK} + c_T t_T - q_D}{\sum V c_i} \quad (4.44)$$

где $V_{ПГ}$ - выход продуктов сгорания с учетом диссоциации, м³/кг или м³/м³; c_i - теплоемкость соответствующих компонентов продуктов сгорания, кДж/(м³/°С); q_D - количество теплоты, затрачиваемое на диссоциацию продуктов сгорания, кДж/кг (кДж/м³).

Искомое значение $t_{ТЕОР}$ по зависимости (4.44) рассчитывается методом последовательных приближений. Для этого предварительно рассчитываются равновесные составы продуктов сгорания с учетом диссоциации при температурах, близких к ожидаемому значению t (4.44). Полученная величина t сравнивается с задаваемой.

В теплотехнических расчетах при $t < 2200^\circ\text{C}$ может быть использована упрощенная методика расчета теоретической температуры [6]. При этих температурах степень диссоциации двуокиси углерода CO_2 и воды H_2O мала и продукты их диссоциации в общем объеме продуктов сгорания составляют незначительную величину. В связи с этим энтальпия продуктов сгорания в результате диссоциации CO_2 и H_2O не меняется. В этом

случае $t_{\text{ТЕОР}}$ - рассчитывается по формуле (4.44) с заменой энтальпии продуктов диссоциации $\sum V'c_i'$ на энтальпию продуктов полного горения $\sum V_{n\partial}c_i$. Величина $q_{\text{Д}}$, кДж/кг (кДж/м³), определяется по следующей зависимости:

$$q_{\text{Д}} = 12640\alpha_{\text{Д}}V_{\text{CO}_2} + 10800\beta_{\text{Д}}V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.45)$$

где V_{CO_2} и $V_{\text{H}_2\text{O}}$ - выход CO_2 и H_2O при полном горении топлива без учета диссоциации; $\alpha_{\text{Д}}$, $\beta_{\text{Д}}$ - степень диссоциации соответственно CO_2 и H_2O в долях (принимается по данным табл.4.1).

Действительная температура горения топлива $t_{\text{ПГ}}^{\text{Д}}$ определяется при реальных условиях осуществления процесса сжигания топлива в конкретном теплотехнологическом устройстве, т.е. при наличии тепловых потерь и поэтому всегда ниже, чем калориметрическая или теоретическая температура.

4.4. Уравнение полного и неполного горения

Основной качественной характеристикой процесса горения в топках является химическая его полнота при минимальном избытке воздуха, которому соответствует наибольшая температура горения. Поэтому при ведении процесса горения необходимо систематически контролировать состав продуктов горения, определять коэффициент избытка воздуха и химическую неполноту горения. Для этого применяется газовый анализ, выполняемый с помощью газоанализаторов различных систем и основанной на расчетной методике, базирующейся на уравнение полного горения (основное уравнение горения).

При полном сгорании кислород, содержащийся в воздухе, подаваемом в качестве окислителя, расходуется на горение углерода, серы и водорода топлива с образованием углекислоты, сернистого газа, водяного пара, а избыточная часть остается в свободном виде т.е. :

$$V_{O_2}^B = 0,2 IV_B = V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2} \quad (4.46)$$

где $V_B, V_{O_2}^B$ - количество воздуха, подаваемого для сжигания 1 кг топлива и количество кислорода, содержащегося в нем, м³/кг; $V_{O_2}^{CO_2}, V_{O_2}^{SO_2}, V_{O_2}^{H_2O}$ - соответственно расход кислорода на образование CO₂, SO₂, H₂O при сгорании 1 кг топлива, м³/кг; V_{O_2} - количество свободного кислорода, м³/кг.

После соответствующих преобразований и подставок получаем уравнения полного горения [7]

$$21 = RO_2 + O_2 + \beta RO_2 \quad (4.47)$$

где

$$\beta = 0,79 \frac{V_{O_2}^{H_2O}}{V_{O_2}^{RO_2}} \quad (4.48)$$

или

$$\beta = 2,35 \frac{H^P - 0,126O^P}{C^P + 0,375S_{OP+K}^P} \quad (4.49)$$

Физический смысл коэффициента β заключается в том, что он показывает отношение расхода воздуха на окисление свободного водорода топлива (т.е. водорода топлива, за исключением его части, связанной с кислородом топлива) 0,01 (H^P-0,126O^P) к расходу кислорода на образование трехатомных газов.

По известному процентному содержанию O₂ в продуктах сгорания и коэффициенту β , пользуясь уравнением (4.47), можно определить процентное содержание трехатомных газов:

$$RO_2 = \frac{21 - O_2}{1 + \beta} \quad (4.50)$$

При $O_2=O$, т.е. при $\alpha=1$, содержание RO_2 достигает своей максимальной величины

$$RO_2^{max} = \frac{21}{1 + \beta} \quad (4.51)$$

Если бы горючими составляющими топлива были углерод и сера, а кислород и водород в нем отсутствовали или водорода содержалось столько, что он мог окисляться за счет кислорода топлива, то при полном сгорании топлива с теоретически необходимым количеством воздуха содержание трехатомных газов составлял бы 21%, так как в этом случае по (4.49) $\beta=0$.

В твердых и жидких топливах обычно кислорода содержится меньше, чем требуется для полного окисления водорода, в связи с этим при сжигании часть кислорода воздуха будет израсходована на окисление свободного водорода $0,01(H^P-0,126O^P)$ топлива. Поэтому содержание RO_2 , в сухих газах будет менее 21% и может быть определена по уравнению (4.50).

Некоторые значения β и R_{max_2} для некоторых топлив приведены в табл. 4.2.

Коэффициент избытка воздуха при полном горении по результатам газового анализа можно определять по так называемой азотной формуле:

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79 O_2}{21 N_2}} \quad (4.52)$$

В недостаточно совершенных топочных устройствах или при неналаженном режиме работы топки вследствие местного недостатка воздуха или при неблагоприятных тепловых и аэродинамических условиях часть горючих компонентов топлива не окисляется до конечных продуктов, а образуются продукты неполного сгорания CO , H_2 , CH_4 и др. Наиболее вероятным продуктом неполного горения является окись углерода, образующаяся одновременно с CO_2 и менее активно реагирующая с кислородом по сравнению с водородосодержащими газами. Содержание CO в продуктах сгорания обычно выражается в долях процента, что нахо-

дится в пределах точности газового анализа. Поэтому для определения содержания CO с достаточной точностью можно использовать расчетный метод, в основу которого принимается уравнение неполного горения.

При неполном горении за счет наличия лишь CO уравнение баланса кислорода в процесса горения можно записать

$$0,2 IV_B = V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{CO} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{CO} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2} \quad (4.53)$$

После соответствующих преобразований и подстановок получаем уравнение неполного горения [7].

$$21 = RO_2 + O_2 + \beta RO_2 + (0,605 + \beta)CO \quad (4.54)$$

где

$$\beta = 0,79 \frac{v_{O_2}^{H_2O}}{v_{RO_2} + v_{CO}} \quad (4.55)$$

Таблица 4.2.

Коэффициент β и величина RO_2^{\max} для некоторых топлив

Топливо	β	RO_2^{\max}	Топливо	β	RO_2^{\max}
Дрова	0,035	20,3	- Спекающиеся	0.115	18,8

Торф	0,073	19,6	- Тощие	0,108	19,0
Сланец каширский	0,21	17,4	- Антрациты	0,044	20,1

окончание табл. 4.2.

Подмосковный уголь	0,088	19,3	Кузнецкие угли:		
Уральские угли:			- Кемеровский	0,119	18,7
- Челябинский	0,09	19,1	- Прокопьевский	0,115	18,9
- Кизеловский	0,145	18,3	- Ленинский	0,143	18,3
- Егоршинский	0,080	19,5	- Араличевский	0,095	19,2
Донецкие угли:			Мазут	0,3	16,1
- Длиннопламенные	0,123	18,7	Метан	0,79	11,7
- Паровичные	0,129	18,6	Саратовский природный газ	0,78	11,8

Уравнение неполного горения (4.53) используется для расчетного определения содержания CO, % в продуктах сгорания

$$CO = \frac{21 - \beta RO_2 - (RO_2 + O_2)}{0,605 + \beta} \quad (4.56)$$

по известному составу сжигаемого топлива, необходимого для определения β , и данным анализа газов на RO_2 и O_2 , который производится сравнительно просто и точно.

При неполном горении, когда наряду с CO_2 в продуктах сгорания присутствуют CO , H_2 и CH_4 за избыточный кислород следует считать его количество без кислорода, необходимого для полного дожигания продуктов неполного горения. В этом случае формула (4.52) принимает вид:

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} O_2 + 0,5(CO + H_2) - 2CH_4} N_2 \quad (4.57)$$

Пренебрегая небольшим содержанием азота в твердых и жидких топливах, процентное содержание азота в формуле (4.57) можно представить

$$N_2 = 100 - (CO_2 + SO_2 + O_2 + CO) \quad (4.58)$$

Глава 5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

5.1. Понятие о горении

Смесь горючих веществ топлива и окислителя при данной температуре и давлении, кроме тепловой внутренней энергии, обладает также и химической энергией, которая может выделяться или поглощаться при протекании химической реакции между веществами.

В результате физических и химических превращений реагирующих веществ протекают побочные явления, связанные с преобразованием химической энергии веществ топлива в другие виды энергии, главным образом, в тепловую и световую энергию.

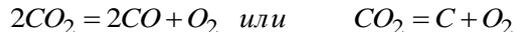
В зависимости от физического состояния топливного вещества и окислителя различают окислительные реакции, протекающие в гомогенных и гетерогенных системах.

Под гомогенной системой понимается система, свойства которой по всей массе одинаковы (например, жидкость, газ или раствор). Гомогенная система характеризуется отсутствием поверхности раздела между реагирующими веществами. Примером реакции в гомогенной системе, является сжигание горючей смеси, состоящей из газообразного топлива и окислителя (воздуха). Под гетерогенной системой понимается система, состоящая из веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Примером реакции в гетерогенной системе является сжигание твердого или жидкого топлива в присутствии окислителя в газообразном состоянии (воздуха).

Химические реакции, протекающие при горении топлива, могут идти с выделением теплоты (экзотермические) или с поглощением теплоты (эндотермические).

Протекание химических реакций связано с образованием новых веществ и сопровождается изменением числа молей вещества.

Если в результате реакции молекула вещества превращается в несколько молекул других веществ, то такие реакции характеризуются первым порядком и называются мономолекулярными. К таким реакциям относятся реакции разложения отдельных веществ на составляющие их вещества. Например, углекислый газ при недостаточном количестве окислителя в зоне высоких температур может отдавать кислород. В этом случае реакция протекает так



Аналогично в качестве примера реакции первого порядка ($n=1$) можно привести реакцию разложения водяных паров $2H_2O = 2H_2 + O_2$.

Процессы горения топлива характеризуются реакциями второго порядка ($n=2$), называемыми бимолекулярными. В этом случае две молекулы реагирующих веществ превращаются в одну или несколько молекул других веществ.

5.2. Тепловые эффекты химических реакций Законы Гесса и Кирхгофа

Тепловой эффект реакции горения топлив может быть объяснен на основе первого закона термодинамики, согласно которого энергетическая сущность химических реакций заключается в том, что убыль внутренней химической энергии реагирующих тел (веществ) в процессе химической реакции ΔU определяет появление теплоты (теплого эффекта) Q и совершение внешней работы L . Таким образом, первый закон термодинамики для процессов с химическими реакциями может быть представлен так:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q + L \quad (5.1)$$

где ΔU - убыль внутренней энергии реагирующих веществ; Q - тепловой эффект химической реакции; L - внешняя работа.

Величина теплового эффекта химической реакции зависит от условий протекания химической реакции, т.е. зависит от параметров состояния (температуры, давления и объема).

Протекание реакций горения при постоянном давлении $P = \text{const}$ вызовет по сравнению с реакциями $V = \text{const}$ уменьшение теплового эффекта, так как убыль внутренней энергии будет определять не только величину теплового эффекта реакции Q_Q , но и внешнюю работу L . Очевидно, что

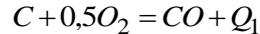
$$Q_V = Q_P + L \quad (5.2)$$

Закон Гесса устанавливает, что величина теплового эффекта химической реакции не зависит от промежуточных ее состояний, а определяется лишь начальными и конечными состояниями исходных и конечных веществ.

Количество теплоты, выделявшееся при какой-либо химической реакции (горении), всегда одно и то же, протекает ли данная химическая реакция сразу или постепенно, с образованием конечных продуктов горения.

Закон Гесса позволяет подучить ряд практических положений, разъясняющих энергетическую сущность химических реакций. Тепловой эффект реакции разложения ($n=1$) равен и противоположен по знаку тепловому эффекту реакций его образования ($n=2$).

Закон Гесса дает возможность вычислять тепловой эффект реакции, осуществление которой в практических условиях имеет некоторые трудности. К таким реакциям относится реакция неполного окисления, например,

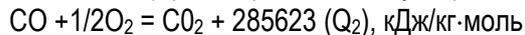


При этом образуется не только CO_2 , но и CO .

Положим, что тепловой эффект горения углерода с образованием CO_2 равен



Тепловой эффект горения окиси углерода CO равен



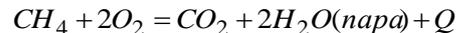
Согласно закону Гесса реакция образования CO является промежуточной реакцией с тепловым эффектом Q_1 , промежуточной реакцией является также реакция горения CO с тепловым эффектом Q_2 . Сумма тепловых эффектов этих промежуточных реакций равна тепловому эффекту горения углерода с образованием CO_2 , т.е.

$$Q = Q_1 + Q_2 = 408841 \text{ кДж/кг-моль.}$$

Следовательно, тепловой эффект образования CO может быть найден по соотношению

$$Q_1 = Q - Q_2 = 408841 - 285623 = 123218 \text{ кДж/кг-моль.}$$

Таким образом, теплота реакции сгорания углерода с образованием окиси углерода при $V = \text{const}$ будет равна 123218 кДж/кг-моль. Закон Гесса широко используется для вычисления тепловых эффектов химических реакций горения углеводородных соединений. Рассмотрим для примера окисление (горение) метана CH_4 . Реакция будет идти по следующей схеме:



Тепловой эффект реакции горения сложного вещества, в данном случае горения метана CH_4 , равен сумме теплоты образования полученных продуктов реакции CO_2 и H_2O , за вычетом теплоты образования исходного окисляемого вещества CH_4 .

Теплота образования метана CH_4 из элементов равна $Q_{\text{CH}_4} = 74897$ кДж/кг·моль.

Теплота образования CO_2 равна $Q_{\text{CO}_2} = 401\,932$ кДж/кг·моль.

Теплота образования H_2O равна $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 242\,038$ кДж/кг·моль.

Тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен $Q = Q_{\text{CO}_2} + 2Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_{\text{CH}_4} = 401932 + 2 \cdot 242038 - 74897 = 811111$ кДж/кг·моль.

Закон Кирхгофа устанавливает зависимость величины теплового эффекта от температуры.

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2 \quad (5.3)$$

где $\frac{dQ}{dT}$ - температурный коэффициент теплоты реакции; C_1 - суммарная истинная мольная теплоемкость исходных продуктов, вступающих в реакцию; C_2 - суммарная истинная мольная теплоемкость конечных продуктов реакции.

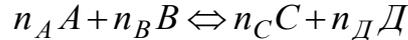
В зависимости от условий протекания реакции температурный коэффициент теплоты реакции может быть определен для реакции при $P = \text{const}$ или $V = \text{const}$. В этом случае вместо C_1 и C_2 должны быть подставлены суммарные теплоемкости соответственно при постоянном давлении C_P или при постоянном объеме C_V .

Интегрирование выражения (5.3) позволяет получить следующую зависимость теплового эффекта реакции от температуры

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \text{ кДж/кг} \cdot \text{ моль}, \quad (5.4)$$

где Q - тепловой эффект реакции при заданной температуре, $T^\circ\text{K}$; Q_0 - тепловой эффект реакции при $T=273^\circ\text{K}$ или при некоторой начальной температуре; α , β , γ - коэффициенты, определяемые на основании уравнения реакции и уравнений истинных мольных теплоемкостей исходных и конечных продуктов.

Для реакции вида



и уравнения температурной зависимости истинной теплоемкости

$$\mu c = a + bt + dt^2$$

Коэффициенты α , β и γ соответственно равны

$$\alpha = \sum(na_1) - \sum(na_2) = n_A a_A + n_B a_B - n_C a_C - n_D a_D \quad (5.5)$$

$$\beta = \frac{\sum(nb_1) - \sum(nb_2)}{2} = \frac{n_A b_A + n_B b_B - n_C b_C - n_D b_D}{2} \quad (5.6)$$

$$\gamma = \frac{\sum(nd_1) - \sum(nd_2)}{3} = \frac{n_A d_A + n_B d_B - n_C d_C - n_D d_D}{3} \quad (5.7)$$

Величины n_A, n_B, n_C, n_D - числа молей вещества А, В, С и Д, а величины a, b, c и d с соответствующими индексами - коэффициенты уравнения истинной теплоемкости исходных и конечных продуктов реакции.

Изменение теплового эффекта реакции при изменении температуры может быть также определено по таблицам теплоемкостей. В этом случае пользоваться формулой:

$$Q_2 - Q_1 = \sum \left[n_1 (\mu c)_O^{t_2} \right] t_2 - \sum \left[n_2 (\mu c)_O^{t_1} \right] t_1 \quad (5.8)$$

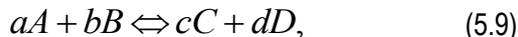
где Q - тепловой эффект реакции при температуре $t_1^\circ\text{C}$; Q_2 - тепловой эффект реакции при темпера-

туре t_2 °C; $\sum \left[n_1(\mu c)_{0}^{t_2} \right]$ - сумма произведений из числа молей каждого исходного вещества на его среднюю мольную теплоемкость в пределах от 0° до t_2 C; $\sum \left[n_2(\mu c)_{0}^{t_2} \right]$ - сумма произведений из числа молей каждого полученного вещества на его среднюю мольную теплоемкость в пределах от 0° до t_1 C.

5.3 Понятие о химической кинетике. Закон действующих масс

Механизм химической реакции таков, что она идет в обоих направлениях и характеризуется скоростью. Так как условия протекания реакций в том или ином направлении различны, то и скорость их протекания различна.

Химическая кинетика рассматривает общие законы и механизмы химических реакций в зависимости от условий их протекания. К таким условиям относится соотношение концентраций реагирующих веществ, температура и давление, при которых протекает химическая реакция, наличие катализаторов и др. Рассмотрим химическую реакцию типа



где a, b, c, d - коэффициенты реакции.

Направление стрелок показывает, что допускается протекание реакций в обоих направлениях.

Вероятность образования новых веществ или восстановления исходных (протекание реакций в обоих направлениях) зависит от количества участвующих в реакции веществ, выражаемых концентрацией этих веществ. Концентрация веществ определяется числом молей в единице объема

$$C = \frac{n}{V}$$

где C - концентрация вещества;

n - число молей этого вещества;

V - объем, м³.

В начале химической реакции концентрация исходных веществ А и В сравнительно велика, следовательно, преимущественное направление реакции будет определяться образованием новых веществ С и Д и характеризоваться высокой скоростью реакции в прямом направлении W_1 , которая будет значительно больше скорости реакции в обратном направлении W_2 .

По мере уменьшения концентрации исходных веществ (точно также, как по мере уменьшения разности температур, между телами уменьшается количество переданного тепла) будет уменьшаться скорость реакции в прямом направлении. В этом случае возрастает концентрация новых веществ С и Д и соответственно увеличивается скорость протекания реакции в обратном направлении - W_2 .

Когда скорость реакции в прямом и обратном направлениях сравняется $W_1 = W_2$, наступит химическое равновесное состояние, имеющее динамический характер, т.е. процесс взаимодействия веществ не прекращается и протекает одинаково интенсивно в обоих направлениях.

Добавляя к данной смеси исходные или новые вещества, т.е. увеличивая концентрацию исходных или новых веществ, можно смесь вывести из равновесного состояния и направить реакцию, как в прямом, так и в обратном направлении. Таким образом, химическая неравномерность определяется неравновесными концентрациями взаимодействующих веществ.

Реакции, протекающие по формуле (5.9), называются химически обратимыми. Горение топлив, как правило, характеризуется протеканием химически необратимых реакций. В этом случае скорость реакции в прямом направлении несоизмеримо больше, чем скорость в обратном направлении. Взятые исходные вещества расходуются до конца с образованием нового вещества. Реакция в обратном направлении идет весьма ограниченной скоростью и поэтому образующихся от этого первоначальных веществ так мало, что с ними можно не считаться.

Закон действующих масс устанавливает зависимость скорости химической реакции от concentra-

ции взаимодействующих веществ. Под скоростью химической реакции подразумевается количество вещества в молях, прореагировавшее в единице объема за единицу времени. Следовательно, скорость химической реакции W характеризуется изменением концентрации вещества за единицу времени, в течение которого это изменение происходит

$$W = \frac{d..}{d\tau}, \quad (5.11)$$

где W - мгновенная скорость химической реакции; dC - изменение концентрации реагирующих веществ; $d\tau$ - изменение времени. По закону действующих масс скорости химических реакций пропорциональны концентрации реагирующих веществ.

В соответствии с законом действующих масс для реакций вида (5.9) скорости реакции в прямом направлении W_1 и обратном направлении W_2 можно представить в виде

$$W_1 = k_1 C_A^a C_B^b; \quad (5.12)$$

$$W_2 = k_2 C_C^c C_D^d; \quad (5.13)$$

где $C_A^a, C_B^b, C_C^c, C_D^d$ - соответственно концентрации веществ A, B, C и D ;

k_1, k_2 - коэффициенты пропорциональности, называемые коэффициентами скорости химической реакции.

5.4. Константы равновесия. Закон Аррениуса

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, а обратной реакции увеличивается. В результате этих противоположных процессов для обратимых химических реакций наступает динамическое химическое равновесие, которое характеризуется константой равновесия.

Приравнивая (5.12) и (5.13), можно получить уравнение константы равновесия, выраженное через концентрации реагирующих веществ:

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (5.14)$$

Величина константы равновесия $k_c = \frac{k_1}{k_2}$ зависит от температуры и типа химической реакции. С помощью этой величины определяется состав продуктов сгорания.

При расчете состава продуктов сгорания удобно пользоваться не величинами концентрации C_i , а парциальными давлениями P_i . Так как

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \quad (5.15)$$

где V - газовая постоянная.

Формулу (5.14) можно представить в виде

$$k_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{[(a+b)-(c+d)]} \quad (5.16)$$

Разность $[(a+b)-(c+d)]$ определяет изменение числа молей реагирующих веществ и обозначается Δv .

Константу равновесия, выраженную через парциальные давления, обычно обозначают k_p

$$k_p = \frac{k_1}{k_2} (RT)^{-\Delta v} \quad (5.17)$$

С увеличением температуры константы равновесия возрастают. Это связано с тем, что с увеличением температуры реакции увеличивается значение коэффициентов скоростей реакций.

По Ванг-Гоффу зависимость теплового эффекта реакций и константы равновесия от температуры может быть выражена в виде табл. 5.1.

$$\frac{d}{dT} \ln k = -\frac{Q}{RT^2}$$

Интегрированное выражение позволяет получить зависимость изменения константы равновесия от температуры в виде

$$2,311 \lg \frac{k_{c_2}}{k_{c_1}} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (5.19)$$

где R - универсальная газовая постоянная, равная 848 кг/моль⁰С или 8300 Дж/моль⁰С.

В табл. 5.1 приведены значения констант равновесия некоторых реакций горения.

Таблица 5.1.

Температура, °t	Значение k_p для некоторых реакций горения			
	$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$OH + \frac{1}{2} H_2 = H_2O$
300	$0,1825 \cdot 10^{-14}$	$0,1637 \cdot 10^{-39}$	$0,1115 \cdot 10^{-4}$	$0,5140 \cdot 10^{-46}$
500	$0,9886 \cdot 10^{-25}$	$0,1302 \cdot 10^{-22}$	$0,7593 \cdot 10^{-2}$	$0,3518 \cdot 10^{-20}$

1000	$0,6331 \cdot 10^{-10}$	$0,8728 \cdot 10^{-10}$	0,7524	$0,3604 \cdot 10^{-11}$
1500	$0,5087 \cdot 10^{-5}$	$0,1885 \cdot 10^{-5}$	2.6990	$0,4016 \cdot 10^{-6}$
2000	$0,1371 \cdot 10^{-2}$	$0,2892 \cdot 10^{-3}$	4,7410	$0,1378 \cdot 10^{-3}$
2500	$0,3810 \cdot 10^{-1}$	$0,6037 \cdot 10^{-2}$	6,3110	$0,4625 \cdot 10^{-2}$
3000	0,3417	$0,4628 \cdot 10^{-1}$	7,3820	$0,4841 \cdot 10^{-1}$

Уравнение (5.19) позволяет находить значение констант равновесия k_{c2} при любой температуре T_2 , если известен тепловой эффект реакции и константа k_{c1} , при какой-либо температуре T_1 . Уравнение является приближенным вследствие того, что в нем не учитывается изменение теплового эффекта Q от температуры. Точность его тем больше, чем больше разность температур T_2 и T_1 . Зависимость (5.19) широко используется при технических расчетах. Можно пользоваться этой зависимостью и для определения теплового эффекта реакции.

Закон Аррениуса устанавливает зависимость скорости химической реакции от температуры.

Многочисленные опыты показали, что коэффициенты скорости реакции, k_1 и k_2 от температуры сильно изменяются. Для объяснения этого Аррениус предложил теорию активных соударений молекул, энергия которых не ниже некоторого предельного значения E [кДж/кг-моль], называемой энергией активации (теплота активации). Под энергией активации E понимается наименьшая избыточная энергия по сравнению со средним значением кинетической энергии, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы для того, чтобы наступило химическое взаимодействие между ними.

Следовательно, для протекания химического взаимодействия молекулы реагирующих веществ должны переходить из неактивного состояния с повышенной энергией. Активация молекул осуществляется пу-

тем передачи энергии молекуле при соударении с другой молекулой, при взаимодействии с фотонами, электронами, ионами и другими частицами.

Определение количества активных соударений молекул, приводящих к химическому взаимодействию (обладающих необходимой энергией активации E), можно оценить значением константы скорости химической реакции k , которая связана с температурой следующей зависимостью, называемой законом Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (5.20)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель, согласно статистической физике выражающий полное число соударений молекул при максимально возможной скорости химической реакции; E - энергия активации, кДж/кг·моль; T - абсолютная температура, °К. Величина $e^{-E/RT}$ характеризует часть общего числа молекул, способных к реакции, и определяет значение коэффициента скорости реакции.

Используя (5.20), можно соотношения (5.12) и (5.13) представить в виде

$$W_1 = k_{01} e^{-E_1/RT} C_A^a C_B^b \quad (5.21)$$

$$W_2 = k_{02} e^{-E_2/RT} C_C^c C_D^d \quad (5.22)$$

Зависимость скорости химической реакции от давления является неоднозначной. Для некоторых реакций с увеличением давления возрастает скорость химических реакций. К таким реакциям относятся реакции горения органических веществ топлива. При некоторых значениях давления реакция либо совсем не протекает, либо протекает чрезвычайно медленно. При достижении определенного значения давления горение сильно ускоряется и может характеризоваться возникновением взрывных волн давления (детонацией).

Зависимость скорости химической реакции от давления можно представить в виде зависимости

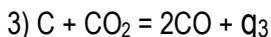
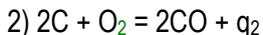
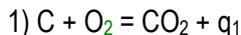
$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1^{n-1}}{P_2^{n-2}} \quad (5.23)$$

где W_1 - скорость химической реакции при давлении P_1 ; W_2 - скорость химической реакции при давлении P_2 ; n - порядок реакции. Как известно, скорость реакции первого порядка не зависит от давления. Скорость реакции второго порядка зависит от давления и для реакций второго порядка пропорциональна давлению, для реакции больших порядков - пропорциональна квадрату давления и т.д.

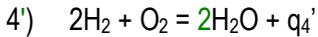
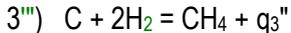
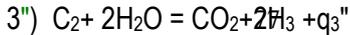
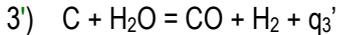
Так как горение органических веществ топлив относится к реакциям второго порядка, то с увеличением давления скорость их горения возрастает.

Наряду с этими реакциями у поверхности горячей углеродной частицы возможно взаимодействие образовавшейся окиси углерода с диффундирующим из объема кислородом $2CO + O_2 = 2CO_2$, а на поверхности горячей частицы восстановление образовавшейся двуокиси углерода $C + CO_2 = 2CO$. Эти реакции называются вторичными. При определенных условиях либо первичные, либо вторичные реакции могут играть основную роль в процессе выгорания. Таким образом, при высокотемпературном горении углерода имеет место протекание следующих итоговых реакций на внешней поверхности частицы и на поверхности пор.

При "сухой" газификации



При "мокрой" газификации



7.2 Скорость гетерогенного горения

При горении твердого топлива самой химической реакции предшествует процесс подвода окислителя к реагирующей поверхности. Следовательно, процесс горения твердого топлива, как отмечалось ранее, является сложным гетерогенным физико-химическим процессом, состоящим из двух стадий: подвода кислорода к поверхности топлива турбулентной и молекулярной диффузией и химической реакцией на ней.

Рассмотрим общую теорию гетерогенного горения сферической частицы углерода.

Концентрация кислорода по всей поверхности частицы одинакова; скорость реагирования кислорода с углеродом пропорциональна концентрации кислорода у поверхности, т.е. имеется реакция первого порядка, реакция протекает на поверхности частицы с образованием конечных продуктов сгорания, а вторичные реакции в объеме, а также и на поверхности частицы.

При таких упрощенных условиях скорость горения углерода можно представить зависящей от скорости двух основных его стадий, а именно от скорости подвода кислорода к межфазной поверхности и от скорости самой химической реакции, протекающей на поверхности частицы. В результате взаимодействия этих

процессов наступает динамически равновесное состояние между количеством доставляемого диффузией и расходуемого на химическое реагирование кислорода при определенной величине его концентрации на поверхности углерода.

Скорость химической реакции $K_S^{O_2}$ [г. кислорода см²-с], определяемая как количество кислорода, потребляемого единицей реакционной поверхности за единицу времени, может быть выражена в следующем виде:

$$K_S^{O_2} = kC_S \quad (7.1)$$

где k - константа скорости химической реакции. C_S - концентрация кислорода у поверхности частицы.

С другой стороны, скорость горения равна удельному потоку кислорода к реагирующей поверхности, доставляемого диффузией;

$$K_S^{O_2} = \alpha_D (C_0 - C_S) \quad (7.2)$$

где α_D - коэффициент диффузионного обмена. C_0 - концентрация кислорода в потоке, в котором сгорает частица углерода.

Подставляя значение C_S , найденное из уравнения (7.1), в уравнение (7.2), получим следующее выражение для скорости гетерогенного горения через количество кислорода, потребляемого единицей поверхности частицы за единицу времени:

$$K_S^{O_2} = \frac{C_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}} \quad (7.3)$$

Обозначим через

$$K_{\text{каж}} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}} \quad (7.4)$$

получим

$$K_S^{O_2} = K_{\text{каж}} C_0 \quad (7.5)$$

Уравнение (7.5) подобно кинетическому уравнению (7.1). В ней константа скорости реакции k заменена коэффициентом $K_{\text{каж}}$, который зависит как от реакционных свойств горючего, так от закономерностей переноса и поэтому назван кажущейся константой скорости горения твердого углерода.

Скорость реакции горения зависит от природы топлива и физических условий: концентрации реагирующего газа на поверхности, температуры и давления. Температурная зависимость скорости химической реакции горения является наиболее сильной. В области низких температур скорость реакции мала и по потреблению кислорода во много раз меньше скорости, с которой кислород может быть доставлен диффузией. Процесс горения ограничивается скоростью самой реакции и не зависит от условий подвода кислорода, т.е. скорости воздушного потока, размера частиц и т.д.

Поэтому эта область протекания гетерогенного горения называется кинетической.

В кинетической области $\alpha_D \gg k$, поэтому в формуле (7.3) величиной $1/\alpha_D$ можно пренебречь и тогда получим

$$K_S^{O_2} = k C_0 \quad (7.6)$$

Равновесие между количеством доставляемого диффузией и расходуемого на реакцию кислорода устанавливается при малом градиенте его концентрации, благодаря чему величина концентрации кислорода на реакционной поверхности мало отличается от его значения в потоке. При высоких температурах кинетическое горение может наступать при больших скоростях воздушного потока и малых размерах частиц топли-

ва, т.е. при таком улучшении условий подвода кислорода, когда последний может быть доставлен в значительно большем количестве по сравнению с потребностью химической реакции.

Различные области протекания гетерогенного горения графически изображены на рисунке 7.1. кинетическая область I характеризуется кривой 1, которая показывает, что с ростом температуры скорость горения резко возрастает согласно закону Аррениуса. При некоторой температуре скорость горения становится соизмеримой со скоростью доставки кислорода к реакционной поверхности и тогда скорость горения становится зависящей не только от скорости химической реакции, но и от скорости доставки кислорода. В области II (кривая 1-2) скорости протекания этих двух стадий соизмеримы, ни одной из них нельзя пренебречь и поэтому скорость процесса горения определяется по формуле (7.3). С увеличением температуры скорость горения увеличивается, но в меньшей степени, чем в кинетической области, причем рост ее постепенно замедляется и, наконец, достигает своего максимума при переходе в диффузионную область (область III, кривая 2-3), оставаясь далее независимой от температуры. При более высоких температурах в этой области скорость реакции несколько возрастает, что доставляемый диффузией кислород мгновенно вступает в химическую реакцию, в результате чего концентрация кислорода на поверхности становится практически равной нулю.

В формуле (7.3) можно пренебречь значением l/k , тогда получим, что скорость горения определяется скоростью диффузии кислорода к реакционной поверхности, т.е.

$$K_S^{O_2} = \alpha_D C_0 \quad (7.7)$$

и поэтому эта область горения называется диффузионной. В диффузионной области скорость горения практически не зависит от свойств топлива и температуры. Влияние температуры сказывается лишь на изменении физических констант. В этой области на скорость горения сильно влияют условия доставки кислорода, а именно гидродинамические факторы: относительная скорость газового потока и размер частиц топлива. С увеличением скорости газового потока и уменьшением размера частиц, т.е. с ускорением доставки кислорода, скорость диффузионного горения увеличивается. В процессе горения устанавливается динамическое

равновесие между химическим процессом потребления кислорода и диффузионным процессом его доставки при определенной вели-

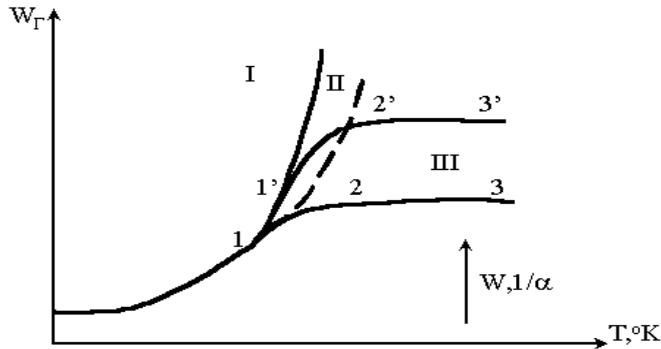


Рис.7.1. Области протекания гетерогенной реакции, I, I'- кинematическая, 2, 2'- промежуточная, 3, 3'- диффузионная

чине концентрации кислорода у реакционной поверхности. Концентрация кислорода у поверхности частицы зависит от соотношения скоростей этих двух процессов, при преобладании скорости диффузии она будет приближаться к концентрации в потоке, повышение же скорости реакции вызывает ее понижение.

Процесс горения в диффузионной области может перейти в промежуточную (кривая $1'-2'$) или даже в кинematическую область при усилении диффузии, например, при повышении скорости W потока или уменьшение размера частицы.

Таким образом, при увеличении скорости газового потока и при переходе к мелким частицам процесс сдвигается в сторону кинematического горения. Рост температуры сдвигает процесс в сторону диффузионного горения (кривая $2'-3'$).

Протекание гетерогенного горения в той или другой области для какого-либо частного случая зависит от данных конкретных условий. Основной задачей исследования процесса гетерогенного горения является установление областей протекания горения и выявление количественных закономерностей для каждой области.

7.3. Механизм воспламенения твердого топлива

Исследование сложного физико-химического процесса горения угольной пыли в топочной камере затруднительно. Широкое применение нашли исследования одиночной частицы, как элементарной составляющей пылевого факела.

Сферическая частица электродного угля с диаметром 9 мм, подвешенная в цилиндрической камере, омывалась нагретым воздухом. При температуре 700°C шарик нагревается до температуры теплоносителя, не меняя своей массы. Затем наблюдается медленное убывание массы и шарик самопроизвольно нагревается до 740-760°C, после чего температура шарика резко повышается, появляется интенсивное синее пламя окиси углерода CO, и масса шарика резко понижается: исходя из этого можно сделать вывод, что при медленном окислении образуются окиси CO и CO₂. Сгорание CO вблизи частицы способствует воспламенению шарика.

Горение шарика диаметром 16мм при вынужденном обдуве его при скоростях 0,2-0,4 м/сек. происходит равномерно, шар окутывается тонкой светящейся пленкой [12]. При скоростях выше 2,0 м/сек выгорание становится все более не симметричным. Горение идет только с лобовой части и мало с тыльной. От шарика вдоль потока тянется светящийся хвостобразный след газового пламени.

Наличие газового пламени указывает на то, что в процесс выгорания лобовой части образуются CO₂ и CO, которые сдуваются потоком и, сгорая, препятствуют подводу кислорода к тыльной части шара, а следовательно, и ее горению.

Процесс химического реагирования частицы; обтекаемой потоком, с малой скоростью представлен на рис.7.2, а [8]. Основным (первичным) процессом считается реагирование углерода с кислородом, поступающим к поверхности частицы из окружающего пространства за счет диффузии с образованием окиси углерода и углекислоты. Продукты сгорания покидают частицу, направляясь в окружающее пространство.

Дальнейшее состояние окислов зависит от условий протекания процесса и в особенности от температуры.

При сравнительно невысоких температурах или повышенных скоростях обтекания образующаяся окись углерода может быть вынесена в окружающую среду - I. При более высоких температурах окись углерода может вступить во вторичную реакцию и сгореть, потребляя часть кислорода, поступающего к поверхности частицы - 1'.

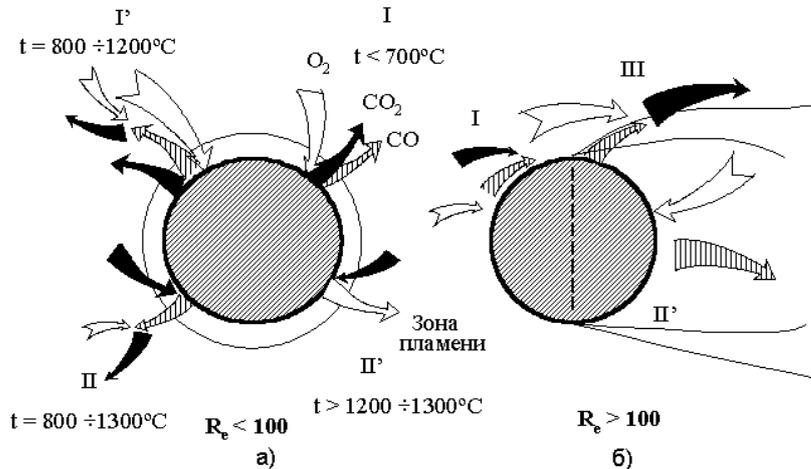


Рис.7.2 Схема реагирования частицы углерода

Углекислота может частично возвратиться на поверхность частицы и в случае достаточной температуры - выше $1200 - 1300^\circ\text{C}$ вступить во вторичную реакцию с углеродом, образуя окись углерода - II. При очень высокой температуре процесс восстановления CO_2 может протекать настолько быстро, что во вторичном реагировании будет образовываться такое количество окиси углерода, которое, сгорая, будет потреблять все количество кислорода до поступления его к частице II'.

В случае смывания частиц потоком с большой скоростью с лобовой стороны могут протекать только гетерогенные процессы-1 и II' (рис.7.2 б). Процесс догорания окиси углерода удаляется от частицы и протекает на границе циркуляционной зоны в кормовой части потока - III. Процесс восстановления - II' может идти с лобовой стороны, но главным образом протекает в тыльной части, где кислород отсутствует. При высоких тем-

пературах его интенсивность повышается и выгорание тыльной стороны частицы становится заметным. При температурах 900-1300°C можно считать, что осуществляются только процессы - I и III, пространственно отделенные друг от друга.

Глава 8. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

8.1. Горение жидких топлив со свободной поверхности

Каждое жидкое горючее, как и любое жидкое вещество, при данной температуре обладает определенной упругостью пара над своей поверхностью, которая увеличивается с ростом температуры.

При зажигании жидкого горючего, имеющего свободную поверхность, загорается пар, содержащийся в пространстве над поверхностью, образуя горящий факел. За счет тепла, излучаемого факелом, испарение резко увеличивается. При установившемся режиме теплообмена между факелом и зеркалом жидкости количество испаряющегося, а, следовательно, и сгорающего горючего достигает максимального значения и далее остается постоянным во времени.

Интенсивность излучения зоны горения на зеркало испарения не зависит от его формы и величины, а зависит только от физико-химических свойств горючего и является характерной константой для каждого жидкого горючего.

Температура жидкого горючего, при которой пары над его поверхностью образуют с воздухом смесь, способную воспламениться при поднесении источника зажигания, называется температурой вспышки.

Ввиду того, что тепло, излучаемого факелом на зеркало горючей жидкости, расходуется на подогрев жидкости до температуры кипения и на парообразование, можно записать уравнение теплового баланса для 1м² зеркала испарения в виде

$$q_{II} = W_{\Gamma} [c_{cp}(t_k - t_0) + r] \quad (8.1)$$

где q_{II} - количество тепла, излучаемого факелом на зеркало жидкости, кВт/м; W_{Γ} - скорость горения, отнесенная к единице поверхности испарения, кг/(м²с); c_{cp} - средняя теплоемкость жидкости, кДж/(кг·°К); t_k - температура кипения жидкости, °К; t_0 - температура горючей жидкости до опыта, °К; r - теплота парообразования, кДж/кг.

Из уравнения (8.1) видно, что для данной жидкости массовая скорость горения со свободной поверхности зависит от температуры подогрева жидкости и интенсивности излучения ее диффузионного факела на зеркало испарения, а для различных жидкостей зависит также от величины теплоты парообразования и теплоемкости (табл.8.1).

Химическая реакция протекает в очень тонком слое фронта факела, толщина которого не превышает нескольких долей миллиметра. Объем, занимаемый факелом, делится на две зоны: внутри факела находятся пары горючей жидкости и продукты сгорания, а вне зоны горения - смесь продуктов сгорания с воздухом.

Горение восходящих внутри факела паров жидких топлив можно представить состоящим из двух стадий: диффузионного подвода кислорода к зоне горения и самой химической реакции. Скорости этих двух стадий неодинаковы: химическая реакция при высоких температурах протекает очень быстро, тогда как диффузионный подвод кислорода - медленный процесс, ограничивающий скорость горения. Следовательно, в данном случае горение протекает в диффузионной области, а скорость горения определяется скоростью диффузии кислорода к зоне горения.

Таблица 8.1.

Массовая скорость горения и интенсивность излучения диффузионного факела на зеркало испарения

Горючее	Плотность, г/см ³ , ρ	Массовая скорость горения, кг/ (м ³ ·ч)	Интенсивность излучения, кВт/м ²
Керосин	0,845	49,33	12,1
Автобензин	0,77	80,85	14,3
Бензол	0,875	45,37	23,3
Метиловый спирт	0,80	57,60	19,7

Так как условия подвода кислорода к зоне горения при сжигании различных жидких горючих со свободной поверхности примерно одинаковы, следует ожидать, что скорость их горения, отнесенная к фронту пламени, т.е. к боковой поверхности факела, также должна быть одинакова, а длина факела будет тем больше, чем больше скорость испарения (табл.8.2) [13].

Отсюда можно сделать вывод о том, что теплонапряжение боковой поверхности факела, устанавливающегося над свободной поверхностью жидкого горючего, практически не зависит от диаметра тигля и рода топлива.

Специфической особенностью горения жидких горючих со свободной поверхности является большой химический недожог q_3 и каждое горючее имеет свое значение этой величины: для спирта $q_3= 5,3\%$, для бензина $q_3=12,7\%$, для керосина $q_3=17,7\%$, для бензола $q_3=18,5\%$.

Таблица 8.2.

Горючее	Тигель	Размер тигля, мм	Скорость горения, отнесенная к поверхности фронта пламени	
			кг/(м ³ ·ч)	кВт/м ²
Спирт	Цилиндрический	D=15	22,2	150
	Цилиндрический	D=25,5	22,2	150
	Прямоугольный	31,8x5	22,5	152
Бензин	Цилиндрический	D=45	11,6	133,5
	Прямоугольный	31,8x5	12,7	146
Бензол	Цилиндрический	D=15	12,9	124
	Цилиндрический	D=45	12,1	116,4

Парообразные углеводороды при движении внутри конусообразного факела до фронта пламени при нахождении в области высоких температур при отсутствии кислорода подвергаются термическому разложению вплоть до образования свободного углерода и водорода по уравнению:



Свечение пламени обуславливается нахождением в нем частиц свободного углерода. Последние, раскалившись за счет выделяемого при горении тепла, излучают более или менее яркий свет. Часть свободного углерода не успевает сгорать и в виде сажи уносится продуктами сгорания, образуя коптящий факел. Чем больше содержания углерода в жидком топливе и чем меньше насыщен он водородом, тем больше образование чистого углерода, ярче факел, больше химический недожог.

Исследования горения жидких горючих со свободной поверхности показали, что:

- 1) горение жидких топлив происходит после их испарения в паровой фазе. Скорость горения жидких топлив со свободной поверхности определяется скоростью их испарения за счет тепла, излучаемого зоной горения, при установившемся режиме теплообмена между факелом и зеркалом испарения;
- 2) скорость горения жидких горючих со свободной поверхности растет с увеличением температуры их подогрева, с переходом к горючим с большей интенсивностью излучения зоны горения, меньшей теплотой парообразования и теплоемкостью и не зависит от величины и формы зеркала испарения;
- 3) интенсивность излучения зоны горения на зеркало испарения, горящего со свободной поверхности жидкого горючего, зависит только от его физико-химических свойств и является характерной константой для каждого жидкого топлива;
- 4) теплонапряжение фронта диффузионного факела над поверхностью испарения жидкого горючего практически не зависит от диаметра тигля и рода топлива;

5) горению жидких горючих со свободной поверхности присущ повышенный химический недожог, величина которого характерна для каждого горючего.

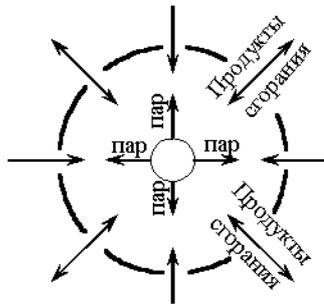
8.2. Модель горения капли жидкого топлива

Капля жидкого топлива окружена атмосферой, насыщенной парами этого горючего. Вблизи от капли по сферической поверхности с диаметром d_L устанавливается зона горения. Реакция горения протекает весьма быстро и зона горения очень тонка. Скорость горения определяется наиболее медленной стадией - скоростью испарения горючего.

В пространстве между каплей и зоной горения находятся пары жидкого топлива и продукты горения. В пространстве вне зоны горения - воздух и продукты сгорания.

В зону горения изнутри диффундируют пары топлива, а снаружи - кислород и протекает процесс горения. Из зоны горения тепло переносится наружу и к капле, а продукты сгорания диффундируют в окружающее пространство и в пространство между зоной горения и каплей (рис.8.1)

Рис.8.1. Схема горения капли жидкого топлива



По мере выгорания капли из-за уменьшения поверхности общее испарение уменьшается, зона горения суживается и исчезает при полном выгорании капли.

Количество кислорода, диффундирующее к шаровой поверхности при прочих равных условиях, пропорционально квадрату ее диаметра, поэтому установление зоны горения на некотором удалении от капли обуславливает большую скорость ее горения по сравнению с такой же частицей твердого топлива, при горении которой реакция протекает практически на самой поверхности.

Так как скорость горения жидкого топлива определяется скоростью испарения, то время ее выгорания можно рассчитать на основе уравнения теплового баланса ее испарения за счет тепла, получаемого из зоны горения:

$$qF d\tau = -k[c_{cp}(t_k - t_0) + r] dV \quad (8.4)$$

где q -количество тепла, получаемое из зоны горения единицей поверхности капли в единицу времени, кВт/м²; F - поверхность капли в текущий момент времени, м²; τ - время полного выгорания капли, с; S - плотность жидкого горючего, кг/м³; $dV = FdR$ - уменьшение объема капли за промежуток времени $d\tau$.

Из уравнения (8.4) определим время полного выгорания капли жидкого горючего:

$$\tau = - \int_{R_0}^0 \frac{k[(t_k - t_0)r]}{q} dR \quad (8.5)$$

Из большого опытного материала следует, что выгорание капли пропорционально квадрату ее начального диаметра. Поскольку горение капель удовлетворяет закону Срезневского о линейной зависимости квадрата диаметра испаряющейся или горящей в диффузионном режиме капли от времени, то как характерную величину для горения капли принимают коэффициент горения

$$k = \frac{d_0^2 - d^2}{\tau}; \text{ мм}^2/\text{с} \quad (8.6)$$

При горении в воздухе с температурой 800-900°С и скоростях обтекания каплей до 1м/с, для бензина $k=1,3-1,5$, для керосина $k=1-1,3$ мм²/с, для мазута и солярового масла значение k приблизительно такое же. Коэффициент k возрастает с повышением температуры среды и концентрации кислорода, которые приводят к повышению температуры в зоне горения, а также с ростом скорости обтекания капли, приводящим к увеличению величины коэффициента теплоотдачи.

При горении сравнительно крупных каплей увеличивается расстояние от поверхности капли до зоны горения, вследствие чего роль конвективного теплообмена с каплей уменьшается и начинает превалировать передача тепла излучением из зоны горения.

В этом случае тепловой поток, воспринимаемый каплей, будет

$$q = q_{\text{л}} \quad (8.7)$$

где q - интенсивность излучения диффузионного пламени на поверхности капли.

Выше было отмечено, что при горении со свободной поверхности интенсивность излучения диффузионного пламени не зависит от величины и формы зеркала испарения. Поэтому значения $q_{\text{л}}$, полученные для горения со свободной поверхности, могут быть использованы для расчета выгорания капли жидкого топлива - подставив величину q по (8.7) в выражение (8.5) получим формулу для времени выгорания капли:

$$\tau = \frac{k[(t_k - t_0)c_{cp} + r]}{q} dR \quad (8.8)$$

Однако процесс выгорания капли жидкого топлива протекает значительно сложнее и еще не создана теория, достаточно точно описывающая этот процесс.

8.3. Сжигание жидких топлив в факеле

Поскольку горение жидких топлив происходит после их испарения в паровой фазе, то его интенсификация связана с интенсификацией испарения и смесеобразования. Это достигается за счет увеличения по-

верхности испарения путем распыления жидкого топлива на мельчайшие капельки, хорошего смешения образовавшихся паров с воздухом при равномерном распределении мелкодисперсного топлива в нем. Эти две задачи выполняют, применяя горелки с форсунками, которыми распыляют жидкое топливо в потоках воздуха, подаваемых в камерную топку через воздухонаправляющие аппараты горелок.

В прямоточном факеле воздух для горения подается в устье форсунки, захватывает тонко распыленное жидкое топливо и образует в топочной камере неизотермическую затопленную струю (рис.8.2). Струя, распространяясь, нагревается за счет увеличения продуктов сгорания высокой температуры и капли топлива испаряются.

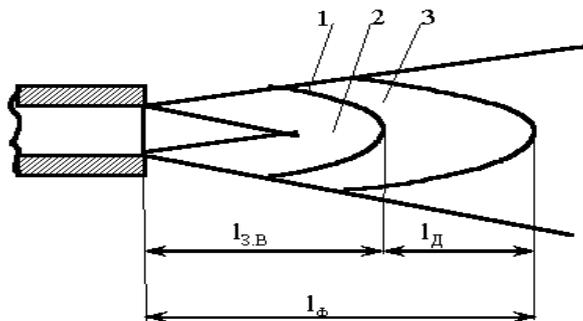


Рис.9.2. Схема факела жидкого топлива.

Процесс горения жидкого топлива можно разбить на следующие стадии: распыление жидкого топлива, испарение и образование газозвоздушной смеси, воспламенение горючей смеси и горение последней.

Температура и концентрация газовой смеси изменяются по сечению струи. По мере приближения к внешней границе струи температура повышается, а концентрация компонентов горючей смеси падает. Скорость распространения пламени зависит от состава, концентрации и температуры и достигает максимальной величины в наружных слоях струи.

В мазутном факеле воспламенение начинается у корня с периферии и затем распространяется вглубь струи на все сечение, достигая ее оси на значительном расстоянии $l_{з.в}$ от форсунки.

Зона воспламенения принимает форму вытянутого конуса. Положение зоны воспламенения зависит от скорости смеси; зона занимает такое положение, при котором во всех ее точках устанавливается равновесие между скоростью распространения пламени и скоростью движения.

Горение основной части парообразных углеводородов происходит в зоне воспламенения, занимающей наружный слой факела небольшой толщины. Горение высокомолекулярных углеводорода, сажи, свободного углерода и неиспарившихся капель жидкого топлива продолжается за зоной воспламенения и требует определенного пространства для догорания, обуславливающего общую длину факела $l_{ф}$.

Зона воспламенения 1 делит пространство, занимаемое факелом, на две области: внутреннюю 2 и наружную 3. Во внутренней области парообразные углеводороды подвергаются нагреву, который сопровождается окислением и расщеплением их. Процесс окисления начинается при сравнительно низких температурах - 200-300°C. При температурах 350-400°C и выше наступает процесс термического расщепления.

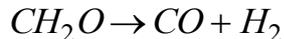
Процесс окисления углеводородов благоприятствует последующему процессу горения, так как при этом выделяется некоторое количество тепла и повышается температура, а наличие кислорода в составе углеводородов способствует их дальнейшему окислению. Процесс термического расщепления является нежелательным, так как образующиеся при этом высокомолекулярные углеводороды сгорают трудно.

Горение углеводородов начинается с присоединения ими кислорода с образованием спиртов и альдегидов. Образовавшиеся продукты или окисляются, или расщепляются далее до формальдегидов:

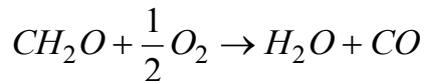


Образовавшийся формальдегид в зависимости от избытка кислорода может вступать в одну из трех следующих реакций:

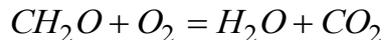
1) при отсутствии кислорода происходит расщепление на водород и окись углерода



2) при наличии кислорода - частичное окисление с выделением продукта полного горения водорода



3) при большом количестве кислорода происходит полное сгорание формальдегида



Отсюда видно, что предварительное окисление углеводородов успевают закончиться образованием формальдегидов, процесс горения пойдет без образования тяжелых углеводородов и, в частности, сажи, даже в случае нехватки кислорода могут образовываться лишь H_2 и CO , сравнительно легко и быстро дожигаемые в топке. В таких благоприятных условиях протекает горение периферийных струй.

Капли жидкого топлива центральных струй факела находятся в среде менее насыщенной кислородом и более длительно пребывают в этой области. В этих условиях пары углеводорода нагреваются свыше температуры термоустойчивости, и происходит их термическое расщепление. Характер расщепления главным образом зависит от температуры и в меньшей степени от вида мазута.

При температурах до 500°C сложные углеводороды расщепляются более симметрично с образованием более мелких молекул; при повышении температуры расщепление происходит все ближе к концам цепи строения молекул.

При температуре 650°C и выше расщепление происходит несимметрично с образованием, с одной стороны, водорода и простейших углеводородов, а с другой стороны - тяжелых вплоть до высокомолекулярных углеводородов, т.е. кокса и сажи, которые сгорают очень трудно.

Поэтому при сжигании мазута необходимо препятствовать созданию высоких температур.

Для этого весь воздух, необходимый для горения, следует подавать в корень факела. В этом случае наличие большого количества кислорода во внутренней области будет, с одной стороны, благоприятствовать окислительным процессам, а другой - понижать температуру.

Смесь, получающаяся при сжигании мазута, содержит паро- и газообразные углеводороды, жидкие и твердые соединения (т.е. все три фазы -газообразную, жидкую и твердую).

В факеле зажигание капель осуществляется за счет конвективного нагрева; вокруг каждой капли устанавливается зона горения.

Твердые соединения - сажа и кокс сгорают так же, как гетерогенное горение твердого топлива.

Свободный углеводород и сажа в среде с высокой температурой при наличии достаточного кислорода могут сгорать. В случае же местного недостатка воздуха или невысокой температуры они сгорают не полностью, окрашивая продукты сгорания в черный цвет - коптящий факел.

Зона догорания продуктов неполного сгорания, следующая за зоной горения, увеличивает общую длину факела $l_{\text{ф}}$.

Химический недожог, характерный для горения жидких топлив, со свободной поверхности при сжигании их в факеле, соответствующими режимными мероприятиями может и должен быть сведен практически к нулю.

Таким образом, для интенсификации сжигания мазута необходимо:

- 1) хорошее распыление;
- 2) предварительный подогрев воздуха и мазута способствует газификации мазута, что благоприятствует зажиганию и горению;
- 3) весь воздух, необходимый для горения, следует подавать в корень факела;
- 4) рациональной конструкцией топливосжигающего устройства и правильной ее установкой необходимо обеспечить хорошее перемешивание распыленного топлива с воздухом, а так же перемешивание в горящем факеле, особенно в конечной его части;
- 5) температура в факеле должна поддерживаться на достаточно высоком уровне и для обеспечения интенсивного завершения процесса горения в конце факела должна быть не ниже 1000-1050 °С;
- 6) факелу должно быть обеспечено достаточное пространство для развития процесса горения, так как в случае соприкосновения продуктов сгорания (до завершения процесса горения) с холодными поверхностями нагрева парогенератора температура может понизиться и не догоревшие частицы сажи и свободного углерода могут не догорать.

Глава 9. ЗАДАЧИ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Задача 9.1. Определить состав рабочей массы челябинского угля марки БЗ, если его элементарный состав горючей массы: $C^G = 71,5\%$; $H^G = 5,2\%$; $S_{\text{Л}}^G = (S_{\text{OP}}^G + S_{\text{K}}^G) = 2,7\%$; $N^G = 1,7\%$; $O^G = 18,9\%$, зольность по сухой массе $A^C = 34\%$ и влажность рабочая $W^P = 17\%$.

Решение. Зольность рабочей массы топлива определяем по формуле пересчета из табл. 3.1.

$$A^P = A^C \frac{100 - W^P}{100} = 34 \frac{100 - 17}{100} = 28,2\%.$$

Элементарный состав рабочей массы топлива находим, пользуясь формулами пересчета из табл. 3.1.

$$C^P = C^o \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 71,5 \frac{100 - (28,2 + 17)}{100} = 39,2\%;$$

$$H^P = H^o \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 5,2 \frac{100 - (28,2 + 17)}{100} = 2,8\%;$$

$$S_o^m = S_o^o \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 2,7 \frac{100 - (28,2 + 17)}{100} = 1,5\%;$$

$$N^P = N^o \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 1,7 \frac{100 - (28,2 + 17)}{100} = 0,9\%;$$

$$O^P = O^o \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 18,9 \frac{100 - (28,2 + 17)}{100} = 10,4\%$$

Для проверки точности вычислений просуммируем составляющие элементы рабочей массы топлива:
 $C^P + H^P + S_{\text{л}}^P + N^P + O^P + A^P + W^P = 39,2 + 2,8 + 1,5 + 0,9 + 10,4 + 28,2 + 17 = 100\%$. **Задача 9.2.** Определить состав горючей массы кизеловского угля марки Гб, если его элементарный состав рабочей массы:

$$C^P = 52,7\%; H^P = 3,9\%; S_o^P = 4,2\%; N^P = 0,9\%; O^P = 6,3\%; A^P = 26,6\%; W^P = 5\%.$$

Ответ: $C^d = 77\%; H^d = 5,7\%; S_o^d = 6,8\%; N^d = 1,3\%; O^d = 9,2\%$.

Задача 9.3. Определить состав рабочей массы донецкого угля, если его элементарный состав горючей массы: $C^G = 75,5\%; H^G = 5,5\%; S_{\text{л}}^G = 4,2\%; N^G = 1,6\%; O^G = 13,2\%$; зольность по сухой массе $A^C = 18\%$ и влажность рабочая $W^P = 13\%$.

Ответ: $A^P = 15,7\%; C^P = 53,8\%; H^P = 3,9\%; S_o^m = 3,0\%; N^P = 1,2\%; O^P = 9,4\%$.

Задача 9.4 Определить низшую и высшую теплоту сгорания рабочей массы угля марки Д состава: $C^G = 78,5\%; H^G = 5,6\%; S_{\text{л}}^G = 0,4\%; N^G = 2,3\%; O^G = 13,2\%$. Зольность по сухой массе $A^C = 9,5\%$ и влажность рабочая $W^P = 10,5\%$.

Решение. Зольность рабочей массы топлива определяем по формуле пересчета из табл. 3.1.

$$A^P = A^C \frac{100 - W^P}{100} = 9,5 \frac{100 - 10,5}{100} = 8,5\%.$$

Элементарный состав рабочей массы топлива находим, пользуясь формулами пересчета из табл. 3.1

$$C^P = C^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 78,5 \frac{100 - (8,5 + 10,5)}{100} = 63,6\%;$$

$$H^P = H^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 5,6 \frac{100 - (8,5 + 10,5)}{100} = 4,5\%;$$

$$S_{\text{Л}}^P = S_{\text{Л}}^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 0,4 \frac{100 - (8,5 + 10,5)}{100} = 0,3\%;$$

$$N^P = N^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 2,3 \frac{100 - (8,5 + 10,5)}{100} = 1,9\%;$$

$$O^P = O^{\Gamma} \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} = 13,2 \frac{100 - (8,5 + 10,5)}{100} = 10,7\%;$$

Низшую теплоту сгорания рабочей массы топлива определяем по формуле (3.9)

$$\begin{aligned} Q_H^P &= 338C^P + 1025H^P - 108,5(O^P - S_{\text{Л}}^P) - 25W^P = \\ &= 338 \cdot 63,6 + 1025 \cdot 4,5 - 108,5(10,7 - 0,3) - 25 \cdot 10,5 = 24718 \text{ кДж / кг.} \end{aligned}$$

Высшую теплоту сгорания рабочей массы топлива находим по формуле (3.8)

$$Q_B^P = Q_H^P + 225H^P + 25W^P = 24718 + 224 \cdot 4,5 + 25 \cdot 10,5 = 25988 \text{ кДж / кг.}$$

Задача 9.5 Определить низшую теплоту сгорания рабочей массы угля марки Г, если его низшая теплота сгорания горючей массы $Q_H^G = 32470 \text{ кДж / кг}$, зольность по сухой массе $A^C = 19,5\%$ и влажность рабочая $W^P = 7\%$.

Ответ: $Q_H^P = 24145 \text{ кДж / кг}$.

Задача 9.6 Определить низшую и высшую теплоту сгорания горючей массы кизеловского угля марки Г-6, если $Q_H^P = 21500 \text{ кДж / кг}$; $H^P = 3,9\%$; $A^P = 26,6\%$; $W^P = 5\%$.

Ответ: $Q_H^G = 31500 \text{ кДж / кг}$; $Q_B^G = 32902 \text{ кДж / кг}$.

Задача 9.7 На складе котельной имеется $60 \cdot 10^3 \text{ кг}$ бурого угля Ангренского месторождения, элементарный состав которого по горючей массе: $C^G = 76,5\%$; $H^G = 3,8\%$; $S_{\text{Л}}^G = 2,4\%$; $N^G = 0,4\%$; $O^G = 16,9\%$; зольность по сухой массе $A^C = 17,5\%$ и влажность рабочая $W^P = 36\%$. Определить запас угля на складе в кг условного топлива.

Ответ: $V_{\text{г}} = 27370 \text{ кг}$.

Задача 9.8. При транспортировании бурого угля Подмосковского бассейна в количестве $3 \cdot 10^6 \text{ кг}$ его влажность увеличивалась с $W^P = 33\%$ до $W_1^P = 35\%$. Определить потерю условного топлива во время транспортирования, если известно, что при $W^P = 33\%$ низшая теплота сгорания рабочей массы $Q_H^P = 10600 \text{ кДж/кг}$.

Задача 9.9 Определить объем продуктов полного сгорания на выходе из топki, а также теоретическое и действительное количество воздуха, необходимое для сгорания 1 м^3 природного газа Мелитопольского место-

рождения состава: $CO_2 = 0,2\%$; $CH_4 = 97,9\%$; $C_2H_4 = 0,1\%$; $N_2 = 1,8\%$. Коэффициент избытка воздуха в топке $\alpha_T = 1,2$.

Решение. Теоретическое количество воздуха, необходимое для полного сгорания 1 м³ топлива, определяем по формуле:

$$V^0 = 0,0478 \left[0,5CO + 0,5H_2 + 1,5H_2S + 2CH_4 + \sum (m+n/4)C_mH_n - O_2 \right] =$$

$$0,0478(2 \cdot 97,9 + 3 \cdot 0,1) = 9,37 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Действительное количество воздуха — по формуле $V_D = \alpha_T V^0 = 1,2 \cdot 9,37 = 11,24 \text{ м}^3 / \text{м}^3$.

Объем сухих газов при $\alpha_T = 1,2$

$$V_{\dots d} = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + (\alpha_T - 1)V^0 = 0,01(CO_2 + CO + H_2S + CH_4 + 2C_2H_4) +$$

$$+ 0,79V^0 + N_2 / 100 + (\alpha_T - 1)V^0 = 0,01(0,2 + 97,9 + 2 \cdot 0,1) + 0,79 \cdot 9,37 +$$

$$+ 1,8 / 100 + (1,2 - 1) \cdot 9,37 = 10,28 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Объем водяных газов при $\alpha_T = 1,2$

$$V_{H_2O} = 0,01(H_2S + H_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 0,124d_d) + 0,016 \alpha_d V^0 =$$

$$= 0,01(2 \cdot 97,9 + 2 \cdot 0,1) + 0,016 \cdot 1,2 \cdot 9,37 = 2,14 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Объем продуктов полного сгорания

$$V_G = V_{CG} + V_{H_2O} = 10,28 + 2,14 = 12,42 \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Задача 9.10 Определить теоретическое и действительное количество воздуха, необходимое для сжигания 2000 кг/ч каменного угля состава:

$C^P = 50,6\%; H^P = 3,7\%; S_{II}^P = 4\%; N^P = 1,1\%; O^P = 8\%; A^P = 19,6\%; W^P = 13\%$ и $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ природного газа Ухтинского месторождения состава: $CO_2 = 0,3\%; CH_4 = 88\%; C_2H_6 = 1,9\%; C_3H_8 = 0,2\%; C_4H_{10} = 0,3\%; N_2 = 9,3\%$, при коэффициентах избытки воздуха в топочной камере соответственно $\alpha_T=1,4$ и $\alpha_T=1,1$.

Ответ: $V^0=19584 \text{ м}^3$; $V_D=24756 \text{ м}^3$.

Задача 9.11 В топке котельного агрегата сжигается 600 м^3 природного газа Ставропольского месторождения состава: $CO_2 = 0,1\%; CH_4 = 98\%; C_2H_6 = 0,4\%; C_3H_8 = 0,2\%; N_2 = 1,3\%$. Определить объем продуктов сгорания при $\alpha_T=1,15$.

Ответ: $V_T=7149 \text{ м}^3$.

Задача 9.12 Определить объем сухих газов, получаемых при полном сгорании в слое 800 кг донецкого угля марки Д состава: $C^T = 75,5\%; H^T = 5,5\%; S_{II}^T = 4,2\%; N^T = 1,6\%; O^T = 13,2\%$; зольность по сухой массе $A^C = 18\%$ и влажность рабочая $W^P = 13\%$. Коэффициент избытка воздуха в топочной камере $\alpha_T=1,4$.

Ответ: $V_{C,T}= 6453 \text{ м}^3$.

Задача 9.13 Определить объем двух и трехатомных газов и содержание в них CO_2 и SO_2 , получаемых при полном сгорании 1 кг донецкого угля марки ППМ состава:

$C^P = 38,6\%; H^P = 2,6\%; S_o^P = 3,8\%; N^P = 0,8\%; O^P = 3,1\%; A^P =$
 $= 40,1\%; W^P = 11,0\%$, если известно, что дымовые газы при

полном сгорании содержат $RO_2^{\max} = 18,7\%$.

Решение. Объем трехатомных газов определяем по

$$V_{RO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2} = 0,0187(C^P + 0,375S_{II}^P) = 0,0187(38,6 + 0,375 \cdot 3,8) = 0,75 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Объем сухих газов находим по формуле

$$V_{C.F} = \left(\frac{V_{RO_2}}{RO_2^{\max}} \right) 100 = \left(\frac{0,75}{18,7} \right) 100 = 4,01 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Объем двухатомных газов

$$V_{R_2} = V_{C.F} - V_{RO_2} = 4,01 - 0,75 = 3,26 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Содержание SO_2 в сухих газах определяем по формуле

$$\begin{aligned} CO_2 &= (V_{CO_2} / V_{...d}) 100 = (0,0817 \cdot 0,375 S_o^m / V_{...d}) 100 = \\ &= (0,0817 \cdot 38,6 / 4,01) 100 = 18\% \end{aligned}$$

Содержание SO_2 в сухих газах находим по формуле

$$\begin{aligned} SO_2 &= (V_{SO_2} / V_{...d}) 100 = (0,0187 \cdot 0,35 S_o^m / V_{...d}) 100 = \\ &= (0,0187 \cdot 0,375 \cdot 3,8 / 4,01) 100 = 0,7\% \end{aligned}$$

Задача 9.14 Определить объем трехатомных газов и содержание в них CO_2 и SO_2 , получаемых при полном сгорании 1 кг бурого угля Золочевского месторождения состава: $C^P = 28,2\%$; $H^P = 2,3\%$; $S_o^P = 3,6\%$; $N^P = 0,4\%$; $O^P = 9,6\%$; $A^P = 18,9\%$; $W^P = 37\%$, если известно, что дымовые газы содержат $RO_2^{\max} = 19,2\%$.

Ответ: $V_{RO_2} = 0,55 \text{ м}^3 / \text{кг}$; $CO_2 = 18,3\%$; $SO_2 = 0,9\%$.

Задача 9.15 В топке котельного агрегата сжигается $5 \cdot 10^3$ кг/ч донецкого угля марки Т состава: $C^P = 70,6\%$; $H^P = 3,4\%$; $S_O^P = 2,7\%$; $N^P = 1,2\%$; $O^P = 1,9\%$; $A^P = 15,2\%$; $W^P = 5\%$. Определить, сколько воздуха необходимо добавить в топку, если известно, что в дымовых газах при полном сгорании содержание RO_2 снизилось с 15 до 13%.

Ответ: $V_B = 6840$ м³/ч.

Задача 9.16 В топке котельного агрегата сжигается 1 кг бурого угля Александрийского месторождения состава: $C^P = 70,6\%$; $H^P = 3,4\%$; $S_O^P = 2,7\%$; $N^P = 1,2\%$; $O^P = 1,9\%$; $A^P = 15,2\%$; $W^P = 5\%$. Определить объем азота N_2 в газах и коэффициент избытка воздуха при полном сгорании, если $RO_2 = 15\%$.

Ответ: $V_{N_2} = 5,69$ м³ / кг; $\alpha_T = 1,23$.

Задача 9.17 Определить объем сухих газов и коэффициент избытка воздуха при полном сгорании природного газа состава: $CO_2 = 0,2\%$; $CH_4 = 94\%$; $C_2H_6 = 1,2\%$; $C_3H_8 = 0,7\%$; $C_4H_{10} = 0,4\%$; $C_5H_{12} = 0,2\%$; $N_2 = 3,3\%$, если продукты сгорания содержат $RO_2 = 16\%$; $O_2 = 4,0\%$.

Ответ: $V_{C.T} = 6,33$ м³/м³; $\alpha_T = 1,23$.

Задача 9.18 В топке котельного агрегата сжигается многосернистый мазут состава: $C^P = 83,4\%$; $H^P = 10\%$; $S_{II}^P = 2,9\%$; $N^P = 0,2\%$; $O^P = 0,2\%$; $A^P = 0,3\%$; $W^P = 3\%$. Определить коэффициент избытка воздуха при полном сгорании, если $RO_2 = 14\%$.

Ответ: $\alpha_T = 1,16$.

Задача 9.19 Определить энтальпию продуктов сгорания на выходе из топки, получаемых при полном сгорании 1 кг карагандинского угля состава: $C^P = 57\%$; $H^P = 3,4\%$; $S_{II}^P = 0,8\%$; $N^P = 0,9\%$; $O^P = 5,4\%$; $A^P = 25\%$; $W^P = 7,5\%$, если известно, что температура газов на выходе из топки равна $t_T = 1000^\circ C$, $\alpha_T = 1,3$.

Решение. Теоретически необходимое количество воздуха определяем по формуле

$$V^0 = 0,089C^P + 0,266H^P + 0,033(S_{II}^P - O^P) = 0,089 \cdot 57 + 0,266 \cdot 3,4 + 0,033 \cdot (0,8 - 5,4) = 5,82 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

Объем трехатомных газов

$$V_{RO_2} = 0,0187(C^P + 0,375S_{II}^P) = 0,0187(57 + 0,375 \cdot 0,8) = 1,07 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

Теоретический объем азота

$$V_{N_2}^0 = 0,79V^0 + 0,8N^P/100 = 0,79 \cdot 5,82 + 0,8 \cdot 0,9/100 = 4,6 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

Теоретический объем водяных паров — по формуле

$$V_{H_2O}^0 = 0,0124(9H^P + W^P) + 0,0161V^0 = 0,0124(9 \cdot 3,4 + 7,5) + 0,0161 \cdot 5,82 = 0,56 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

Энтальпию продуктов сгорания при $\alpha=1$ и температуре газов $t_T=1000^\circ C$ — по формуле

$$J_{\partial}^0 = V_{RO_2}(c_{\partial})_{CO_2} + V_{N_2}^0(c_{\partial})_{N_2} + V_{H_2O}^0(c_{\partial})_{H_2O} = 1,07 \cdot 2202 + 4,6 \cdot 1394 + 0,56 \cdot 1725 = 9734 \text{ кДж} / \text{кг}$$

Значения $(c_{\partial})_{CO_2}$, $(c_{\partial})_{N_2}$ и $(c_{\partial})_{H_2O}$ при температуре газов $t_T=1000^\circ C$ взяты из {10}.

Энтальпия воздуха при $\alpha=1$ и температуре газов $t_r=1000^\circ\text{C}$ — по формуле (1.50)

$$J_B^0 = V^0 (c\vartheta)_B = 5,82 \cdot 1436 = 8358 \text{ кДж / кг}.$$

Значение $(c\vartheta)_B$ при температуре газов $t_r=1000^\circ\text{C}$ взяты из {10}.

Энтальпию продуктов полного сгорания 1 кг угля при $t_r=1000^\circ\text{C}$ определяем по формуле

$$J_{\Gamma} = J_{\Gamma}^0 + (\alpha_T - 1)J_B^0 = 9734 + (1,3 - 1)8358 = 12242 \text{ кДж / кг}.$$

Задача 9.20 В топке котельного агрегата сжигается 1 кг угля марки АШ состава: $C^P = 70,5\%$; $H^P = 1,4\%$; $S_{II}^P = 1,7\%$; $N^P = 0,8\%$; $O^P = 1,9\%$; $A^P = 16,7\%$; $W^P = 7\%$. Определить энтальпию избыточного воздуха на выходе из топки, получаемую при полном сгорании угля, если температура газов на выходе из топки $t_r=1050^\circ\text{C}$. Коэффициент избытка воздуха в топочной камере $\alpha_T=1,3$.

Ответ: $J_B=3015$ кДж/кг.

Задача 9.21 Определить энтальпию продуктов сгорания на выходе из топки, получаемых при полном сгорании 1 м³ природного газа состава: $CH_4 = 92,2\%$; $C_2H_6 = 0,8\%$; $C_4H_{10} = 0,1\%$; $N_2 = 6,9\%$, если температура газов на выходе из топки $t_r=1000^\circ\text{C}$. Коэффициент избытка воздуха в топочной камере $\alpha_T=1,1$.

Ответ: $J_{\Gamma}=16758$ кДж/м³.

Задача 9.22 Определить энтальпию продуктов сгорания на выходе из топки, получаемых при полном сгорании 1 кг малосернистого мазута состава: $C^P = 85,3\%$; $H^P = 10,2\%$; $S_{II}^P = 0,5\%$; $N^P = 0,3\%$; $O^P = 0,4\%$; $A^P = 0,3\%$; $W^P = 3\%$, если известно, что температура газов на выходе из топки равна $t_r = 1100^\circ\text{C}$. Коэффициент избытка воздуха в топке $\alpha_T = 1,15$.

Ответ: $J_{\Gamma}=21516$ кДж/кг.

Литература

1. Узбекистан. План экономических реформ. Региональные исследования Всемирного Банка. Всемирный Банк. Вашингтон. 1993.
2. Абидов А.А., Азимов П.К., «К проблеме увеличения добычи нефти в Узбекистане», NEFTVAGAZ jurnali, № 1, 2003.
3. Тоне А.П., Азамов О.В., «Динамика производства и потребления энергоресурсов в нефтегазовой отрасли, методика постановки задач энергосбережения». NEFTVAGAZ jurnali, № 4, 2001.
4. Клименко А.Н., Рахимов В.Р. Основные направления перевооружения угольной отрасли Узбекистана, Сб. трудов международной конференции «Энергосбережение», Т.:ТашГТУ, 2001.
5. Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы:
Справочник Под общ. ред.-В. А. Григорьева; В.М.Зорина. Изд. 2-е перераб. М.: Энергоатомиздат. 1987.
6. Ключников А.Д. Энергетика теплотехнологии и, вопросы энергосбережения М.: Энергоатомиздат.1986.
7. Белоусов В.Н., Конатов Ю.В. Пути экономии энергоресурсов в народном хозяйстве Л.: Энергоатомиздат, 1986.

8. Вторичные энергетические ресурсы и энерготехнологическое комбинирование в промышленности /Л.И.Куперман, С.Д.Романовский, А.Н.Сидельковский Изд. 2-е. Киев, Віща школа. 1986.
9. Алексеев Г.Н. Энергоэнтропика М.: Знание, 1983.
10. Тепловые и атомные электрические станции: Справочник /Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М.Зорина. М.: Энергоатомиздат, 1982.
11. Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. М.Энергия, 1976. 488с.
12. Иванова И.П., Бабий В.И. Изучение механизма выгорания угольной частицы. Теплоэнергетика, 1966. № 4. С 54-59.
13. Хзмалян Д.М. Введение в теорию горения. М.:(МЭИ). 1963.133с.
14. <http://www.aocoal.uz>
15. <http://www.sinews.uz>
16. <http://www.oil.equip.ru>
17. <http://www.uzneftegaz.uz>

«Энергиятежамкорлик» кафедраси доценти А.Ш.Шаисламов
томонидан езилган «Екилги ва ениш асослари» укув кулланмасига

АННОТАЦИЯ

Ўзбекистонда ёшилғи-энергетик закираларини ўзаиб олиш ва ишлаб чиқаришнинг асосий йўналишлари қўриб чиқилган. Республика микёсида иссиқлик технологик жараёнларининг умумий энергия истеъмолида эгаллаган ўрни қўрсатилган. Органик ёшилғининг иссиқлик ва техник характеристикалари қамда ёниш жараёнининг қўрсаткичлари тақлил ёилинган. Ёниш назариясининг асосий ўонунлари ва газсимон, суюқ, ўаттиё ёшилғилар ёнишининг физик-кимёвий асослари келтирилган.

Ўқиланма бакалаврларни тайёрловчи энергетика ва политехника олий ўқув юр்தларининг ўқитувчи ва талабалари учун мўлжалланган.

THE SUMMARY

of the manual «Fuel and fundamentals of burning»,
written, by the associated professor of
«Energysaving» department A.Shaislamov

The basic directions of production and manufacture of fuel and energy resources of Republic of Uzbekistan are considered.

The place of heat technology processes in general energy consumption of republic is shown. Are considered of the heat characteristic of organic fuel and parameters of burning process. The basic rules of the burning theory and physics - chemical bases of burning of gas, liquid , and solid fuels are given.

The manual is intended for the teachers both students - bachelors of energy engineering and polytechnic high schools.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава I. Особенности энергетики теплотехнологии.....	6
Глава 2. Источники энергии теплотехнологии.....	9
2.1. Общая классификация источников энергии.....	9
2.2. Органическое топливо и его классификация.....	11
2.2.1 Твердое топливо.....	13
2.2.2 Жидкое топливо.....	25
2.2.3 Газовое топливо.....	31
Глава 3. Основные теплотехнические характеристики органического топлива.....	41
3.1. Состав топлива.....	41
3.2. Зола и влага топлива.....	47
3.3. Теплота сгорания топлива.....	49
3.4. Летучие вещества и кокс твердого топлива.....	56
Глава 4. Основные показатели процесса полного горения топлива.....	57
4.1. Теоретический расход окислителя и выход продуктов сгорания.....	57
4.2. Действительный выход продуктов сгорания.....	62
4.3. Температура горения.....	63
4.4. Уравнение полного и неполно горения.....	67
Глава 5. Основные положения теории горения.....	71
5.1. Понятие о горении.....	71

5.2. Тепловые эффекты химических реакций. Законы Гесса и Кирхгофа.....	72
5.3. Понятие о химической кинетике. Закон действующих масс.....	75
5.4. Константы равновесия. Закон Аррениуса.....	77
Глава 6. Физико-химические основы горения газообразного топлива.....	82
6.1. Цепные реакции горения и их механизм.....	82
6.2. Цепное воспламенение.....	84
6.3. Тепловое и вынужденное воспламенение.....	87
6.4. Распространение пламени в газовых смесях.....	91
6.5. Концентрационные пределы воспламенения.....	95
6.6. Детонационное горение.....	98
6.7. Виды горения газообразного топлива.....	99
6.8. Устойчивость и стабилизация фронта пламени.....	107
Глава 7. Особенности горения твердого топлива.....	110
7.1. Структура выгорания углерода твердого топлива.....	110
7.2. Скорость гетерогенного горения.....	112
7.3. Механизм воспламенения твердого топлива.....	116
Глава 8. Особенности горения жидких топлив.....	119
8.1. Горение жидких топлив со свободной поверхности...119	
8.2. Модель горения капли жидкого топлива.....	123
8.3. Сжигание жидких топлив в факеле.....	125
Глава 9. Задачи к практическим занятиям.....	130

Литература.....	139
Аннотация	140

Редактор

Покачалова Н.С.