

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И.И. ШАРИПОВ

## ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ

Учебное пособие

Казань 2014

УДК 662.61, 662.62

ББК 24.5

Ш25

*Рецензенты:*

кандидат технических наук, доцент Казанского государственного  
энергетического университета *З.Н. Билялова*;  
кандидат технических наук, доцент Казанского научно-исследовательского  
технологического университета *А.А. Косточко*

**Шарипов И.И.**

Ш25 Теория горения: учеб. пособие / И.И. Шарипов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – 99 с.

Настоящее учебное пособие представляет собой краткий курс лекций по дисциплине «Теория горения», преподаваемой в КГЭУ на кафедре «Теоретические основы теплотехники». В пособии изложены основные положения современной теории горения, основные свойства топлив, кинетика химических реакций горения.

Предназначено для подготовки магистров по специализированной программе «Теплофизика» направления 223200.68 «Техническая физика», обучающихся по очной форме обучения.

УДК 662.61, 662.62

ББК 24.5

© Шарипов И.И., 2014

© Казанский государственный энергетический университет, 2014

## ВВЕДЕНИЕ

Горение – это сложная самоускоряющаяся химическая реакция окисления, в основе самоускорения которой лежит интенсивное выделение тепла и (или) активных химических частиц и образование положительной обратной связи и которая в результате физических факторов, процессов переноса (теплопроводность, диффузия, конвекция, излучение) способна к распространению в пространстве.

Процесс горения можно разделить на 2 основные группы:

1) гомогенное горение – горение газообразных горючих (характеризуется системой «газ + газ»);

2) гетерогенное горение – горение твердых и жидких горючих (характеризуется системой «твердое тело + газ» или «жидкость + газ»).

Время горения топлива складывается из времени протекания физических и химических процессов. Время протекания физических процессов состоит из времени, необходимого для смешивания топлива с окислителем, и времени, в течение которого топливно-воздушная смесь подогревается до температуры воспламенения. Время горения определяется скоростью наиболее медленного процесса.

Также одним из важнейших параметров является скорость горения – от медленного до мгновенного. Медленное горение – самовозгорание твердого топлива при его хранении на складах. Мгновенное горение представляет собой взрыв. В теплоэнергетических установках практическое значение имеет такая скорость реакции, при которой происходит устойчивое горение, т.е. при постоянной подаче в зону горения топлива и окислителя. При этом соотношение концентрации топлива и окислителя должно быть определенным. При нарушении этого соотношения (богатая смесь, бедная смесь) скорость реакции снижается и уменьшается тепловыделение на единицу объема.

Таким образом, горение является первым сложным техническим процессом, освоенным человечеством. В истории прогресса техники этот процесс занимал и продолжает занимать очень важное место, являясь основой современной энергетики, многих технологических производств, транспорта и быта.

Глубокое понимание хода процесса горения в энергетических и транспортных агрегатах, необходимое при практических расчетах горения на разных его стадиях, требует детального изучения теории горения студентами энергетических специальностей. Курс теории горения в значительной степени синтезирует сведения из основных теплотехнических и физико-химических дисциплин, учит последовательному анализу сложных явлений. Такой анализ обычно предусматривает ряд приближений, в ходе которых выясняются главные соотношения между протекающими при горении процессами и область процесса горения.

Предлагаемое пособие построено в соответствии с учебной программой по дисциплине «Теория горения» для подготовки магистров по специализированной программе «Теплофизика» направления 223200.68 «Техническая физика» Казанского государственного энергетического университета.

## 1. ТОПЛИВО

**Энергетическим топливом** называются горючие вещества, которые экономически целесообразно использовать для получения в промышленных целях больших количеств тепла. Основными его видами являются органические топлива: торф, горючие сланцы, угли, природный газ, продукты переработки нефти.

По способу получения различают природные и искусственные топлива. К *природным* относятся натуральные топлива: уголь, сланцы, торф, нефть, природные газы. Из твердых топлив к *искусственным* относятся кокс, брикеты угля, древесный уголь; из жидких – мазут, бензин, керосин, соляровое масло, дизельное топливо, из газовых – газы доменный, генераторный, коксовый, подземной газификации [1].

### 1.1. Основные свойства твердого топлива

*Состав топлива.* Твердое топливо состоит из горючей части – углерода, водорода, серы (входящей в органические соединения, а также находящейся в соединении с железом в виде серного колчедана) – и негорючей, в которую входят так называемый внутренний балласт – азот и кислород – и внешний балласт – влага и минеральные негорючие вещества, превращающиеся после сжигания в золу. Условно сумма всех указанных составных частей элементарного состава в процентах от общего веса «рабочего» топлива выражается следующим образом:

$$C^P + H^P + O^P + N^P + S_{\text{ор+к}}^P + A^P + W^P = 100 \%, \quad (1.1)$$

где  $C$  – углерод,  $H$  – водород,  $O$  – кислород,  $N$  – азот,  $S$  – сера (органическая + колчедан),  $W$  – влага,  $A$  – зола.

Сумма

$$C^c + H^c + S^c + O^c + N^c + A^c = 100 \%, \quad (1.2)$$

выражает так называемую «сухую массу», а

$$C^r + H^r + S^r + O^r + N^r = 100 \%, \quad (1.3)$$

«горючую массу» топлива.

В действительности топливо представляет собой комплекс сложных органических соединений и минеральных веществ, образующих после сгорания золу – в виде порошка или сплавленных кусков золы – шлака.

*Минеральная часть топлива.* В состав минеральной части топлива входят соли щелочных и щелочноземельных металлов, окислы кремния, железа, алюминия ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), а также так называемая минеральная сера в соединениях  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ . Состав золы влияет на ее плавкость. В углях могут также быть примешаны кусочки серного колчедана ( $\text{FeS}_2$ ); их стараются отделить, так как в процессе горения топлива сера, входящая в состав топлива, дает  $\text{SO}_2$  (сернистый газ), который загрязняет окружающий воздух, а в присутствии влаги образует едкую сернистую кислоту.

Кроме того, примесь колчедана способствует плавкости золы. Общее количество серы, находящееся в топливе, делят на горючую и негорючую (минеральную) часть. К горючей относят органическую и колчеданную серу.

В состав минеральной части топлива входит также небольшое количество ценных редких элементов: ванадий, скандий, германий и др. Влага содержится во всех ископаемых углях; обычно в бурых углях ее больше, в каменных и антрацитах – значительно меньше.

*Влажность топлива.* Влагу топлива делят на внутреннюю и внешнюю, удаляемую при естественной сушке. Топливо, содержащее только внутреннюю (гигроскопическую) влагу, называется воздушно-сухим.

*Зольность топлива* всегда рассчитывают на сухую, т.е. безводную массу. Следует заметить, что влажность и зольность топлива могут изменяться при его транспортировке и хранении

Так называемая органическая масса топлива

$$C^{\circ} + H^{\circ} + O^{\circ} + N + S_{\text{op}} = 100\% \quad (1.4)$$

отличается от горючей (беззольной и безводной) массы тем, что из нее исключена колчеданная сера [2].

## 1.2. Теплота сгорания топлива

Всякая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла и соответственно называется экзотермической или эндотермической. Химические реакции, протекающие в процессах горения,

преимущественно сильно экзотермические, некоторые реакции, как, например, реакции восстановления углекислого газа, являются эндотермическими.

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы массы данного топлива, зависит от того, в паровом или жидком состоянии находится влага в продуктах сгорания. Если водяной пар сконденсируется и вода в продуктах сгорания будет находиться в жидком виде, то тепло парообразования освободиться, тогда количество тепла, выделяющегося при сгорании единицы массы топлива, получается больше.

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива или 1 м<sup>3</sup> газового топлива, при условии, что образующиеся водяные пары в продуктах сгорания конденсируются, называется **высшей теплотой сгорания** топлива [1].

В условиях температур и парциального давления H<sub>2</sub>O на всем протяжении газового тракта парогенератора водяные пары, содержащиеся в продуктах сгорания, не конденсируются и вместе с ними отводятся в атмосферу. Следовательно, некоторая часть тепла, выделившегося при сгорании, затрачивается на образование водяного пара и не может быть использована в парогенераторе. Поэтому теплота сгорания получается меньше освобождающейся при горении химической энергии топлива.

Количество тепла, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого или 1 м<sup>3</sup> газового топлива, за вычетом тепла парообразования водяных паров, образующихся при горении, называется **низшей теплотой сгорания**.

Соотношение между высшей и низшей теплотой сгорания можно написать в следующем виде:

$$Q_{\text{В}}^{\text{P}} - Q_{\text{Н}}^{\text{P}} = G_{\text{H}_2\text{O}} \lambda_{\text{П}}, \quad (1.5)$$

где масса влаги, содержащейся в 1 кг топлива, и влаги, образующейся в результате горения водорода топлива,

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9\text{H}^{\text{P}} + \text{W}^{\text{P}}}{100}, \quad (1.6)$$

где H<sup>P</sup> и W<sup>P</sup> – содержание водорода и влаги в рабочем топливе, %, λ<sub>П</sub> – теплота парообразования, условно принимаемая равной 2,51 МДж/кг.

После подстановки значений G<sub>H<sub>2</sub>O</sub> и λ<sub>П</sub> в соотношение (1.5) для рабочей массы оно принимает вид

$$Q_H^P = Q_B^P - 0,0251(9H^P + W^P), \quad (1.7)$$

а для сухой и горючей массы  $Q_H^C$ ,  $Q_H^G$ , МДж/кг, соответственно:

$$Q_H^C = Q_B^C - 0,226H^C; \quad (1.8)$$

$$Q_H^G = Q_B^G - 0,226H^G. \quad (1.9)$$

Теплоту сгорания  $Q_H^P$ , МДж/кг, определенного сорта топлива при изменении внешнего балласта можно рассчитать по известной величине теплоты сгорания его горючей массы, являющейся достаточно постоянной, и по данным технического анализа на содержание влаги и золы по следующему соотношению:

$$Q_H^P = Q_H^G \frac{100 - (A^P + W^P)}{100} - 0,0251W^P. \quad (1.10)$$

Связь между теплотой сгорания рабочей и сухой массы топлива выражается следующим образом:

$$Q_H^P = Q_H^C \frac{100 - W^P}{100} - 0,0251W^P. \quad (1.11)$$

Пересчет низшей теплоты сгорания рабочей массы топлива на другую влажность при  $A^P = \text{const}$  и на массу с другими значениями зольности и влажности можно производить, исходя в первом случае из условия равенства теплоты сгорания сухой массы, а во втором – горючей массы:

$$Q_{H2}^P = \left( Q_{H1}^P + 0,0251W_1^P \right) \frac{100 - W_1^P}{100 - W_2^P} - 0,0251W_2^P \quad (1.12)$$

и

$$Q_{H1}^P = \left( Q_{H2}^P + 0,0251W_1^P \right) \frac{100 - W_2^P - A_2^P}{100 - W_1^P - A_1^P} - 0,0251W_2^P. \quad (1.13)$$

При реакциях между вполне определенными веществами обычно пользуются теплотой сгорания, отнесенной к одному молю реагирующего



вещества, которую в этом случае обычно называют тепловым эффектом. Для топлив, являющихся веществами сложного и меняющегося состава, теплоту сгорания обычно относят к 1 кг при твердом или жидком их состоянии и к 1 м<sup>3</sup> при газообразном состоянии.

В топочных устройствах парогенераторов и в камерах сгорания различных технических назначений процесс сжигания топлив обычно проводят при постоянном давлении. В этом случае часть выделяющегося тепла расходуется на совершение внешней работы в связи с изменением объема реагирующей смеси, которая составляет

$$p(n_2 - n_1)V = \Delta nRT, \quad (1.14)$$

где  $p$  – давление;  $n_1$  и  $n_2$  – число молей в начале и конце при реагировании горючего вещества;  $V$  – объем одного моля;  $\Delta n$  – приращение числа молей газов при реагировании одного моля горючего вещества;  $R = 8,321$  кДж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Следовательно, теплота сгорания при постоянном давлении определяется изотермическим изменением энтальпии при превращении одного моля горючего. В случае горения при постоянном объеме, когда внешняя работа не совершается, теплота сгорания определяется изотермическим изменением внутренней энергии при реагировании одного моля горючего.

Учитывая выражение (1.14), соотношение между величинами теплоты сгорания при постоянном давлении  $Q_p$  и постоянном объеме  $Q_V$  можно записать в виде

$$Q_p = Q_V - \Delta nRT. \quad (1.15)$$

Таким образом, при переходе от теплоты сгорания при постоянном объеме к теплоте сгорания при постоянном давлении следует из первой вычесть количество тепла, пошедшее на совершение внешней работы реакции. Если реакция сопровождается увеличением объема ( $\Delta n > 0$ ), то  $Q_p < Q_V$ . Напротив, если она протекает с уменьшением объема ( $\Delta n < 0$ ), то  $Q_p > Q_V$ . Однако разница между  $Q_V$  и  $Q_p$  мала и поэтому в обычных расчетах не учитывается.

Величина теплоты сгорания определяется экспериментально методом проведения реакции в сосуде с нерасширяющимися стенками.

Теплоту сгорания записывают в стехиометрическом уравнении реакции с положительным знаком, когда тепло выделяется, или с отри-

цательным знаком, когда тепло поглощается. Такое уравнение называется термохимическим. Так, уравнение



означает, что два моля окиси углерода соединяются с одним молем кислорода, при этом образуются два моля углекислоты и выделяется 568 МДж тепла.

### 1.3. Определение теплоты сгорания топлива

В натуральных твердых и жидких топливах горючие элементы находятся в различных химических соединениях, по теплоте образования которых нет данных и не представляется возможным учесть все разнообразие их в различных топливах. Поэтому нельзя определить теплоту сгорания топлива как сумму теплот сгорания горючих элементов. Так как теплоту сгорания твердых и жидких топлив невозможно аналитически определить по их элементарному химическому составу, то ее определяют экспериментально с помощью калориметра.

Сущность этого метода заключается в том, что в герметически закрываемом стальном цилиндрическом сосуде (рис. 1.1), называемом калориметрической бомбой, помещают в среде кислорода под давлением 2,5–3 МПа навеску испытуемого топлива в 1 г. Бомбу погружают в водяной калориметр. После наступления в калориметре установившегося теплового состояния при помощи электрического запальника зажигают топливо. По приросту температуры воды в калориметре, замеряемому с точностью до 0,001 °С, и массе пробы топлива вычисляют его теплоту сгорания, которая в этом случае называется теплотой сгорания по бомбе  $Q_{\text{б}}$ .

В калориметрической бомбе водяные пары, выделяющиеся при сгорании водорода и испарении влаги пробы топлива, конденсируются, выделяя теплоту парообразования. Но вместе с тем в бомбе теплота сгорания получается больше, чем  $Q_{\text{в}}^{\text{р}}$ , так как при сгорании пробы топлива в бомбе в среде кислорода протекают экзотермические реакции образования серной и азотной кислоты, которые в топочных условиях не имеют места.

Введя поправку к величине  $Q_{\text{б}}$  на теплоту образования в бомбе азотной кислоты, и окисление сернистого газа в  $\text{SO}_3$ , и растворение последнего в воде, получают высшую теплоту сгорания, МДж/кг,

$$Q_B^p = Q_6 - 9,43 \cdot 10^{-2} S_{\text{ор+к}} - 6,3 \cdot 10^{-6} Q_6, \quad (1.17)$$

где  $Q_6$  – теплота сгорания по бомбе;  $9,43 \cdot 10^{-2} S_{\text{ор+к}}$  – теплота, выделяющаяся при окислении в бомбе  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  и растворении последней в воде,  $6,3 \cdot 10^{-6} Q_6$  – теплота образования азотной кислоты в бомбе для каменных и бурых углей.

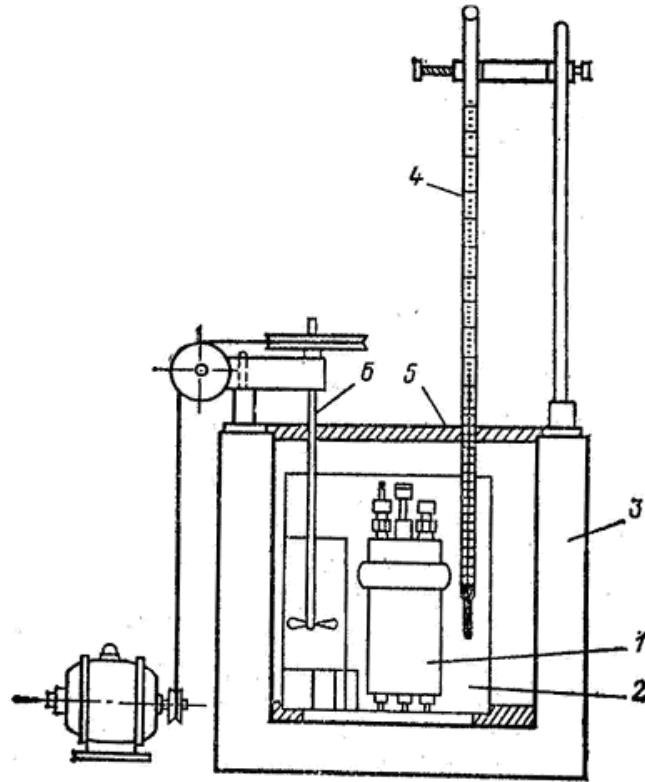


Рис. 1.1. Калориметрическая установка:

1 – калориметрическая бомба; 2 – калориметрический сосуд;  
3 – наружная оболочка; 4 – термометр; 5 – крышка; 6 – мешалка с приводом

При отсутствии опытных данных для приближенного расчета теплоты сгорания твердого и жидкого топлива  $Q_H^p$ , МДж/кг, пользуются формулой Менделеева:

$$Q_H^p = 0,339C^p + 1,03H^p - 0,109(O^p - S_{\text{ор+к}}^p) - 0,0251W^p, \quad (1.18)$$

в которой коэффициенты подобраны экспериментально и несколько отличаются от теплот сгорания отдельных горючих элементов, входящих в состав топлива.

Теплоту сгорания газового топлива определяют в газовом калориметре и относят к  $1 \text{ м}^3$  сухого газа. При отсутствии опытных данных ее определяют как сумму теплоты сгорания горючих газов, входящих в состав газового топлива, по формуле

$$Q_{\text{н}}^{\text{с}} = 0,01(Q_{\text{СН}_4} \text{СН}_4 + Q_{\text{С}_2\text{Н}_6} \text{С}_2\text{Н}_6 + \quad (1.19) \\ + Q_{\text{С}_3\text{Н}_8} \text{С}_3\text{Н}_8 + Q_{\text{С}_4\text{Н}_{10}} \text{С}_4\text{Н}_{10} + \dots),$$

где  $\text{СН}_4$ ,  $\text{С}_2\text{Н}_6$ , и т.д. – содержание горючих газов в сухом газовом топливе, % по объему;  $Q_{\text{СН}_4}$ ,  $Q_{\text{С}_2\text{Н}_6}$  и т.д. – теплота сгорания соответствующих газов, МДж/м<sup>3</sup>.

### Контрольные вопросы

1. Виды топлив, их основной состав.
2. Что такое рабочая, сухая, горючая и органическая масса топлива?
3. Высшая и низшая теплота сгорания, соотношение между ними.
4. Экспериментальное определение теплоты сгорания.
5. Что такое стехиометрическое уравнение реакции?

## 2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

### 2.1. Расход воздуха и продукты сгорания топлива. Коэффициент избытка воздуха

#### Расход воздуха

Согласно закону кратных отношений Дальтона горючие составляющие топлива вступают в химическое реагирование с кислородом в определенном количественном соотношении. Расход кислорода и количество образующихся продуктов сгорания определяются из стехиометрических уравнений горения, записанных для одного моля каждого горючего составляющего. Относя эти уравнения к 1 кг горючего и выразив газообразные вещества в объемных единицах, делением их массовых количеств на значения плотностей получим количество кислорода и выход продуктов сгорания на 1 кг каждой составляющей горючей массы топлива в м<sup>3</sup> при давлении 0,1013 МПа (760 мм рт. ст.) и 0 °С.

Для углерода:  $C + O_2 = CO_2$ ,

$$12,01 \text{ кг } C + 32 \text{ кг } O_2 = 44,01 \text{ кг } CO_2; \quad (2.1)$$

$$1 \text{ кг } C + 1,866 \text{ м}^3 O_2 = 1,866 \text{ м}^3 CO_2.$$

Для серы:  $S + O_2 = SO_2$ ,

$$32,06 \text{ кг } S + 32 \text{ кг } O_2 = 64,06 \text{ кг } SO_2; \quad (2.2)$$

$$1 \text{ кг } S + 0,7 \text{ м}^3 O_2 = 0,7 \text{ м}^3 SO_2.$$

Для водорода:  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ,

$$4,032 \text{ кг } H_2 + 32 \text{ кг } O_2 = 36,032 \text{ кг } H_2O; \quad (2.3)$$

$$1 \text{ кг } H_2O + 5,55 \text{ м}^3 O_2 = 11,1 \text{ м}^3 H_2O.$$

Суммируя затраты кислорода на сжигание горючих элементов, содержащихся в 1 кг топлива, и вычитая количество кислорода топлива, получим теоретически необходимое количество кислорода для сжигания 1 кг твердого или жидкого топлива  $V_{O_2}^0$ , м<sup>3</sup>/кг:

$$V_{O_2}^0 = 1,866 \frac{C^P}{100} + 0,7 \frac{S_{op+k}^P}{100} + 5,55 \frac{H^P}{100} - \frac{O^P}{100\rho_{O_2}}, \quad (2.4)$$

где  $C^P$ ;  $S_{op+k}^P$ ;  $H^P$ ;  $O^P$  – соответственно массовое содержание углерода серы, водорода и кислорода в топливе, %;  $\rho_{O_2}$  – плотность кислорода, кг/м<sup>3</sup>.

В воздухе содержится кислорода примерно 21 % по объему, поэтому *теоретически необходимое количество воздуха* для горения  $V^0$ , м<sup>3</sup>/кг, т.е. количество воздуха, которое необходимо для полного сжигания 1 кг топлива при условии, что весь содержащийся в нем кислород прореагирует, составляет:

$$V^0 = \frac{V_{O_2}^0}{0,21} = 0,0889(C^P + 0,375S_{op+k}^P) + 0,265H^P - 0,0333O^P \quad (2.5)$$

или в кг/кг

$$L^0 = 0,115(C^P + 0,375S_{op+k}^P) + 0,342H^P - 0,0431O^P. \quad (2.5a)$$

Отношение количества воздуха, действительно поступившего в топку  $V_B$ , к теоретически необходимому количеству называют *коэффициентом избытка воздуха*:

$$\alpha_T = \frac{V_B}{V^0}. \quad (2.6)$$

Для вновь проектируемых парогенераторов величину  $\alpha_T$  выбирают в зависимости от вида сжигаемого топлива, метода сжигания и конструкции топки. Для пылеугольных топок по условиям достижения большего значения коэффициента полезного действия и интенсификации процесса горения оптимальными являются  $\alpha_T = 1,2-1,25$ , при этом нижний предел относится к бурым и каменным углям, а верхний – к тощим углям и антрацитам. При размоле бурых и каменных углей в молотковых мельницах рекомендуется выбрать верхний предел, т.е.  $\alpha_T = 1,25$ . При жидком шлакоудалении из-за повышения температурного уровня и уменьшения присосов  $\alpha_T$  может быть снижен для однокамерных топок до 1,2; двухкамерных и циклонных топок – до 1,1. При сжигании природных газов и ма-

зута в агрегатах, снабженных автоматикой горения и регуляторами давления в газопроводе,  $\alpha_T$  может быть снижен до 1,05 [1].

### Продукты сгорания топлива

Продукты полного сгорания 1 кг твердого или жидкого топлива содержат (рис. 2.1): продукты полного сгорания углерода ( $\text{CO}_2$ ) и серы ( $\text{SO}_2$ ); азот топлива и азот, находящийся в теоретически необходимом количестве воздуха ( $\text{N}_2$ ); теоретическое количество водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ), включающее в себя пар, образующийся при испарении влаги топлива и в результате полного сгорания водорода топлива, пар, вносимый в топку влажным теоретически необходимым количеством воздуха, и пар, используемый иногда для распыления при сжигании мазута, и, наконец, избыточно поданный воздух ( $\text{O}_2$ ) и находящийся в нем водяной пар.

$$\begin{array}{c}
 \underbrace{V_{\text{CO}_2}; V_{\text{SO}_2}}; \underbrace{V_{\text{N}_2}^T; V_{\text{N}_2}^0}; \underbrace{V_{\text{H}_2\text{O}}^W; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2}; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{B.O}}; V_{\text{ф}}}; \underbrace{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{изб}}}; (\alpha - 1)V^0 \\
 \underbrace{V_{\text{RO}_2}; V_{\text{N}_2}^0; V_{\text{H}_2\text{O}}^0}; \underbrace{\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}; (\alpha - 1)V^0} \\
 \underbrace{V_{\text{Г}}^0; 0,0161(\alpha - 1)V^0} \\
 V_{\text{Г}} = V_{\text{Г}}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0 \\
 V_{\text{с.Г}} = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0; \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0
 \end{array}$$

Рис. 2.1. Схема расчета объемов продуктов сгорания топлива.

При определении состава продуктов сгорания с помощью газоанализаторов в отбираемой для анализа пробе газов имеет место конденсация водяных паров. Результаты анализа дают процентное содержание продуктов сгорания от общего объема газов без водяных паров. Поэтому обычно продукты сгорания разделяют на сухие газы и водяные пары. В этих анализах содержание трехатомных газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  определяется совместно, поэтому их принято подсчитывать согласно (2.1) и (2.2) и обозначать символом  $\text{RO}_2$ :

$$V_{\text{RO}_2} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} = \frac{1,866}{100} \left( C^{\text{P}} + 0,375 S_{\text{оп+к}}^{\text{P}} \right). \quad (2.7)$$

Для упрощения расчетов объемы остальных компонентов продуктов сгорания расчленяют на теоретические количества, получающиеся

при сжигании 1 кг топлива с теоретически необходимым количеством воздуха, и их количества в избыточно поданном для горения воздухе.

Теоретический объем азота  $V_{N_2}^0$ , м<sup>3</sup>/кг,

$$V_{N_2}^0 = 0,79V^0 + 0,8 \frac{N^P}{100}, \quad (2.8)$$

где число 0,8 представляет частное от деления единицы на плотность азота, равную 1,251 кг/м<sup>3</sup>.

Теоретический объем водяных паров  $V_{H_2O}^0$ , м<sup>3</sup>/кг,

$$V_{H_2O}^0 = 0,111H^P + 0,0124W^P + 0,0161V^0. \quad (2.9)$$

В выражении (2.9) первое слагаемое представляет собой объем водяного пара, получаемого при сгорании водорода топлива, подсчитанный согласно (2.3); второе – объем водяного пара, получаемого при испарении влаги, содержащейся в топливе, равный  $0,01W^P/\rho_{H_2O}$ ; третье – объем водяного пара, вносимого теоретически необходимым количеством воздуха, равный

$$\frac{V^0 \rho_{в} d}{1000 \rho_{H_2O}} = 0,0161V^0,$$

где  $\rho_{в}$ ,  $\rho_{H_2O}$  и  $d$  – соответственно плотность сухого воздуха и водяного пара и содержание влаги в воздухе, обычно принимаемое равным 10 г/кг.

Объем пара, используемого в количестве  $G_{Ф}$ , кг/кг, для распыления мазута или дутья, включается в выражение (2.9) дополнительным слагаемым – величиной  $1,24G_{Ф}$ .

Объем трехатомных сухих газов в сумме с теоретическим объемом азота и водяного пара составляет теоретический объем продуктов сгорания  $V_{Г}^0$ , м<sup>3</sup>/кг,

$$V_{Г}^0 = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0. \quad (2.10)$$

При сжигании топлива с  $\alpha > 1$  действительный объем продуктов сгорания больше теоретического на величину объема избыточно поданного в топку воздуха  $(\alpha - 1)V^0$  и объема водяных паров, содержащихся в нем,



$0,0161(\alpha - 1)V^0$ . Поэтому *общий объем продуктов сгорания*  $V_{\Gamma}$ ,  $\text{м}^3/\text{кг}$ , составляет

$$V_{\Gamma} = V_{\Gamma}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0. \quad (2.11)$$

Общий объем продуктов сгорания разделяют на объем сухих газов  $V_{\text{с.г}}$ ,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ,

$$V_{\text{с.г}} = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0 \quad (2.12)$$

и общий объем водяных паров  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ,

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0. \quad (2.13)$$

### Коэффициент избытка воздуха

Коэффициент избытка воздуха определяется газовым анализом проб продуктов сгорания, отбираемых из газоходов, с последующим расчетом по приведенным ниже формулам.

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{V_{\text{B}}}{V^0} = \frac{V_{\text{B}}}{V_{\text{B}} - \Delta V_{\text{B}}}. \quad (2.14)$$

В (2.14) объем избыточного воздуха можно выразить через содержание свободного кислорода в сухих газах следующим образом:

$$\Delta V_{\text{B}} = V_{\text{O}_2} \frac{100}{21} = \frac{\text{O}_2}{21} V_{\text{с.г}},$$

а, пренебрегая очень малым содержанием азота в твердых и жидких топливах, действительный объем воздуха можно выразить через объем азота, который перешел в продукты сгорания с окислителем:

$$V_{\text{B}} = V_{\text{N}_2} \frac{100}{79} = \frac{\text{N}_2}{79} V_{\text{с.г}},$$

тогда для коэффициента избытка воздуха получим так называемую азотную формулу [1]

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79 \text{ O}_2}{21 \text{ N}_2}}. \quad (2.15)$$

При полном горении величину избытка воздуха в топке и газоходах парогенератора можно определить по содержанию трехатомных газов  $RO_2$  или кислорода  $O_2$  в продуктах сгорания:

$$\alpha \approx \frac{RO_2^{\text{макс}}}{RO_2} \quad \text{или} \quad \alpha \approx \frac{21}{21 - O_2}.$$

## 2.2. Основное уравнение горения

Основной качественной характеристикой процесса горения является полнота сгорания топлива при минимальном избытке воздуха, которому соответствует наибольшая температура горения. Поэтому в процессе горения необходим систематический контроль состава продуктов сгорания. Для этого применяется метод газового анализа, основанный на расчетной методике, базирующейся на основном уравнении горения [1].

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

$$V_{O_2}^B = 0,21V_B = V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2}, \quad (2.16)$$

где  $V_B$  и  $V_{O_2}^B$  – количество воздуха, подаваемого для сжигания 1 кг топлива, и количество кислорода, содержащегося в нем,  $m^3/kg$ ;  $V_{O_2}^{CO_2}$ ,  $V_{O_2}^{SO_2}$ ,  $V_{O_2}^{H_2O}$  – соответственно расход кислорода на образование углекислого и сернистого газа и на горение свободного водорода при сгорании 1 кг топлива,  $m^3/kg$ ;  $V_{O_2}$  – количество свободного кислорода,  $m^3/kg$ .

Согласно стехиометрическим уравнениям (2.1) и (2.2) при полном сгорании топлива расход кислорода на горение углерода равняется объему образующегося углекислого газа, а расход кислорода на горение серы равняется объему образующегося сернистого газа.

Поэтому расход кислорода на горение углерода и серы топлива равняется

$$V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{SO_2} = V_{CO_2} + V_{SO_2} = V_{RO_2}. \quad (2.17)$$

Подстановкой (2.17) преобразуем уравнение (2.16) к виду

$$V_{O_2}^B = 0,21V_B = V_{RO_2} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2}. \quad (2.16a)$$

Азот воздуха переходит в продукты сгорания. Его количество определяют суммой теоретического и избыточного количества азота  $V_{N_2}^0$  и  $V_{N_2}^{изб}$ , пренебрегая количеством азота, газифицированного из топлива, ввиду его малого содержания в твердых и жидких топливах (менее 1,5–1,8 %). Избыточный азот вместе со свободным кислородом  $V_{O_2}$  представляет собой избыточный воздух  $(\alpha - 1)V^0$ . Сопоставляя общий расход воздуха по приведенным составляющим кислорода и азота с количеством сухих газов, определяемым по формуле (2.12), приходим к выводу, что

$$V_B = V_{с.г} + V_{O_2}^{H_2O}. \quad (2.18)$$

После подстановки (2.18) в уравнение (2.16a) получим

$$0,21(V_{с.г} + V_{O_2}^{H_2O}) = V_{RO_2} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2}. \quad (2.19)$$

Выразив все члены, входящие в уравнение (2.19), в процентах от объема сухих газов и упростив его, получим

$$21 = RO_2 + O_2 + 79 \frac{V_{O_2}^{H_2O}}{V_{с.г}}. \quad (2.20)$$

Выразив объем сухих газов через объем трехатомных газов  $V_{с.г} = V_{RO_2} \frac{100}{RO_2}$ , перепишем уравнение (2.20) в виде так называемого *уравнения полного горения*:

$$21 = RO_2 + O_2 + \beta RO_2, \quad (2.21)$$

в котором через  $\beta$  обозначен топливный коэффициент Бунте:

$$\beta = 0,79 \frac{V_{O_2}^{H_2O}}{V_{RO_2}} = 0,79 \frac{V_{O_2}^{H_2O}}{V_{O_2}^{RO_2}}. \quad (2.22)$$

Подставив в (2.22) согласно уравнению (2.3) значение для  $V_{O_2}^{H_2O}$ , считая при этом, что часть водорода окислена за счет кислорода топлива, и значение для  $V_{RO_2}$  по (2.7), выражение для  $\beta$  можно представить через элементарный состав топлива в виде

$$\beta = 2,35 \frac{H^P - 0,126O^P}{C^P + 0,375S_{ор+к}^P}. \quad (2.22a)$$

Физический смысл топливного коэффициента Бунте  $\beta$  (2.22) заключается в том, что он показывает отношение расхода кислорода 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.

### 2.3. Уравнение неполного горения

В недостаточно совершенных топочных устройствах или при ненастроенном режиме работы топки вследствие местного недостатка воздуха или неблагоприятных тепловых и аэродинамических условий часть горючих топлива не окисляется до конечных продуктов, а образуются продукты неполного сгорания CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др. Наиболее вероятным продуктом неполного горения является окись углерода, образующаяся одновременно с CO<sub>2</sub> и менее активно реагирующая с кислородом по сравнению с водородсодержащими газами. Содержание CO в продуктах сгорания обычно выражается долями процента, что находится в пределах точности газового анализа, применяемого в эксплуатационных условиях, хотя дает значительный недожог топлива. Поэтому для определения содержания CO с достаточной точностью производится лабораторный анализ с помощью хроматографического газоанализатора. В этих целях может быть использован также расчетный метод. В последнем случае в основу расчета принимается уравнение неполного горения [1].

При неполном горении за счет наличия лишь CO уравнение баланса кислорода в процессе горения можно записать [3]:

$$V_{O_2}^B = 0,21V_B = V_{O_2}^{CO_2} + V_{O_2}^{SO_2} + V_{O_2}^{CO} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2}. \quad (2.23)$$

Согласно стехиометрическому уравнению, на образование CO кислорода затрачивается в количестве

$$V_{O_2}^{CO} = 0,5V_{CO}. \quad (2.24)$$

Согласно (2.17) образование сухих трехатомных газов происходит без изменения общего объема реагирующих веществ, а объем образующегося CO согласно (2.24) вдвое превышает объем затрачиваемого кислорода. Учитывая также расход кислорода на образование водяного пара, можно написать следующее соотношение между объемом подаваемого для горения воздуха и объемом сухих газов:

$$V_B = V_{c.г} - 0,5V_{CO} + V_{O_2}^{H_2O}. \quad (2.25)$$

Подставив в уравнение (2.23) выражения (2.17), (2.24) и (2.25), получим

$$0,21(V_{c.г} - 0,5V_{CO} + V_{O_2}^{H_2O}) = V_{RO_2} + 0,5V_{CO} + V_{O_2}^{H_2O} + V_{O_2}. \quad (2.26)$$

Выразив объемы трехатомных газов и CO через общий объем сухих газов, можно уравнение (2.26) после приведения подобных членов написать в следующем виде:

$$21 = RO_2 + 0,605CO + O_2 + 79 \frac{V_{O_2}^{H_2O}}{V_{c.г}}. \quad (2.27)$$

Учитывая, что в уравнении (2.27) объем сухих газов равен

$$V_{c.г} = \frac{V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{CO}}{RO_2 + CO} 100, \quad (2.28)$$

получаем уравнение неполного горения

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

которое в окончательном виде записывается

$$21 = RO_2 + O_2 + \beta RO_2 + (0,605 + \beta)CO, \quad (2.29)$$

где

$$\beta = 0,79 \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{O}_2} + V_{\text{CO}}}. \quad (2.30)$$

### Контрольные вопросы

1. Теоретически необходимое количество воздуха для горения.
2. Коэффициент избытка воздуха.
3. Основной состав продуктов сгорания.
4. Уравнения полного горения.
5. Физический смысл топливного коэффициента Бунте.
6. Уравнения неполного горения.

### 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

#### 3.1. Химическое равновесие и закон действующих масс

Опыты показывают, что химические реакции никогда не происходят до полного превращения исходных веществ, а обычно протекают лишь до определенного предела и затем как бы останавливаются. В этот момент наряду с продуктами реакции в системе присутствует некоторое количество начальных и промежуточных веществ, что объясняется одновременным протеканием реакции в двух противоположных направлениях: как в сторону образования конечных продуктов, так и в сторону образования исходных веществ в результате reagирования конечных продуктов [1].

Протекание реакции в двух противоположных направлениях называется *химической обратимостью* и записывается стехиометрическим уравнением в виде



где  $A, B, M, N$  – химические символы реагирующих веществ;  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  – стехиометрические коэффициенты.

Верхняя стрелка указывает на образование из исходных веществ конечных продуктов  $M$  и  $N$ , а нижняя – на протекание реакции в сторону образования исходных веществ  $A$  и  $B$ .

По мере протекания процесса вследствие уменьшения количества исходных веществ прямая реакция идет все медленнее, скорость же обратной реакции увеличивается, так как продукты прямой реакции все прибывают. Наконец, при определенной температуре наступает такой момент, когда скорости прямой и обратной реакций уравниваются, количество веществ в системе с течением времени остается неизменным и кажется, что реакция остановилась. В таком случае говорят о наступлении химического равновесия, при котором в одно и то же время образуется столько продуктов, сколько их распадается.

С кинетической точки зрения химическое равновесие не означает наступление полного покоя, наоборот, реакции непрерывно идут, но с одинаковыми скоростями в обе стороны.

Скорость протекания химических реакций и положение равновесия зависят от химической природы реагирующих веществ, концентраций реагирующих веществ, физических условий, т.е. температуры, давления, объема.

Наступление химического равновесия данной реакции при постоянных температуре и давлении зависит от концентраций реагирующих веществ. Эта зависимость определяется на основе закона действующих масс.

В условиях промышленного сжигания топлив обычно состояние равновесия не наступает, так как для этого необходим промежуток времени на один-два порядка больше, чем время реагирования в топочной камере. Однако в системе всегда имеется стремление к химическому реагированию в направлении равновесного состояния, что изменяет состав смеси по сравнению со случаем полного горения. Поэтому важное значение имеют закономерности наступления динамического равновесия и методы расчета состава равновесной смеси.

На основе кинетических представлений о ходе химических реакций был выведен **закон действующих масс**, который гласит: *в однородной среде при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:*

$$W_1 = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta. \quad (3.2)$$

Так как реакция химически обратима, то конечные продукты  $M$  и  $N$  реагируют, образуя исходные вещества  $A$  и  $B$ . Скорость обратной реакции зависит от концентрации веществ  $M$  и  $N$  и равняется:

$$W_2 = k_2 C_M^\gamma C_N^\delta. \quad (3.3)$$

В уравнениях (3.2) и (3.3):  $C_A^\alpha, C_B^\beta, C_M^\gamma, C_N^\delta$  – текущие концентрации реагирующих веществ, моль/м<sup>3</sup>;  $k_1, k_2$  – коэффициенты пропорциональности, зависящие от температуры и от химической природы реагирующих веществ, называемые константами скорости прямой и обратной реакций.

Для протекания реакций необходимо, чтобы произошло столкновение между молекулами реагирующих веществ. Число таких столкновений тем больше, чем больше количество молекул в единице объема, т.е. чем больше концентрации реагирующих веществ. Поэтому при прочих равных условиях скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ.

Результирующая скорость, равная разности скоростей прямой и обратной реакции, в ходе превращения уменьшается и, наконец, становится равной нулю, когда скорость обратной реакции становится равной скоро-



сти прямой, и тогда в одно и то же время образуется столько продуктов реакции, сколько их распадается, т.е. наступает состояние равновесия.

Поэтому при равновесии  $W_1 = W_2$  или  $k_1 C_A^\alpha C_B^\beta = k_2 C_M^\gamma C_N^\delta$ , причем значения концентраций реагирующих веществ относятся к моменту равновесия, откуда

$$\frac{C_A^\alpha C_B^\beta}{C_M^\gamma C_N^\delta} = \frac{k_1}{k_2} = K_c. \quad (3.4)$$

Так как константы скорости прямой  $k_1$  и обратной  $k_2$  реакции при данной температуре являются постоянными величинами, то и константа равновесия  $K_c$  при определенной температуре также является постоянной величиной, характерной для данной реакции.

Уравнение (3.4) представляет собой математическое выражение закона действующих масс.

Следовательно, при заданной температуре равновесие в рассматриваемой реакции наступает при определенном соотношении концентраций реагирующих веществ, поэтому величина  $K_c$  не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ. Зная величину константы равновесия, можно определить состав равновесной смеси при данной температуре.

Таким образом, химическое равновесие представляется как динамическое, при котором прямая и обратная реакции протекают с одинаковой скоростью, а константа равновесия есть отношение констант скоростей этих реакций.

При постоянной температуре парциальные давления газов в смеси пропорциональны их концентрациям, поэтому константу равновесия можно выразить также через парциальные давления газов в смеси:

$$K_p = \frac{p_A^\alpha p_B^\beta}{p_M^\gamma p_N^\delta}. \quad (3.5)$$

Для газовых реакций удобнее применять константу равновесия  $K_p$ . Соотношения между  $K_p$  и  $K_c$  можно определить следующим образом. Из уравнения состояния для каждого газа, входящего в смесь,

$$p_i V = n_i RT \quad (3.6)$$

получаем

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT, \quad (3.7)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация какого-либо компонента смеси, моль/м<sup>3</sup>:

$$C_i = \frac{p_i}{RT}. \quad (3.8)$$

В формулах (3.6), (3.7) и (3.8):  $p_i$  – парциальное давление газа в смеси;  $V$  – общий объем смеси;  $n_i$  – число молей рассматриваемого газа в объеме  $V$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Выразив молярные концентрации реагирующих веществ в уравнении (3.4) через их парциальные давления согласно (3.8), получим

$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n}, \quad (3.9)$$

где  $\Delta n = \gamma + \delta - \alpha - \beta$  – изменение числа молей газов в результате реакции.

Из уравнения (3.9) видно, что константы равновесия  $K_c$  и  $K_p$  равны друг другу только для реакций, идущих без изменения числа молей ( $\Delta n = 0$ ).

Строго говоря, область применения закона действующих масс ограничивается идеальными газами. Для реальных процессов все выводы, сделанные из закона действующих масс и постоянства констант равновесия, носят приближенный характер. Однако с достаточной для практики точностью, предполагая газы идеальными, закон действующих масс и все выводы, вытекающие из него, применяют и для реальных процессов.

Рассмотрим теперь зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для гетерогенных систем.

Для процессов горения важное значение имеют гетерогенные реакции в системах, в которых реагирующие вещества находятся в твердой и газообразной фазах, а также в жидкой и газообразной.

Известно, что каждое жидкое вещество при данной температуре обладает определенной упругостью пара, которая увеличивается с ростом температуры. Поэтому парциальное давление насыщенного пара каждого жидкого вещества в газообразной фазе гетерогенной системы при постоянной температуре является постоянной величиной. Понижение парциального давления пара жидкого вещества при неизменной температуре вызовет испарение, в результате чего парциальное давление увеличится и может возрасти до величины давления насыщения.

Наоборот, повышение парциального давления вызовет конденсацию, которая приводит к понижению давления также до давления насыщения при данной температуре.

Химические реакции в гетерогенной системе, состоящей из жидкого вещества и газов, протекают в газовой фазе между насыщенным паром жидкого вещества и газами. В результате этого в системе наступает равновесие в газовой фазе, которое следует всем законам гомогенных газовых реакций. Следовательно, в случае гетерогенной системы, состоящей из газообразных и жидких веществ, закон действующих масс следует применять к гомогенной фазе, при этом не следует учитывать парциальное давление паров присутствующих жидких веществ, так как они сохраняют постоянное значение.

Реакция между твердым телом и газом может произойти при столкновении молекул реагирующего газа с поверхностью тела. Число столкновений молекул газа с единицей поверхности зависит от плотности газа. Соответственно этому и скорость реакции, отнесенная к  $1 \text{ см}^2$  поверхности твердого вещества, будет пропорциональна только парциальному давлению газа.

Таким образом, закон действующих масс применим и к гетерогенным реакциям, но в этих случаях следует учитывать парциальные давления веществ, имеющихся только лишь в газовой фазе. Парциальные давления паров присутствующих твердых и жидких веществ не входят в выражение закона действующих масс.

### 3.2. Зависимость химических равновесий от температур

По величине константы равновесия можно определить состав равновесной смеси при данной температуре. При изменении температуры равновесие смещается в ту или другую сторону в зависимости от знака и величины теплового эффекта.

Чтобы определить состав равновесной смеси при различных температурах, необходимо знать *зависимость константы равновесия от температуры*. Эта зависимость при  $V = \text{const}$  выражается уравнением

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}, \quad (3.10)$$

называемым изохорой реакции, а для реакций, протекающих при  $p = \text{const}$ , – уравнением

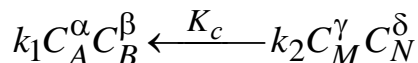
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}, \quad (3.11)$$

называемым изобарой реакции.

В формулах (3.10), (3.11)  $Q_v$  и  $Q_p$  – теплота реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении соответственно.

Из уравнений (3.10) и (3.11) следует, что:

1) если  $Q > 0$ , то с ростом температуры  $K_c$  и  $K_p$  увеличиваются.



Отсюда следует важный вывод о том, что для более полного протекания экзотермических реакций благоприятны сравнительно невысокие температуры;

2) если  $Q < 0$ , то с возрастанием температуры константа равновесия уменьшается, диссоциация падает, равновесие сдвигается в сторону образования конечных веществ. Поэтому в эндотермических реакциях высокие температуры благоприятствуют более полному их протеканию.

Следует отметить, что здесь рассматривалось смещение уже наступивших химических равновесий при изменении температуры, а не влияние температуры на скорость реакции. Скорость же реакции с повышением температуры резко увеличивается.

### 3.3. Протекание и подвижность химических реакций

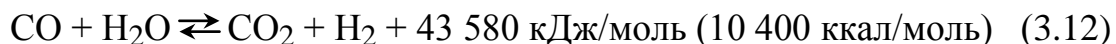
Каждая обратимая реакция протекает до определенного предела, зависящего от температуры, давления и соотношения концентраций реагирующих веществ [1]:

$$K_c = f(t, p, C_A^\alpha / C_B^\beta)$$

Предел равновесия реакций горения обычно сдвинут в сторону продуктов горения. Часто равновесие оказывается настолько сильно сдвинутым, что реакцию считают практически необратимой. Однако при некоторых физических условиях равновесие реакций горения наступает при значительном содержании в смеси исходных веществ, т.е. горючего и окислителя.

Направление изменения равновесия можно предсказать, пользуясь принципом Ле-Шателье, который гласит: *если на систему, находящуюся в химическом равновесии, воздействовать извне, то в ней возникнут самопроизвольные процессы, стремящиеся ослабить это воздействие.*

Но если в данной системе вообще не происходят процессы, противодействующие изменению указанных факторов, то равновесная система остается нечувствительной к внешнему воздействию. Так, например, равновесное состояние водяного газа



при изменении давления не изменяется, так как и прямая и обратная реакции протекают без изменения объема.

Для количественного определения положения равновесия надо пользоваться законом действующих масс и температурной зависимостью  $K_c$ .

### 3.4. Влияние диссоциации на температуру горения

*Реакция диссоциации* – процесс разложения готового вещества на исходные компоненты его образования.

Тепло, выделяющееся при сгорании топлива, воспринимается продуктами сгорания, которые нагреваются до определенной температуры, называемой температурой горения.

В реальных условиях не все тепло, выделяющееся при горении, идет на нагрев продуктов реакции, так как часть тепла передается экранной системе топочной камеры и некоторое количество тепла теряется в окружающую среду; кроме того, при высоких температурах происходит диссоциация части продуктов сгорания ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), сопровождающаяся поглощением тепла. Границы областей диссоциации по температуре и давлению приведены в табл. 3.1 [1].

Таблица 3.1

Ориентировочные границы областей диссоциации по температуре и давлению [4]

Диапазоны давления, МПа	Диссоциация		
	отсутствует	слабая	сильная
	Диапазон температур, К		
0,01–0,5	< 1600	1600–2400	> 2400
0,5–2,5	< 1800	1800–2600	> 2600
2,5–10	< 2000	2000–2800	> 2800
10–50	< 2200	2200–3000	> 3000

Соответственно, как мы видим из табл. 3.1 и рис. 3.1, с ростом температуры степень диссоциации увеличивается.

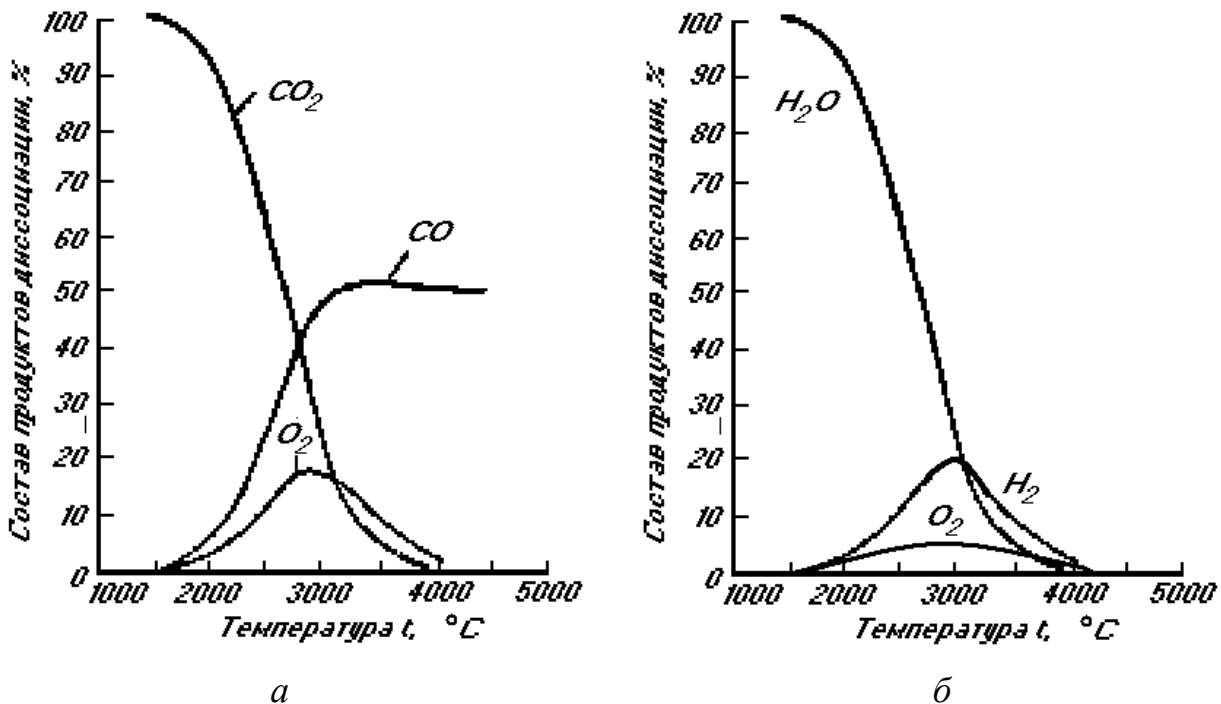


Рис. 3.1. Состав продуктов [2]:  
а – диссоциации C<sub>2</sub>O; б – диссоциации H<sub>2</sub>O

Диссоциация по своему эффекту эквивалентна процессу неполного сгорания. В этом случае количество тепла, выделяющегося при реакции, будет меньше теплового эффекта на величину количества тепла, затраченного на диссоциацию.

Температуру горения для реальных условий можно определить из теплового баланса процесса горения:

$$Q + Q_{\text{см}} = Q_{\text{Г}} + Q_{\text{Т}} + Q_{\text{д}}, \quad (3.13)$$

где  $Q$  – теплота реакции;  $Q_{\text{см}}$  – энтальпия исходной горючей смеси;  $Q_{\text{Г}}$  – энтальпия продуктов сгорания,  $Q_{\text{Т}}$  – количество тепла, отдаваемого экранной системе и потерянного в окружающую среду;  $Q_{\text{д}}$  – количество тепла, затрачиваемого на диссоциацию.

Подставляя в уравнение (3.13) значение энтальпии продуктов сгорания, получаем

$$Q_{\text{Г}} = \vartheta \sum n_i c_i,$$

где  $\sum n_i c_i$  – сумма произведений числа молей продуктов сгорания на их молекулярные теплоемкости;  $\vartheta$  – температура горения.

В результате некоторых преобразований получим формулу для определения температуры горения

$$\vartheta = \frac{Q + Q_{\text{см}} - Q_{\text{T}} - Q_{\text{д}}}{\sum n_i c_i}. \quad (3.14)$$

Из формулы (3.14) видно, что при определенном подогреве данной горючей смеси максимальное значение температуры горения получается в случае, когда  $Q_{\text{T}} = Q_{\text{д}}$ .

Температура горения, получаемая в условиях адиабатического сжигания без учета явления диссоциации, называется адиабатической температурой горения. Однако при высоких температурах диссоциацией пренебрегать нельзя.

Температура горения, получаемая в отсутствие теплоотдачи в экранную систему и потерь тепла в окружающую среду, но при учете диссоциации, называется теоретической температурой горения.

Определение теоретической температуры горения с учетом диссоциации является сложным расчетом, который производят в следующей последовательности [4, 5].

1. Для ряда температур в интервале, в котором ожидается искомая теоретическая температура горения, вычисляется равновесный состав продуктов сгорания исходной смеси по константам равновесия для всех возможных реакций.

2. Для каждого найденного равновесного состава продуктов сгорания подсчитывается энтальпия.

3. В расчетном интервале как теоретическое выделяют такое значение температуры, при котором энтальпия продуктов сгорания оказалась равной сумме физической и химической энергии исходной смеси.

### Контрольные вопросы

1. Что такое химическая обратимость и ее уравнение в стехиометрическом виде?
2. Закон действующих масс.
3. Математическое выражение закона действующих масс.
4. Константа равновесия  $K_c$  и  $K_p$ .
5. Как влияет повышение температуры на константу равновесия?
6. Принцип Ле-Шателье.
7. Что такое реакция диссоциации и каково влияние на нее температуры горения?
8. Диссоциации  $\text{C}_2\text{O}$  при повышении температуры.

## 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

### 4.1. Скорость химических реакций

Химические реакции делятся на гомогенные – протекающие в объеме – и гетерогенные – протекающие на границе раздела фаз: твердой, жидкой или газообразной.

Под *скоростью гетерогенной реакции* подразумевается количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени

$$\left( \frac{\text{КГ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}} \text{ или } \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}} \right).$$

*Скоростью гомогенной реакции* называется количество вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени, т.е. изменение концентрации одного из компонентов реагирующих веществ за единицу времени

$$\left( \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3 \cdot \text{С}} \text{ или } \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3 \cdot \text{С}} \right) [2].$$

Скорость реакции, протекающей в объеме заранее хорошо перемешанных газов или жидкостей, зависит только от химической кинетики реакции.

В каждой реакции участвуют несколько реагирующие веществ. В ходе реакции концентрации исходных веществ падают, а концентрации образующихся веществ возрастают. Образование продуктов реакции стехиометрически соответствует расходу исходных веществ. Поэтому скорость газовой реакции



можно выразить как через скорость образования одного из продуктов реакции

$$+ \frac{dC_M}{d\tau} \quad \text{или} \quad + \frac{dC_N}{d\tau},$$

так и через скорость расходования какого-либо исходного вещества

$$- \frac{dC_A}{d\tau} \quad \text{или} \quad - \frac{dC_B}{d\tau},$$

где  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_M$  и  $C_N$  – текущие концентрации реагирующих веществ;  $\tau$  – время [1].

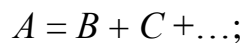


## 4.2. Классификация химических реакций

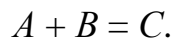
Мы видели, что одновременно с прямой реакцией всегда протекает обратная реакция и система стремится к состоянию равновесия. Часто скорость обратной реакции оказывается настолько малой, что ею можно пренебречь и допустить одностороннее протекание реакций.

Односторонне протекающие или необратимые газовые реакции в зависимости от числа молекул, вступающих в реакцию, классифицируют на:

*мономолекулярные реакции*, в которых реагирует один род молекул, давая при этом одну или несколько новых молекул:



*бимолекулярные реакции*, в которых взаимно реагируют две однородные или различные молекулы, давая одну или несколько новых молекул:



Совершенно так же говорят о *тримолекулярных реакциях* и т.д.

Для протекания мономолекулярной реакции достаточно, чтобы один род молекул пришел в реакционноспособное состояние. Би- и тримолекулярные реакции могут происходить при столкновении соответствующего числа реагирующих молекул.

Согласно кинетическим представлениям, двойное соударение происходит достаточно часто. Вероятность столкновения трех молекул значительно меньше двойного соударения. Одновременное соударение четырех и более молекул маловероятно, поэтому элементарные реакции, в которых участвует более трех молекул, маловероятны. Если по химическому уравнению в реакции участвуют четыре молекулы или более, то, вероятно, эта реакция будет совершаться последовательно через простые би- или тримолекулярные реакции.

Реакции, протекающие в соответствии с их стехиометрическими уравнениями, в виде распада одного рода молекул как мономолекулярные или в результате двойного соударения как бимолекулярные и т.д., называются простыми (элементарными). Если же механизм реакции включает более одной элементарной реакции, то ее называют сложной реакцией.

Экспериментально найдено, что скорость многих реакций может быть представлена уравнением вида

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}\dots \quad (4.2)$$

Сумма показателей степеней  $n_1 + n_2 + \dots$  называется порядком реакции.

В большинстве случаев, а в реакциях горения, как правило, порядок реакции, найденный опытным путем, ниже, чем следует из стехиометрического уравнения по числу молекул, участвующих в реакции [1].

Следовательно, на основании стехиометрического уравнения ни в коем случае нельзя судить о действительном порядке сложной реакции. Для изучения реакции важно знать ее кинетическое уравнение и порядок.

### 4.3. Зависимость скорости реакции от температуры

Согласно **закону действующих масс**, в однородной среде при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$W = kC_A^\alpha C_B^\beta,$$

где  $C_A^\alpha$ ,  $C_B^\beta$  – текущие концентрации реагирующих веществ, моль/м<sup>3</sup>;  $k$  – константа скорости химической реакции, зависящая от химической природы реагирующих веществ и от температуры.

Согласно *закону С. Аррениуса* константа скорости химической реакции представляет собой частоту или число активных столкновений в 1 с в объеме 1 см<sup>3</sup> при концентрации в 1 моль на 1 см<sup>3</sup>:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4.3)$$

Здесь  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, выражающий число всех возможных столкновений молекул в 1 с в объеме 1 см<sup>3</sup>;  $E$  – энергия активации, представляющая собой энергию, необходимую для разрушения внутримолекулярных связей реагирующих веществ, Дж/моль. Величина ее зависит от характера реакции. Для большинства горючих газов энергия активации составляет 80–120 кДж/моль;  $R = 8,314$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Следует отметить, что экспоненциальная зависимость скорости горения от температуры (рис. 4.1) выдерживается обычно в достаточно узком диапазоне температур, что связано с изменением механизма реагирования при различных температурах. Энергия активации представляет собой главный фактор, определяющий скорость реакции: чем меньше энергия активации, тем быстрее протекает реакция.

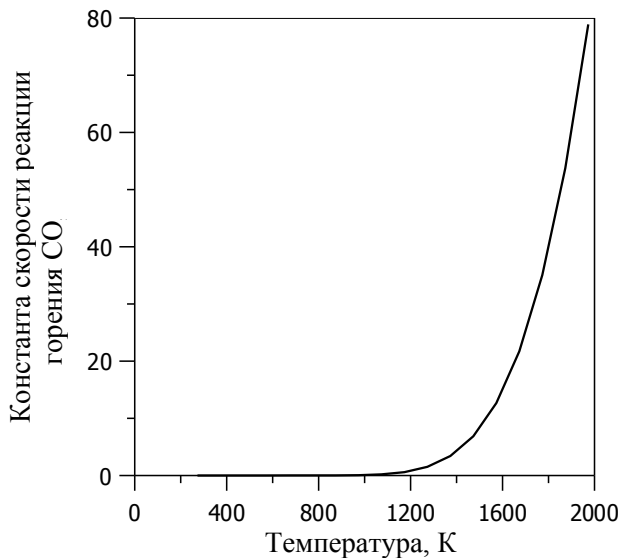


Рис. 4.1. Зависимость константы скорости реакции от температуры

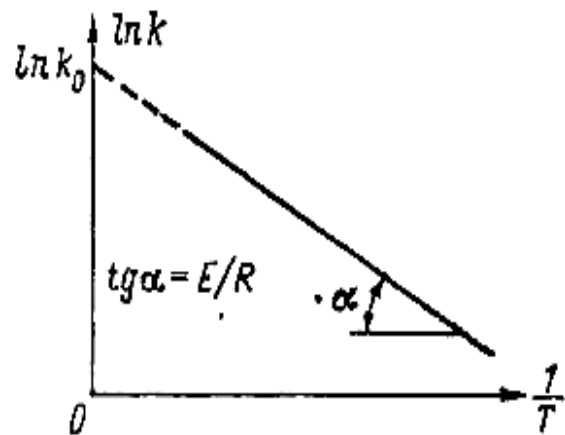


Рис. 4.2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры [5]

С позиций молекулярно-кинетической теории не все столкновения приводят к реагированию. Упрощенно можно считать, что  $k_0$  – это общее число столкновений,  $E$  – необходимый уровень энергии сталкивающихся молекул,  $k$  – число прореагировавших молекул. С повышением температуры резко растет число сталкивающихся молекул, обладающих достаточным уровнем энергии.

Для графического определения энергии активации и предэкспоненциального множителя по экспериментальным данным строят график зависимости (рис. 4.2) логарифма константы скорости реакции от обратной температуры:  $\ln k = \ln k_0 - (E/R)(1/T)$ . При этом отношение  $E/R$  равно тангенсу угла наклона прямой, пересечение прямой с осью ординат равно логарифму предэкспоненциального множителя.

#### 4.4. Влияние давления на скорость реакции

Для нахождения зависимости скорости реакции от давления необходимо знать, как изменяются концентрации реагирующих веществ с изменением давления.

$$C_i = \frac{p_i}{RT}, \quad (4.4)$$

где  $p_i = p\bar{C}_i$  – парциальное давление газа в смеси.

Подставив в (4.4) выражение для парциального давления  $p_i = p\overline{C}_i$ , получим следующее соотношение между молярной и относительной объемной концентрациями:

$$C_i = \frac{p}{RT} \overline{C}_i, \quad (4.5)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация какого-либо компонента смеси, частные значения которого соответственно будут для исходных веществ  $C_A, C_B$ , а для продуктов реакции  $C_M, C_N$ , моль/м<sup>3</sup>;  $\overline{C}_i$  – относительная объемная концентрация некоторого газа в смеси.

Кинетические уравнения различных типов реакций с учетом соотношения (4.5) можно представить в виде зависимости скорости выхода продуктов реакции от концентраций исходных веществ и давления следующим образом:

для мономолекулярной реакции

$$W = \frac{dC_M}{d\tau} = kC_A = k \frac{p}{RT} \overline{C}_A, \quad (4.6)$$

для бимолекулярной реакции веществ  $A$  и  $B$

$$W = \frac{dC_M}{d\tau} = kC_A C_B = k \frac{p^2}{(RT)^2} \overline{C}_A \overline{C}_B, \quad (4.7)$$

для тримолекулярной реакции

$$W = \frac{dC_M}{d\tau} = kC_A C_B C_C = k \frac{p^3}{(RT)^3} \overline{C}_A \overline{C}_B \overline{C}_C, \quad (4.8)$$

где  $\overline{C}_A = \frac{C_A}{z}$ ,  $\overline{C}_B = \frac{C_B}{z}$ ,  $\overline{C}_C = \frac{C_C}{z}$  – относительные объемные концентрации реагирующих веществ,  $z$  – число молей в единице объема:

$$z = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}, \quad (4.9)$$

где  $n$  – число молей газов в объеме  $V$ .

Таким образом, скорость реакции первого порядка пропорциональна давлению, второго – квадрату давления, третьего – третьей степени давления или в общем виде для реакции  $\nu$ -го порядка

$$W = \frac{dC_M}{d\tau} \sim p^{\nu}. \quad (4.10)$$

Поэтому в случае простых реакций по величине показателя в опытно определенной зависимости типа (4.9) можно определить порядок реакции.

#### 4.5. Зависимость скорости реакции от состава смеси при постоянных температуре и давлении

Рассмотрим изотермическую реакцию в газовой смеси, представляя ее состоящей из горючего  $A$  и окислителя  $B$ , объемные доли которых соответственно составляют  $\overline{C}_A$  и  $\overline{C}_B$  вне зависимости от состава этих двух частей.

Представляя такую реакцию бимолекулярной типа  $A + B$  и имея в виду, что  $\overline{C}_B = 1 - \overline{C}_A$ , скорость реакции можно выразить следующим образом:

$$W = \frac{d\overline{C}_M}{d\tau} = k \frac{p}{RT} \overline{C}_A (1 - \overline{C}_A). \quad (4.11)$$

Заменив сомножитель  $p / RT$ , представляющий собой согласно уравнению (4.9) число молей в единице объема, значением последнего, определенным как частное  $\rho / \mu$ , получим

$$W = \frac{d\overline{C}_M}{d\tau} = k \frac{\rho}{\mu} \overline{C}_A (1 - \overline{C}_A), \quad (4.12)$$

где  $\mu$  – молекулярная масса смеси, кг/моль;  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>. В процессе реагирования газов величина  $\mu$  изменяется сравнительно мало. Скорость реакции зависит в основном от сомножителей  $\overline{C}_A (1 - \overline{C}_A)$ . При изменении  $\overline{C}_A$  от нуля до единицы произведение  $\overline{C}_A (1 - \overline{C}_A)$  увеличивается от нуля до некоторого максимума и снова стремится к нулю, обуславливая аналогичное изменение скорости реакции (рис. 4.3, кривая 1). Максимум скорости такой условной бимолекулярной реакции достигается при одинаковых концентрациях  $\overline{C}_A = \overline{C}_B = 0,5$ , т.е. в смеси стехиометрического состава.

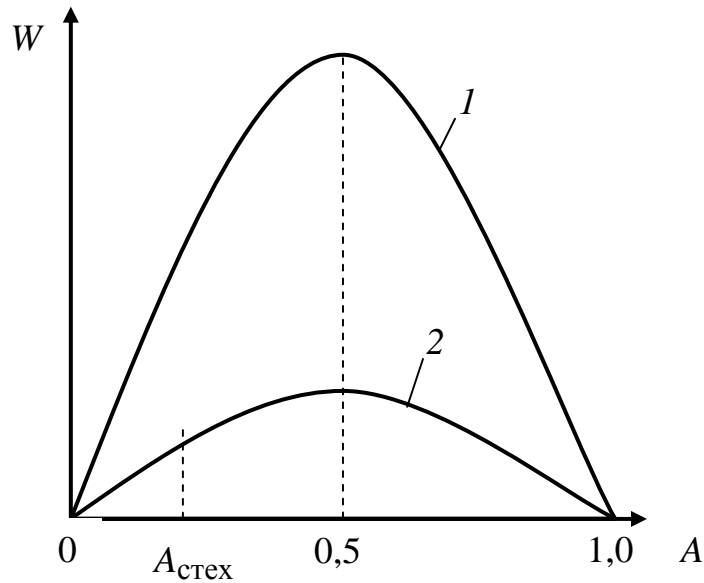


Рис. 4.3. Зависимость скорости реакции от объемной доли горючего

Рассмотрим теперь эту условную бимолекулярную реакцию при наличии инертного компонента, представляя его в качестве примеси к окислителю. Это имеет место, в частности, при использовании в качестве окислителя воздуха, который наряду с кислородом содержит азот, являющийся инертной примесью. Обозначим долю окислителя в смеси его с инертным газом через  $\varepsilon$ , тогда доля окислителя в реагирующей смеси будет

$$\varepsilon \bar{C}_B = \varepsilon(1 - \bar{C}_A).$$

Поэтому выражение для скорости реакции примет вид

$$W = \frac{d\bar{C}_M}{d\tau} = k \frac{\rho}{\mu} \bar{C}_A \varepsilon (1 - \bar{C}_A), \quad (4.13)$$

т.е. скорость реакции в  $1/\varepsilon$  раз меньше, чем при отсутствии инертной примеси (рис. 4.3, кривая 2).

И в этом случае максимальная скорость реакции соответствует содержанию горючего вещества  $\bar{C}_A = 0,5$ , концентрация же окислителя будет равна  $\varepsilon \bar{C}_A (1 - \bar{C}_A) = 0,5\varepsilon$ .

Таким образом, при постоянной температуре наличие инертной примеси не изменяет относительного содержания горючих, при котором скорость рассмотренной бимолекулярной реакции достигнет максимума, но уменьшает концентрацию реагирующих веществ, а следовательно, и скорость реакции. Наибольшая скорость реагирования получается

не в стехиометрической смеси, необходимой для полного выгорания, а в смеси, обогащенной горючим веществом, что также приводит к уменьшению скорости реакции.

Аналогично изменяется скорость при изменении состава смеси и для тримолекулярных реакций.

Скорость тримолекулярной реакции типа  $2A + B = M$  в случае, когда в окислительной части доля кислорода составляет  $\varepsilon$ , равняется

$$W = \frac{d\overline{C}_M}{d\tau} = k \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^2 \overline{C}_A^2 \varepsilon (1 - \overline{C}_A). \quad (4.14)$$

Скорость реакции достигает максимума при  $\overline{C}_A = 2/3$  вне зависимости от количества инертных газов [1].

Таким образом, при наличии инертной примеси скорость реакции уменьшается в результате уменьшения концентрации реагирующих веществ и вследствие того, что максимальная скорость горения отвечает обогащенной, а не стехиометрической смеси, которую для обеспечения полного выгорания горючих необходимо иметь в процессе горения жидких и газообразных топлив с самого начала, а твердых – после обеспечения устойчивого зажигания.

#### 4.6. Изменение скорости реакции во времени

На основании закона действующих масс скорость изотермической мономолекулярной реакции в каждый момент пропорциональна концентрации реагента в тот же момент, т. е.

$$\frac{dx}{d\tau} = k(C_A - x), \quad (4.15)$$

где  $C_A$  – начальная концентрация реагирующего вещества;  $x$  – число молей, прореагировавших в единице объема за время  $\tau$ .

Интегрируя выражение (4.15), получаем

$$\ln(C_A - x) = -k\tau + \text{const}. \quad (4.16)$$

Константа интегрирования определяется из уравнения (4.16). При условии  $\tau = 0, x = 0$  получаем

$$\ln C_A = \text{const}$$

Подстановка ее в (4.16) после несложных преобразований дает уравнение для количества образующихся продуктов реакции в виде

$$x = C_A(1 - e^{-k\tau}). \quad (4.17)$$

Полученный экспоненциальный закон расходования исходного вещества и соответственно образования продукта реакции типичен для всех простых реакций, причем чем выше порядок реакции, тем медленнее происходит образование веществ (рис. 4.4): *концентрация продуктов реакции сначала увеличивается быстро, затем все медленнее, асимптотически стремясь к максимуму в конце процесса.*

Скорость реакции в каждый момент определяется наклоном кривой в соответствующей точке (рис. 4.4). Наклон кривой, а следовательно, и скорость изотермической реакции имеет наибольшее значение в начале реакции, затем уменьшается пропорционально действующей концентрации. Аналогично изменяется скорость реакций более высокого порядка, с увеличением порядка реакции скорость ее падает, а время превращения соответственно увеличивается.

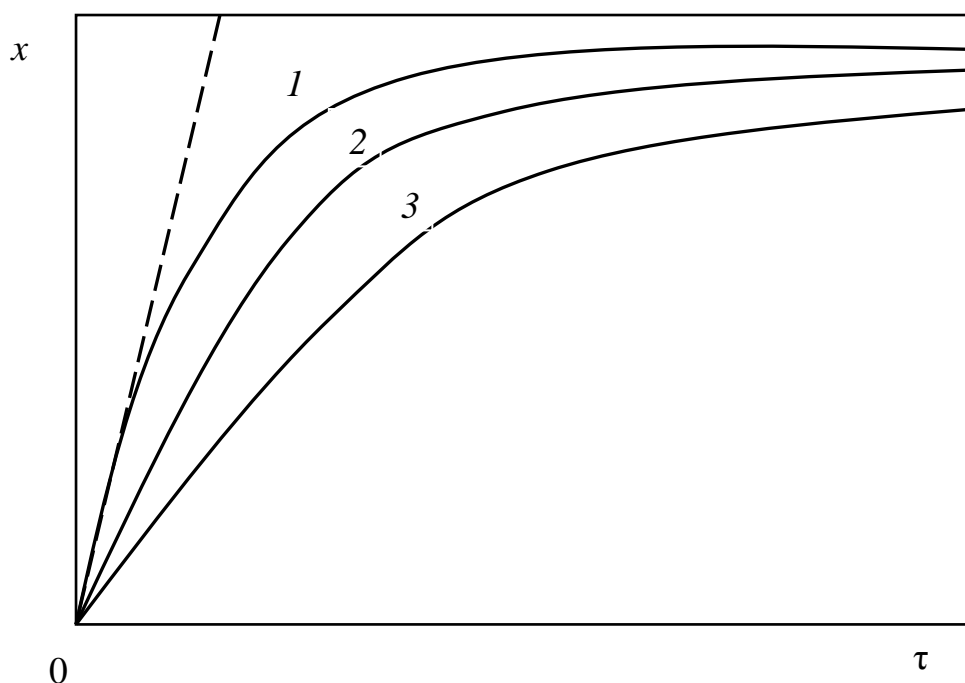


Рис. 4.4. Нарастание концентрации продуктов реакции во времени:

1 – кривая для молекулярной; 2 – кривая бимолекулярной;

3 – кривая тримолекулярной реакции

Обратимые реакции являются сложными реакциями. В них одновременно протекает несколько не зависящих друг от друга реакций, каждая



из которых подчиняется закону действующих масс. В обратимых реакциях при постоянной температуре наибольшая скорость также соответствует начальному моменту времени и падает по мере протекания реакции вследствие уменьшения концентраций исходных веществ [1].

#### 4.7. Цепные реакции

Эксперимент показывает, что в большинстве случаев кинетическое уравнение реакции не может быть составлено на основании стехиометрического уравнения по числу исходных молекул, участвующих в реакции. В действительности реакции протекают не между молекулами исходных веществ, а через промежуточные стадии, в которых образуются промежуточные активные продукты. Реакции совершаются между активными промежуточными продуктами и исходными веществами, причем наряду с конечными продуктами вновь образуются активные промежуточные продукты, которые обеспечивают дальнейшее протекание реакции. Подобные реакции называются цепными [6].

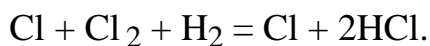
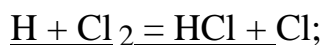
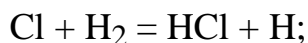
Прохождение реакции через промежуточные этапы позволяет обойти высокий энергетический барьер прямой реакции.

Различают неразветвленные цепные реакции, когда при реагировании концентрации активных продуктов остаются постоянными, и разветвленные цепные реакции, когда с течением времени увеличивается концентрация активных продуктов.

##### Неразветвленные цепные реакции

Примером неразветвленной цепной реакции является реакция водорода с хлором:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$ .

Реакция зарождения цепей:  $\text{Cl}_2 + \nu = 2\text{Cl}$ . Здесь  $\nu$  – это необходимая энергия для разрушения связей (столкновение молекул между собой или с другими молекулами). Далее следуют реакции с образованием промежуточных веществ и конечных продуктов:



Итоговая реакция показывает, что при протекании реакции количество активных промежуточных веществ (в данном случае атома хлора) не изменяется.

### Разветвленные цепные реакции

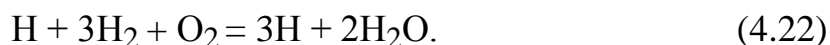
В качестве примера рассмотрим окисление водорода. Схема развития цепной реакции водорода с кислородом приведена на рис. 4.5. Процессом зарождения цепей является



Далее идет последовательная цепь реакций:



Складывая реакции (4.19), (4.20) и удвоенную реакцию (4.21), получаем итоговый результат этого цикла реакций:



Из этого уравнения видно, что вступление одного атома водорода в реакцию параллельно с образованием конечных продуктов вызывает появление трех новых атомов водорода, т.е. имеется процесс разветвления цепей.

Дальнейшее развитие цепей обуславливает прогрессивное нарастание количества свободных атомов и радикалов. Поэтому эта реакция со временем самоускоряется, приобретая взрывной характер.

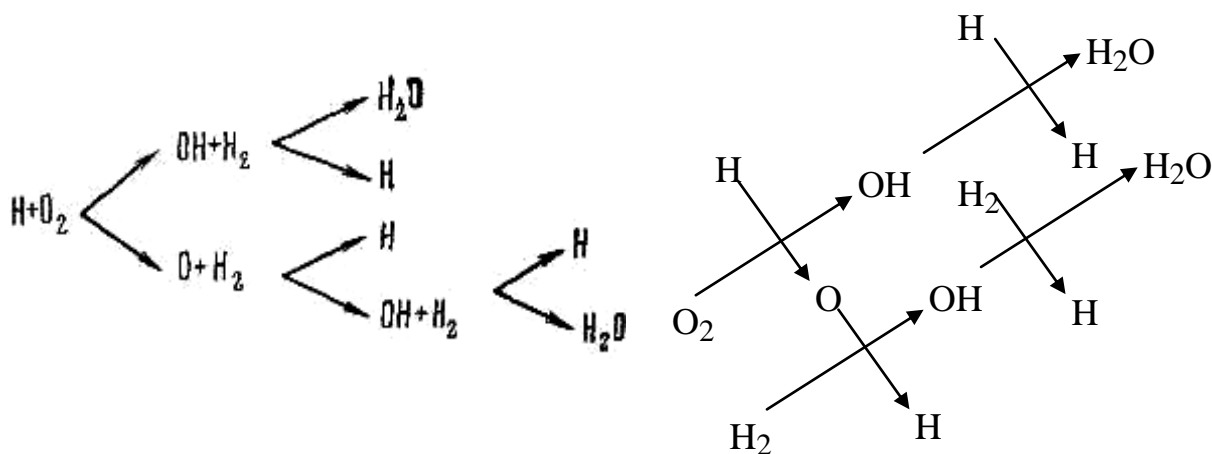


Рис. 4.5. Схема развития цепной реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  [1, 2]

Таким образом, развитие цепных реакций происходит в результате взаимодействия молекул исходных веществ с атомами или радикалами, т.е. по так называемой материальной цепи.

По разветвленным цепным реакциям протекает горение и других горючих составляющих газообразных топлив: окиси углерода, метана и других углеводородных соединений.

### Горение окиси углерода и углеводородов

Экспериментально установлено, что сухая смесь окиси углерода с воздухом до температуры 700 °С практически не реагирует, а при более высоких температурах медленно сгорает в гетерогенных реакциях на поверхности твердых материалов. Скорость горения СО сильно возрастает при наличии в смеси небольших количеств водяного пара или водорода. В этом случае при температуре 300 °С и выше происходит интенсивное гомогенное горение.

Кинетика горения окиси углерода была изучена экспериментально при исследовании распространения пламени в смеси СО с кислородом или воздухом. В смесях с избытком СО, содержащих водяных паров не более 3 %, скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации СО в зоне реакции и начальной концентрации водяных паров в смеси

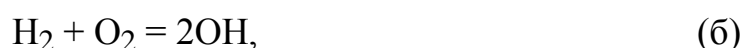
$$W = kC_{\text{CO}}(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{нач}}. \quad (4.23)$$

В смесях с избытком кислорода влияние водяных паров слабее, скорость реакции пропорциональна  $\sqrt{(C_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{нач}}}$ . При содержании кислорода в смеси до 5 % скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации кислорода и далее не зависит от его концентрации.

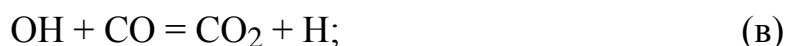
Энергия активации для богатых смесей ( $\alpha = 0,4$ ) составляет 88000 кДж/моль (21000 ккал/моль) и увеличивается до 205000 кДж/моль (49000 ккал/моль) для стехиометрической смеси.

На основании работ Н.Н. Семенова и Я.Б. Зельдовича протекание цепной реакции горения окиси углерода представляется через следующие элементарные стадии:

зарождение цепей



продолжение цепей



разветвление цепей



обрыв цепей на стенках



обрыв цепей в объеме



Самой медленной и поэтому определяющей скоростью суммарного процесса является реакция (в).

Таким образом, при наличии водяных паров или водорода в пламени создаются наибольшие концентрации Н и ОН, необходимые для зарождения и протекания разветвленной цепной реакции горения СО.

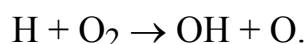
Экспериментально установлено, что скорость горения углеводородов меньше, чем водорода и окиси углерода. Горение их протекает по более сложному механизму, который еще недостаточно раскрыт, и с большим периодом индукции, достигающим до нескольких минут. Последнее объясняется тем, что наряду с образованием цепей имеет место обрыв цепей, тормозящий протекание реакции. Так, например, при подаче взрывной смеси метана с воздухом в сосуд с температурой 500 °С взрыв происходит спустя несколько минут.

По исследованию горения метана, являющегося наиболее представительным из углеводородов, имеется значительное количество работ. Но еще нет достаточно отчетливого представления о механизме горения. Спектроскопические измерения показали присутствие в зоне пламени метана гидроксила с концентрацией, большей равновесной, и значительных количеств С<sub>2</sub> и СН. Это помогло раскрытию механизма реагирования метана.

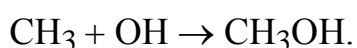
Н.Н. Семеновым показано, что зарождение цепной реакции горения метана происходит следующим образом. В присутствии кислорода метан легко отдает один из атомов водорода с образованием радикала СН<sub>3</sub>:



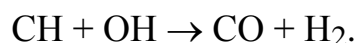
Атомарный водород, реагируя с молекулой кислорода, образует гидроксил:



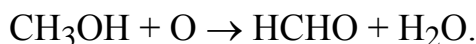
В дальнейшем может идти отщепление водорода от радикала СН<sub>3</sub> с образованием группы СН или соединение СН<sub>3</sub> с гидроксилом с образованием сравнительно неустойчивого метилового спирта:



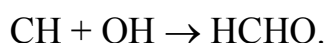
При взаимодействии группы СН с гидроксилом образуются стабильные молекулы СО и Н<sub>2</sub>:



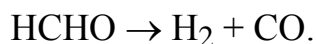
Метилловый спирт окисляется с образованием нестойкого соединения формальдегида:



Образование формальдегида возможно и при прямом соединении группы СН с гидроксилом:



Образовавшийся формальдегид разлагается:



Выделившиеся Н<sub>2</sub> и СО сгорают по описанным ранее реакциям.

Горение углеводородов осложняется тем, что параллельно с окислением происходит термическое разложение с образованием сажистого углерода, водорода и метана. Поэтому механизм горения тяжелых углеводородов в значительной степени сводится к механизму горения метана, водорода и гетерогенному горению углерода.

Возможен и другой способ развития цепей. Продукты реакции в момент своего образования обладают повышенной энергией, равной сумме теплоты активации и теплоты реакции. Эти молекулы при столкновении с молекулами исходных веществ активируют их, обуславливая развитие цепей.

Подобные цепи называются энергетическими. Если развитие энергетической цепи приводит к прогрессивному росту скорости реакции и, следовательно, прогрессивному росту температуры смеси, то наступает нестационарное протекание реакции.

Это критическое явление называется тепловым воспламенением. С ростом температуры увеличивается число активных начальных центров в системе. Л.Н. Хитрин [7] считает, что вследствие такой связи теплового механизма реакции с цепным, тепловой механизм возбуждения быстрой реакции имеет в процессах горения определяющее значение.

#### 4.8. Стационарная теория теплового самовоспламенения

*Тепловое воспламенение.* Воспламенению, т.е. интенсивному росту скорости экзотермической реакции, предшествует так называемый период индукции, в течение которого происходит медленное развитие процессов, подготовляющих скачок – резкое увеличение скорости реакции.

Если в этот период основную роль играет накопление активных промежуточных частиц, то воспламенение (взрыв) носит цепной характер. Если наибольшую роль играет накопление тепла и нарастание температуры в связи с ускорением реакции, сопровождающейся в свою очередь прогрессивным разогревом системы и саморазгоном реакции, то такого рода явление называется *тепловым воспламенением* или *тепловым взрывом*.

Основные принципы теплового воспламенения были сформулированы Я.Г. Вант-Гоффом [8], который дал следующее определение температуры воспламенения: «*Температура воспламенения* есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т.д., равна теплоте, которую за то же время образует превращение».

Воспламенение наступает тогда и в том месте, где тепловыделение от реакции превысит теплопотери, и распространяться будет в ту сторону, где это условие и далее будет выполняться [2].

Рассмотрим зависимость тепловыделения  $Q_p$  и теплопотерь  $Q_T$  от температуры. Скорость химической реакции с ростом температуры увеличивается прогрессивно согласно закону Аррениуса, поэтому тепловыделение в единице объема выражается экспоненциальной кривой

$$Q_p = k_0 e^{-E/RT} C^n Q, \quad (4.24)$$

где  $k_0 e^{-E/RT}$  – константа скорости реакции;  $C$  – концентрация горючего газа;  $n$  – порядок реакции;  $Q$  – теплота сгорания.

Теплоотдача, отнесенная к единице объема, является линейной функцией от температуры:

$$Q_T = \alpha \frac{F}{V} (T - T_0), \quad (4.25)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $F$  и  $V$  – соответственно поверхность и объем сосуда, в котором находится горючая смесь;  $T$  – температура реагирующей смеси, принимаемая одинаковой во всем реакционном объеме;  $T_0$  – температура стенок сосуда, равная температуре окружающей среды.

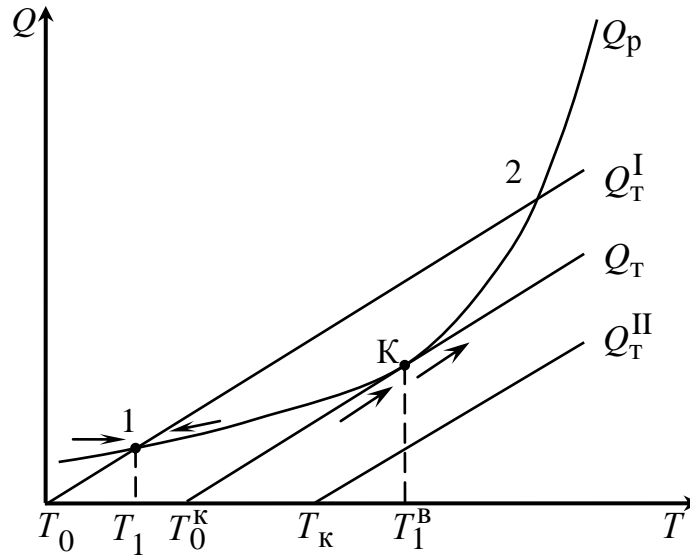


Рис. 4.6. Зависимость тепловыделения  $Q_p$  и теплопотерь  $Q_T$  от температуры

Проанализируем рис. 4.6:

*Кривые  $Q_p$  и  $Q_T^I$*

Когда изменение скорости тепловыделения с ростом  $T$  реагирующей смеси соответствует кривой  $Q_p$ , то сначала, начиная с  $T_0$ , смесь будет разогреваться до  $T_1$ , так как до этого момента теплоприход превышает теплоотвод. В точке  $T_1$  нагрев прекратится и система перейдет в равновесие (точка 1), смесь не возгорается.

*Кривая  $Q_p$  и  $Q_T$*

Сначала будет происходить возрастание температуры газа до  $T_1^B$ . Начиная с этого момента, система будет находиться в неустойчивом равновесии (точка К). При дальнейшем повышении температуры теплоприход будет преобладать над теплоотводом, произойдет саморазогрев смеси, приводящий к самовоспламенению.

Данный метод исследования, в котором возможность наступления самовоспламенения рассматривается как достижение предельно возможного стационарного состояния, являющегося критическим, получил название *стационарной тепловой теории самовоспламенения*.

Поскольку при незначительном превышении  $T_0$  над критическим ее значением  $T_0^K$  и соответственно  $T$  над  $T_K$  стационарное состояние невозможно и наступает прогрессирующий рост температуры, в стационарной тепловой теории за температуру самовоспламенения принимают  $T_K$  или более доступную измерению –  $T_0^K$ . Разность температур  $\Delta T = T_K - T_0^K$  называется предвзрывным разогревом.

Следовательно, температура самовоспламенения зависит не только от природы и свойств горючей смеси, но и от условий протекания процесса, определяющих теплоотдачу реагирующей смеси, и поэтому не является физико-химической константой, а представляет собой результативную характеристику процесса.

Н.Н. Семенов [9] впервые математически определил температуру самовоспламенения из условия, что в точке касания кривой  $Q_p$  с прямой  $Q_T$  тепловыделение равняется теплопотерям и равны их первые производные по температуре, т.е.

$$Q_p = Q_T, \quad (4.26)$$

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{dQ_T}{dT}. \quad (4.27)$$

Подставляя в уравнения (4.26) и (4.27) выражения (4.24) и (4.25) и после дифференцирования решая их совместно, получаем:

$$T_K^2 - \frac{E}{R}T_K + \frac{E}{R}T_0^K = 0, \quad (4.28)$$

откуда

$$T_K = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0^K}{E}}}{2 \frac{E}{R}}. \quad (4.29)$$

Решение со знаком плюс перед радикалом отброшено, так как дает значение для температуры самовоспламенения порядка 10000 °С и выше, чего в действительности не может быть. Функция  $e^{-E/RT}$  при температуре  $E/2R$  имеет перегиб, и решение со знаком плюс отвечает пересечению прямой  $Q_T$  с кривой  $Q_p$  в области очень высоких температур.

Разлагая выражение для  $T_K$  в ряд и пренебрегая членами, содержащими  $(T_0^K)^3$  и выше, получаем:

$$T_K = T_0^K + \frac{R(T_0^K)^2}{E}. \quad (4.30)$$

Отсюда разогрев, предшествующий самовоспламенению,

$$\Delta T = T_K - T_0^K = \frac{R(T_0^K)^2}{E}. \quad (4.31)$$



Из уравнения (4.31) следует, что если разогрев  $\Delta T < \Delta T_K$ , то самовоспламенение невозможно, и, напротив, если  $\Delta T > \Delta T_K$ , то самовоспламенение может наступить

Таким образом, в стационарной тепловой теории определяется состояние смеси на пределе самовоспламенения, которое является возможным предельным стационарным состоянием. При незначительном превышении температуры смеси над  $\Delta T_K$ , отвечающей этому состоянию, что может произойти в результате повышения температуры окружающей среды над  $T_0^K$  или уменьшения интенсивности теплоотвода, стационарное состояние становится невозможным.

*Кривая  $Q_p$  и  $Q_T^II$*

Тепловыделение всегда превышает теплоотвод, система с самого начала будет непрерывно наращивать температуру, что приведет к явлению взрыва (самовоспламенение).

#### 4.9. Нестационарная теория теплового самовоспламенения

Рассмотрим развитие процесса самовоспламенения во времени, т.е. нестационарную задачу, имея в виду следующую физическую модель: реагирование одновременно происходит по всей массе некоторого ограниченного объема газовой горючей смеси определенного начального состава и температуры.

Тепло, выделяющееся при химическом реагировании в смеси, заключенной в некотором сосуде, расходуется на нагрев смеси и частью отводится через стенки сосуда, поэтому уравнение баланса тепла для реагирующей смеси можно записать в следующем виде, кВт/м<sup>3</sup>:

$$Q_p - Q_H - Q_T = 0, \quad (4.32)$$

где  $Q_p$  – количество выделяющегося тепла;  $Q_H$  – количество тепла, расходуемое на нагрев смеси;  $Q_T$  – количество тепла, отводимое через стенки сосуда в окружающую среду.

Рассматривая реакцию между горючим газом и кислородом как реакцию второго порядка и пренебрегая расходом реагентов до наступления самовоспламенения, подставляя в уравнение (4.32) выражения для отдельных составляющих и относя его к единице объема и времени, получаем

$$k_0 e^{-E/RT} C_T^0 C_{O_2}^0 \left( \frac{273}{T_1} \right)^2 Q - \frac{273}{T_1} c_{см} \frac{dT}{d\tau} - \alpha (T - T_1) \frac{S}{V} = 0, \quad (4.33)$$

где  $k_0 e^{-E/RT}$  – константа скорости реакции;  $E$  – энергия активации, кДж/моль;  $R = 8,321$  кДж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $C_{\Gamma}^0$  и  $C_{O_2}^0$  – концентрация горючего и кислорода, кг/м<sup>3</sup>, при давлении 0,1013 МПа и температуре 0 °С;  $T_1$  – начальное значение температуры смеси и равная ей температура стенок сосуда, К;  $T$  – текущая температура смеси, К;  $Q$  – теплота сгорания смеси, кДж/кг;  $c_{см}$  – теплоемкость смеси, кДж/(м<sup>3</sup>·К);  $\tau$  – время, с;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от стенки в окружающую среду, кВт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  и  $V$  – поверхность и объем реакционного сосуда, м<sup>2</sup> и м<sup>3</sup>.

Начальное условие: при  $\tau = 0$ ,  $T = T_1$ .

Переходя к безразмерным температуре, координате и коэффициенту теплоотдачи, можно уравнение (4.33) представить в следующем безразмерном виде:

$$e^{-1/\theta} - \frac{d\theta}{d\bar{\tau}} - \Omega(\theta - \theta_1) = 0, \quad (4.34)$$

где  $\theta = \frac{RT}{E}$  – безразмерная температура;  $\bar{\tau} = \frac{\tau k_0 C_{\Gamma}^0 C_{O_2}^0 273^2 RQ}{c_{см} T_1 E}$  – безраз-

мерное время;  $\Omega = \frac{\alpha E}{k_0 C_{\Gamma}^0 C_{O_2}^0 \left(\frac{273}{T_1}\right)^2 RQ} \frac{S}{V}$  – безразмерный коэффициент

теплоотдачи.

Начальное условие: при  $\bar{\tau} = 0$ ,  $\theta = \theta_1$ .

Решение уравнения (4.34) будет иметь вид

$$\theta = \theta(\bar{\tau}; \theta_1) \quad (4.35)$$

и даст в безразмерных координатах изменение температуры горючей смеси во времени.

Прежде чем сделать выводы, для полноты исследований рассмотрим процесс самовоспламенения при постоянном давлении как химическое реагирование в горючей смеси определенного начального состава и температуры при продувании ее через цилиндрическую камеру. При этом температура стенок камеры поддерживается одинаковой с начальной температурой смеси.

Такой подход имеет интерес и в связи с тем, что в экспериментальных работах обычно применяется метод изучения самовоспламенения в прямоточных камерах.

Резкое повышение температуры при самовоспламенении может турбулизовать поток и в области больших градиентов температур нарушить одномерный аэродинамический и тепловой характер течения. При искривлении профиля температур в поперечном сечении и турбулизации потока возникает турбулентный массо- и теплообмен и нарушается дальнейшее развитие процесса самовоспламенения последующих порций горючей смеси. Процесс переходит в стадию воспламенения при наличии фронта пламени.

Для аналитического исследования примем описанную выше модель процесса самовоспламенения в основу математической модели с одномерным течением.

Экспериментальная проверка теории, основанной на одномерной модели, может быть осуществлена проведением опытов в камере не до наступления развитого воспламенения, а до прироста температуры на характерную величину, после которой процесс самовоспламенения наступает. Другим экспериментальным методом может быть периодическое ведение опытов с перерывом их в момент наступления самовоспламенения. Такое ведение опытов будет отвечать самовоспламенению отдельных порций горючей смеси.

Считая, что в период воспламенения расходом горючего газа и кислорода можно пренебречь, уравнение (4.32) для элементарного участка камеры в развернутом виде Д.М. Хзмаляном [3] представлено как

$$k_0 e^{-E/RT} C_{\Gamma}^0 C_{O_2}^0 \left( \frac{273}{T} \right)^2 Q \frac{\pi d^2}{4} dx - \\ - W \frac{\pi d^2}{4} \frac{273}{T} c_{\text{см}} \frac{dT}{dx} dx - \pi d \alpha (T - T_1) dx = 0, \quad (4.36)$$

где  $d$  – диаметр камеры, м;  $W$  – скорость потока, м/с;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от газов к стенке, кВт/(м<sup>2</sup>·К).

Относя уравнение (4.36) к единице объема, получим

$$k_0 e^{-E/RT} C_{\Gamma}^0 C_{O_2}^0 \left( \frac{273}{T} \right)^2 Q - w_0 \frac{273}{T} c_{\text{см}} \frac{dT}{dx} - \frac{4\alpha}{d} (T - T_1) = 0, \quad (4.37)$$

где  $w_0$  – скорость потока, м/с (при давлении 0,1013 МПа и температуре 0 °С).

Начальное условие: при  $x = 0$ ,  $T = T_1$ .

Переходя к безразмерной температуре, координате и коэффициенту теплоотдачи, получаем:

$$\frac{1}{\theta^2} e^{-1/\theta} - \frac{d\theta}{d\chi} - \Omega(\theta - \theta_1) = 0, \quad (4.38)$$

где  $\theta = \frac{RT}{E}$  – безразмерная температура;  $\chi = x \frac{k_0 C_{\Gamma}^0 C_{O_2}^0 273^2 R^3 Q}{w_0 c_{cm} E^3}$  – без-

размерная координата;  $\Omega = \frac{4\alpha E^3}{dk_0 C_{\Gamma}^0 C_{O_2}^0 273^2 R^3 Q}$  – безразмерный коэффи-

циент теплоотдачи.

Таким образом, уравнения (4.34) и (4.38) являются универсальными и могут быть использованы для аналитического исследования процесса самовоспламенения как газовых, так и пылевоздушных смесей.

#### 4.10. Зажигание смесей

Зажигание смесей отличается от самовоспламенения тем, что смесь доводят до состояния воспламенения не во всем объеме одновременно, а только в малой части объема, откуда волна реакции (горение) может распространиться на весь объем. При зажигании смеси необходимо в зоне воспламенения создать температуру, значительно превышающую температуру самовоспламенения, поскольку из этой зоны теплота интенсивно отводится исходной холодной смесью. Известны три основных метода зажигания горючих смесей: накаливаемыми телами, электрической искрой и факелом, в том числе раскаленными продуктами сгорания. В последнем случае зажигание обычно называют стабилизацией горения. Тепловая мощность источников зажигания должна быть такой, чтобы обеспечить воспламенение прилегающих слоев смеси и дальнейшее распространение зоны реакции.

Зажигание накаливаемым телом (Я.Б. Зельдович) сводится к созданию в слое топливно-воздушной смеси такой температуры, при которой количество теплоты, выделяющейся в результате реакции, больше, чем ее отводится из зоны зажигания. Температура, при которой выполняется это условие, носит название температуры зажигания; численно она всегда выше температуры воспламенения.

При зажигании импульсными источниками, например электрической искрой, появляется и второе критическое условие – время действия источника. При воздействии искры на горючую смесь в течение времени, мень-

шего периода индукции, самовоспламенения может не произойти. Для устойчивого зажигания необходимо увеличить либо время воздействия, либо температуру (мощность) источника зажигания, что равносильно уменьшению периода индукции.

Зажигание зависит от свойств источника зажигания (его температуры, размеров) и свойств газовой смеси (кинетических констант горения, теплофизических свойств, скорости обтекания и др.).

В качестве примера на рис. 4.7 приведены зависимости  $T_r$  от скорости потока  $\omega$  и диаметра тела  $d$ . Как видно из кривых, температура зажигания увеличивается с увеличением скорости и с уменьшением диаметра тела.

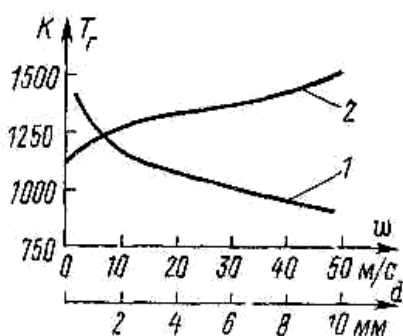


Рис. 4.7. Зависимость температуры зажигания от скорости потока (2) и диаметра тела (1)

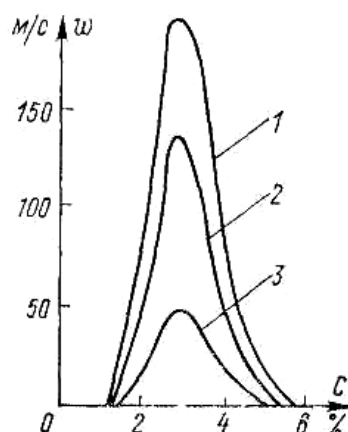


Рис. 4.8. Зависимость концентрационных пределов зажигания пентана от скорости потока и диаметра тела:  
1 —  $d = 5$  мм; 2 —  $d = 3$  мм; 3 —  $d = 1$  мм

На рис. 4.8 показаны зависимости концентрационных пределов зажигания от диаметров накаливаемого тела и скорости. Из кривых следует, что чем меньше скорость и больше диаметр тела, тем при меньших концентрациях горючего возможно зажигание. За пределами кривых зажигания не происходит [5].

### Контрольные вопросы

1. Скорость гетерогенной реакции?
2. Скорость гомогенной реакции?
3. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции.
4. О чем гласит закон С. Аррениуса?
5. Влияние температуры и давления на скорость реакции.

6. Константа скорости реакции.
7. Как зависит скорость реакции от объемной доли горючего?
8. Математическое выражение экспоненциальный закон расхода-  
ния исходного вещества.
9. Как нарастает концентрация продуктов реакции во времени?
10. Что такое неразветвленная цепная реакция?
11. Что такое разветвленная цепная реакция?
12. Схема развития цепной реакций  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .
13. Кинетика горения окиси углерода и углеводородов.
14. Тепловое воспламенение.
15. Температура воспламенения.
16. Зависимость тепловыделения и теплопотерь от температуры.
17. Теплоотдача, отнесенная к единице объема.
18. Температура самовоспламенения  $T_K$ .
19. Нестационарная теория теплового самовоспламенения.
20. Зажигание смеси.
21. Зависимость температуры зажигания от скорости потока.
22. Зависимость температуры зажигания от диаметра тела.

## 5. ГОРЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### 5.1. Распространение пламени

Интенсивность горения неподвижных или ламинарно-движущихся горючих газовых смесей характеризуется нормальной скоростью распространения пламени  $U_n$  (пламя распространяется по нормали к фронту горения). Рассмотрим процесс распространения пламени в предварительно подготовленной горючей смеси, когда эта смесь движется внутри трубки. В результате начавшегося горения создается фронт пламени толщиной  $\delta$  и перемещающийся в направлении движения смеси. Стабилизация фронта пламени наблюдается при равенстве скоростей смеси и противоположно направленной скорости перемещения фронта пламени. Скорость нормального распространения пламени зависит от состава смеси (она максимальна в стехиометрической смеси), от температуры, от вида горючего газа и окислителя и имеет следующие значения: CO + воздух – 0,43 м/с; CH<sub>4</sub> + воздух – 0,38 м/с; H<sub>2</sub> + воздух – 2,65 м/с; H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> – 13 м/с.

Распространение пламени можно рассматривать как непрерывный процесс прогрессирующего ускорения реакции при прохождении газа через узкую зону пламени в условиях параллельного переноса теплоты теплопроводностью и диффузионного переноса продуктов горения, в том числе активных центров в свежую смесь и свежей смеси в зону горения [10].

При распространении пламени фронт делит массу газа на две части: впереди – слабо нагретая газовая смесь, позади – сильно нагретые продукты сгорания. В зоне горения температура изменяется от начальной  $T_0$  до температуры горения  $T_r$ , при этом уменьшается концентрация горючих веществ от  $C_0$  до 0. Скорость реакции зависит от концентрации горючих веществ  $C$  и температуры  $T$ , поэтому в зоне пламени она проходит через максимум (увеличивается с повышением температуры и уменьшается по мере уменьшения концентрации горючих). Чем больше скорость химической реакции, тем больше скорость распространения пламени и меньше время пребывания газа в зоне пламени (рис. 5.1).

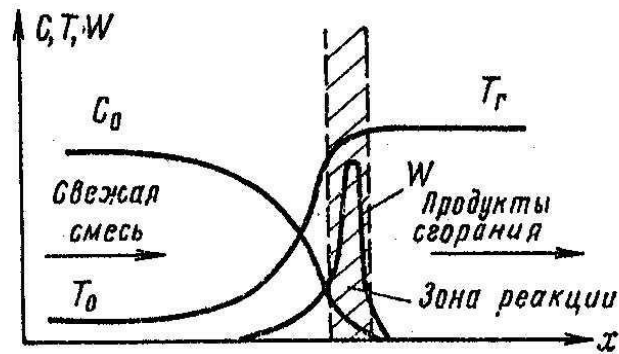


Рис. 5.1. Изменение температуры, концентрации горючих веществ и скорости реакции во фронте пламени

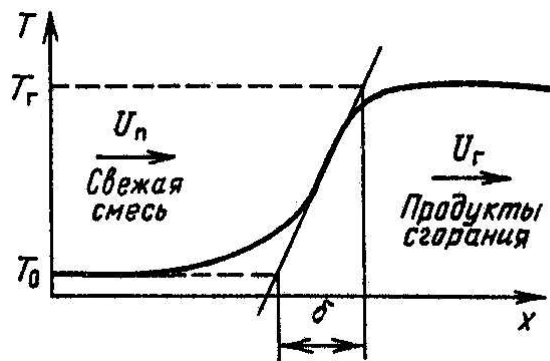


Рис. 5.2. Определение толщины фронта пламени

Заменяем истинное распределение температур ломаной линией (рис. 5.2), проведя касательную в точке перегиба и продолжив до пересечения с прямыми  $T_0$  и  $T_r$ . Расстояние между точками пересечения  $\delta$  – тепловая ширина фронта пламени. Максимальный градиент температур в пламени можно представить в виде  $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\max} = \frac{T_r - T_0}{\delta}$ . Поток теплоты из зоны пламени идет на нагрев свежей смеси теплопроводностью  $q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{\max} = \lambda \frac{T_r - T_0}{\delta}$ . С другой стороны, эта теплота затрачивается на подогрев смеси в количестве  $\rho \cdot U_n \cdot F$  ( $1 \text{ кг/м}^3 \cdot 1 \text{ м/с} \cdot 1 \text{ м}^2 = 1 \text{ кг/с}$ ) от температуры  $T_0$  до  $T_r$ :  $q = c_p \rho U_n (T_r - T_0)$ . Приравнявая выражения для  $q$ , получим соотношение, связывающее нормальную скорость распространения и толщину фронта пламени:

$$U_n = \frac{\lambda}{c_p \rho \delta} = \frac{a}{\delta}, \quad (5.1)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ .



Опыт показывает, что при нормальном распространении пламени химические реакции протекают в очень тонком слое, отделяющем нестогревшую часть от продуктов сгорания. Толщина фронта пламени даже для медленно горящих смесей составляет доли миллиметров.

Решение уравнений теплопроводности и массопереноса позволяет получить аналитическое выражение для нормальной скорости распространения пламени. Для реакций первого порядка при адиабатных условиях скорость нормального распространения пламени может быть определена по формуле [5]

$$U_n = 0,23 \sqrt{\frac{ak_0 T_0^5}{T_T^5} \exp\left(-\frac{1,5E}{RT_T}\right)}, \quad (5.2)$$

где  $k_0$  и  $E$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации уравнения Аррениуса для данной реакции горения, м/с и Дж/моль;  $T_0$  и  $T_T$  – начальная и теоретическая температура горения, К;  $R = 8,314$  Дж/моль – универсальная газовая постоянная.

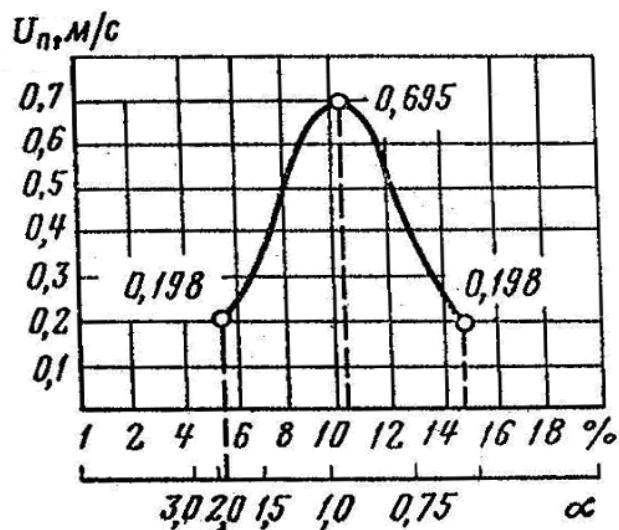


Рис. 5.3. Зависимость скорости нормального распространения пламени от коэффициента избытка воздуха для смеси метан-воздух

Анализ данного выражения показывает, что скорость нормального распространения пламени, в первую очередь, зависит от энергии активации и теоретической температуры горения. Теоретическая температура горения, в свою очередь, зависит от состава исходной горючей смеси. Максимальная температура горения достигается при коэффициенте избытка воздуха, близком к единице (рис. 5.3), следовательно, и максимальная

скорость распространения пламени достигается в стехиометрической смеси. Предварительный подогрев смеси увеличивает  $U_n$ , так как при этом повышается температура горения. Инертные добавки снижают скорость горения, поскольку при этом снижается температура горения.

### Пределы воспламенения

При разбавлении смеси вследствие уменьшения температуры горения уменьшается  $U_n$ , что приводит к прогрессирующему увеличению теплопотерь из пламени и прекращению горения. Опытные кривые  $U_n = f$  (состава) обрываются на конкретных величинах  $U_n$ , что говорит о граничных скоростях распространения пламени. Существуют нижний и верхний пределы распространения пламени. Если смесь лежит вне концентрационных пределов воспламенения и может быть зажжена сильным источником, пламя в ней не будет распространяться.

Тепловой поток излучением из фронта пламени, распространяющегося в трубке радиусом  $R$ , пропорционален толщине фронта пламени

$$Q \approx 2\pi R \delta \varepsilon \sigma_0 (T_f^4 - T_0^4),$$

где  $\delta$  – толщина фронта пламени,  $\varepsilon$  – приведенная степень черноты,  $\sigma_0$  – постоянная Стеффана – Больцмана.

Максимальная температура горения и соответственно скорость нормального распространения пламени достигаются в стехиометрической смеси. При увеличении (уменьшении) коэффициента избытка воздуха температура во фронте горения падает, соответственно уменьшается скорость нормального распространения пламени и возрастает толщина фронта пламени. Это приводит к увеличению теплопотерь из пламени, что в дальнейшем объясняет уменьшение температуры во фронте горения. При достаточно больших (малых) избытках воздуха теплопотери превысят тепловыделения во фронте пламени, что приведет к погасанию.

Концентрационные пределы распространения пламени (рис. 5.4) не являются постоянными: сужаются при разбавлении смеси инертным газом, расширяются при предварительном подогреве смеси. Концентрационные пределы распространения пламени при атмосферном давлении в отсутствие предварительного подогрева имеют следующие значения:  $\text{H}_2 + \text{воздух}$  – 4–74,2 %;  $\text{CO} + \text{воздух}$  – 12,5–74,2 %;  $\text{CH}_4 + \text{воздух}$  – 5–15 %.

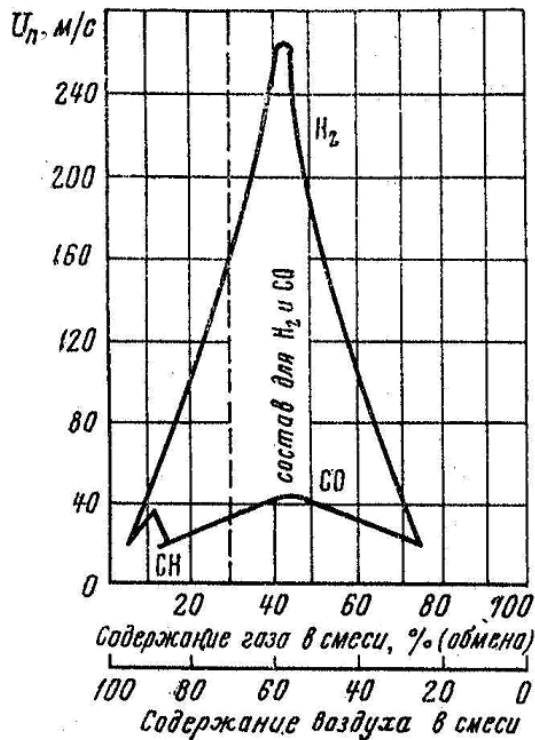


Рис. 5.4. Концентрационные границы зажигания для различных газов в смеси с воздухом

Со скоростью нормального распространения пламени связано также явление погасания пламени. Опыт показывает, что одна и та же смесь горит в широких трубках, но не горит в трубах малого диаметра. При уменьшении диаметра трубки увеличиваются относительные теплопотери, которые снижают температуру горения и, следовательно, скорость распространения пламени. С уменьшением  $U_n$  увеличивается толщина пламени, а значит, возрастают теплопотери, что приводит к еще большему уменьшению температуры, а затем и к погасанию. Инженерное использование данного явления – огнепреградители, т.е. сужение диаметра газоподводящих каналов.

## 5.2. Определение кинетических констант горения

Расчет процессов горения требует знания суммарных кинетических констант  $E$  и  $k_0$ , которые чаще всего определяются экспериментально (расчетом только для простейших химических реакций). Прямое определение по измерениям концентраций реагирующих компонентов и образующимся продуктам реакции по толщине фронта пламени практически неприемлемо, поскольку толщина фронта пламени не превышает долей миллиметра.

Для определения  $k_0$  и  $E$  используют косвенные методы. Например, измеряют скорость нормального распространения пламени и, имея связь между  $U_n$ ,  $E$  и  $k_0$ , рассчитывают последние.

Например, логарифмируя формулу (5.2), получим

$$\ln \left[ \frac{U_n^2}{0,23^2 a} \left( \frac{T_T}{T_0} \right)^5 \right] = \ln \psi = -\frac{1,5E}{RT_T} + \ln k_0. \quad (5.3)$$

Обработывая экспериментальные значения  $U_n$ , полученные при различных исходных концентрациях и соответственно различных теоретических температурах горения, в координатах  $\ln \psi - 1/T_T$  можно получить значения  $E$  и  $k_0$ . Таким образом, задача определения кинетических констант горения сводится к задаче достаточно точного определения нормальной скорости распространения пламени.

Наиболее просто определяется нормальная скорость распространения пламени с помощью горелки Бунзена (рис. 5.5).

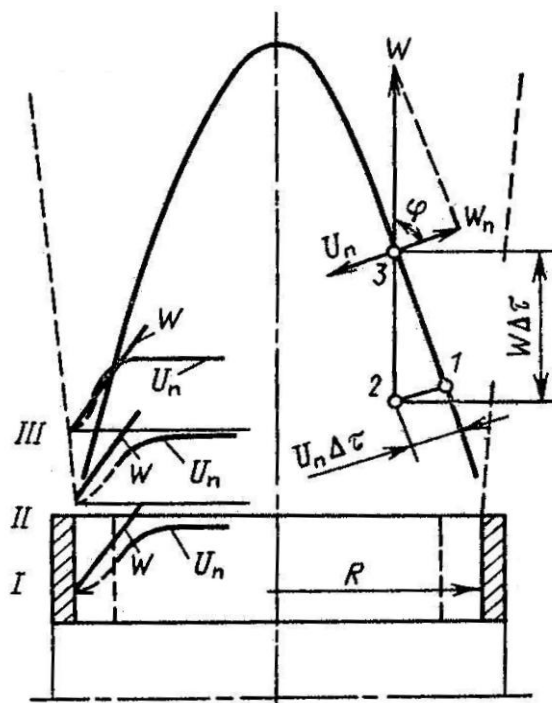


Рис. 5.5. Горелка Бунзена

Представим себе горелку в виде вертикальной трубки, в которую подается газоздушная смесь с  $\alpha < 1$ . Смесь по истечении из горелки сгорает, образуя конусообразный факел. Часть газа, недогоревшая из-за недостатка окислителя, догорит с воздухом, диффундирующим из атмосферы.

Для устойчивого горения факела необходимо, чтобы в каждой точке фронта нормальная к ней составляющая скорости движения газа  $W$  равнялась нормальной скорости распространения пламени  $U_n = W \cos \varphi$ . Зная распределение скорости по радиусу  $W = f(r)$  и угла  $\varphi$ , можно определить  $U_n$ , и это сложно, так как переменное поле скоростей по радиусу и значению угла  $\varphi$ . Принимая во внимание, что внутренний фронт имеет форму, близкую к форме конуса, и учитывая, что количество подаваемой смеси должно равняться количеству смеси, сгорающей во фронте пламени, получим соотношение

$$S\bar{W} = U_n F = G, \quad (5.4)$$

где  $S$  – площадь сечения горелки;  $F$  – площадь фронта пламени;  $\bar{W}$  – средняя по расходу скорость;  $G$  – расход исходной газовой смеси.

Выражая скорость нормального распространения пламени как

$$U_n = G/F$$

и подставляя выражение для площади боковой поверхности конуса

$$F = \pi R \sqrt{h^2 + R^2},$$

где  $h$  – высота конуса пламени, а  $R$  – радиус горелки, в окончательном виде получим выражение для расчета скорости нормального распространения пламени

$$U_n = \frac{G}{\pi R \sqrt{R^2 + h^2}}. \quad (5.5)$$

### 5.3. Условия устойчивой работы кинетических горелок

В однородной предварительно перемешанной смеси интенсивность горения зависит только от кинетики самих химических реакций, поэтому такой вид горения называется кинетическим. В зависимости от режима движения горячей смеси различают ламинарное и турбулентное горение.

При ламинарном движении смеси скорость ее движения распределяется в горелке по параболе, аналогичное распределение скоростей сохраняется и на выходе из горелки. Условием устойчивости ламинарного горения, осуществляемого в обычных атмосферных горелках, является равенство  $W = -U_n$  на периферии основания факела (рис. 5.5).

Для однородной газовой смеси заданного состава  $U_n$  – величина постоянная. На периферии  $U_n$  уменьшается: внутри горелки за счет охлаж-

дающего действия стен, на выходе из горелки (при  $\alpha < 1$ ) за счет разбавления горючей смеси воздухом. Вблизи границ струи, где смесь обеднена, распространение пламени прекращается. На выходе из горелки струя расширяется, скорость потока падает, а скорость  $U_n$  возрастает, так как исчезает охлаждающее действие стенок. И на каком-то расстоянии выполняется условие  $U_n = W$ . В таких точках пламя удерживается стационарно, обеспечивая естественную стабилизацию факела.

Пламя в процессе распространения от периферии к центру сносится потоком и в результате этого достигает оси струи на некотором расстоянии от устья горелки, образуя конусообразный факел.

При данном диаметре горелки форма факела и его размеры зависят от скорости распространения пламени и скорости струи. Чем больше скорость распространения пламени и чем меньше скорость потока, тем короче факел. Длина факела может быть вычислена (рис. 5.5) исходя из следующих соображений: пламя от периферии струи до оси горелки дойдет за время  $\Delta\tau = R/U_n$ , за это же время струя по оси потока пройдет расстояние  $h = \Delta\tau W_0$ , где  $W_0$  – скорость потока на оси струи. Тогда высота (длина) факела может быть рассчитана как

$$h = \frac{W_0 R}{U_n}. \quad (5.6)$$

При уменьшении скорости истечения смеси из горелки высота конуса уменьшается. Когда скорость истечения смеси становится меньше скорости распространения пламени, может произойти проскок пламени в горелку.

Критическое условие проскока – равенство касательных к профилям скорости потока и нормального распространения пламени в месте их касания:

$$\left(\frac{dW}{dr}\right)_{r=R} = \left(\frac{dU_n}{dr}\right)_{r=R}, \quad (5.7)$$

где  $r$  – текущий радиус;  $R$  – радиус зажигающего кольца, практически равный диаметру устья горелки.

Скорость потока при ламинарном движении газа имеет параболический профиль:

$$W = W_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right).$$

Дифференцируя по радиусу, получим

$$\left(\frac{dW}{dr}\right)_{r=R} = -\frac{2W_0}{R}.$$

Поскольку скорость потока на оси связана со средней по расходу соотношением  $W_0 = 2\bar{W}$ , в окончательном виде получим

$$\left(\frac{dU_n}{dr}\right)_{r=R} = -\frac{4\bar{W}}{R}. \quad (5.8)$$

При сжигании смесей заданного состава  $\left(\frac{dU_n}{dr}\right)_{r=R} = \text{const}$ , поэтому при переходе к горелкам большого размера необходимо увеличить скорость потока в соответствии с соотношением  $\frac{R_2}{R_1} = \frac{W_2}{W_1}$ . Чем больше радиус горелки, тем больше должна быть скорость потока для предотвращения проскока пламени.

Условия отрыва и проскока в зависимости от коэффициента избытка воздуха изображены на рис. 5.6. Кривая 1, ограничивающая скорость проскока пламени в горелку, имеет такой же характер, как и зависимость скорости нормального распространения пламени (5.8). Действительно, чем выше скорость нормального распространения пламени, тем выше должна быть скорость истечения газа из горелки.

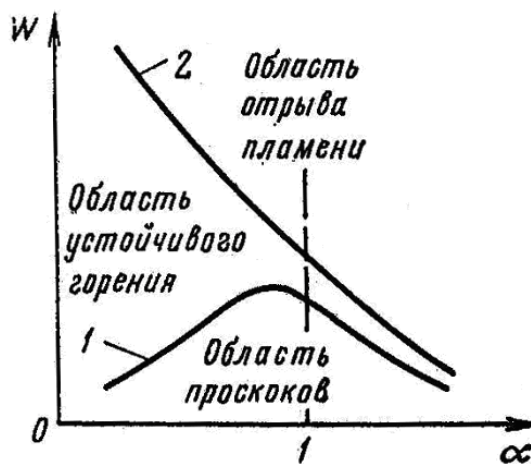


Рис. 5.6. Пределы устойчивости горения в горелках атмосферного типа:

1 — граница области проскоков; 2 — граница области отрыва пламени

Кривая отрыва имеет несколько иной характер (рис. 5.6, кривая 2). При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha > 1$  с увеличением скорости истече-

ния газовой среды (рис. 5.7, а) наблюдается следующее. За счет расширения струи и падения скорости потока стабилизация горения, т.е. равенство скоростей нормального распространения пламени и локальной скорости потока на периферии струи, установится на несколько большем расстоянии от устья горелки. При дальнейшем увеличении скорости потока точка зажигания ещё сместится от устья горелки. Но при какой-то скорости потока упадет и значение  $U_n$  за счет разбавления смеси на периферии струи. В этом случае во всех точках будет выполняться условие  $W > U_n$  и произойдет отрыв пламени от горелки.

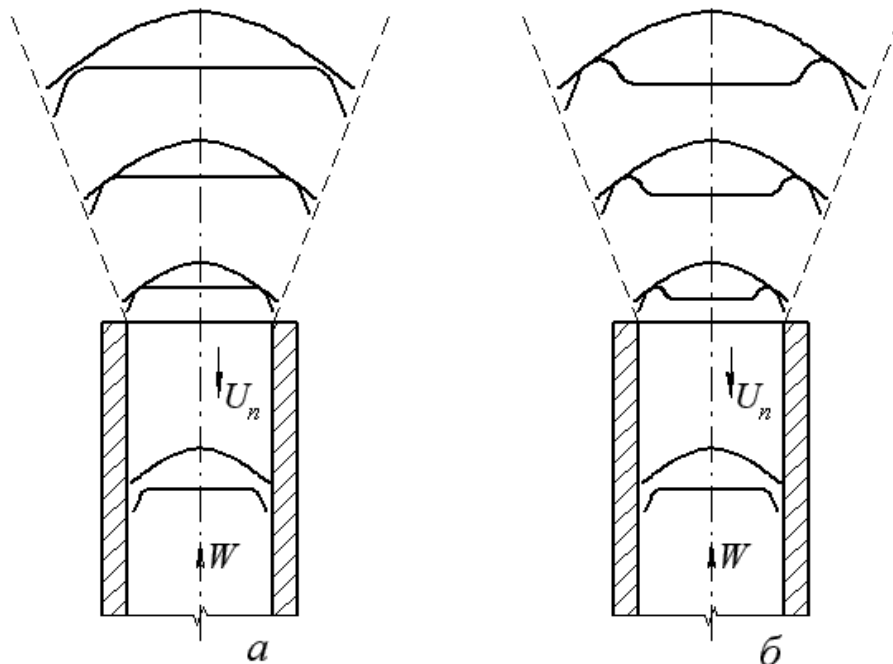


Рис. 5.7. Отрыв пламени при различных коэффициентах избытка воздуха  $\alpha$ :  
 $a - \alpha > 1$ ;  $b - \alpha < 1$

При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha < 1$  за счет разбавления смеси воздухом (из окружающей среды при использовании горелки Бунзена, за счет вторичного воздуха в промышленных горелках) на периферии струи будет наблюдаться локальное увеличение скорости нормального распространения пламени (см. рис. 5.3). Причем чем меньше коэффициент избытка воздуха в исходной газовой смеси, тем больше локальное увеличение  $U_n$ . Это приводит к тому, что отрыв пламени наблюдается при больших скоростях потока [6].

Таким образом, чем меньше коэффициент избытка воздуха в исходной смеси, тем шире диапазон скоростей, в котором горелка работает устойчиво. Именно поэтому часто используют горелки частичного смешения



с  $\alpha_{исх} = 0,4-0,7$ . Вести процесс при  $\alpha < 0,4$  нецелесообразно, так как увеличивается недожог.

### Стабилизация процесса горения

Для стабилизации пламени необходимо создать около устья горелки условия для надежного воспламенения газозвушной смеси.

Наибольшее распространение в качестве стабилизаторов получили керамические туннели (рис. 5.8), зажигательные пояса, тела плохо обтекаемой формы (рис. 5.9), а из аэродинамических методов – закручивание воздушного потока, создающее зоны рециркуляции продуктов сгорания около выходного сечения смесителя.

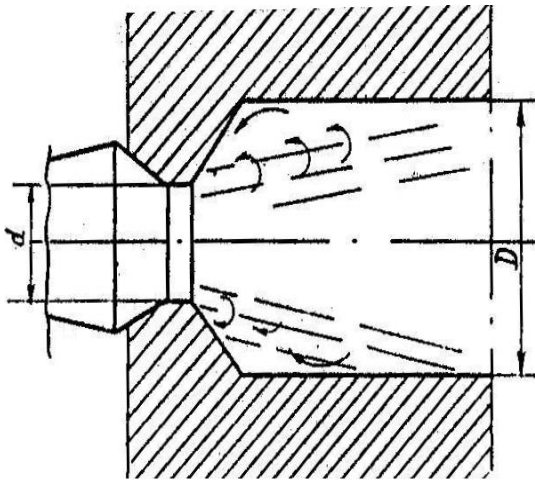


Рис. 5.8. Схема керамического туннеля

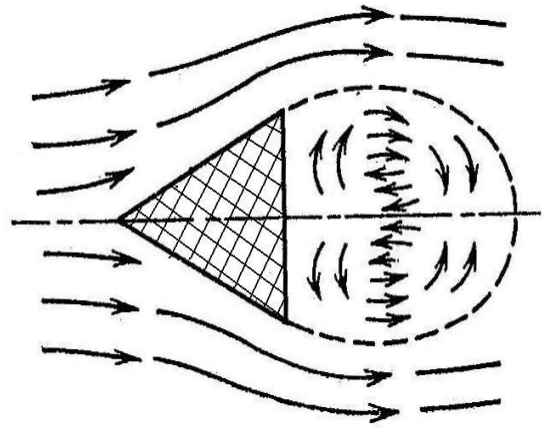


Рис. 5.9. Схема организации зажигания рециркуляцией продуктов сгорания за плохо обтекаемым телом

При стабилизации в туннелях струя смеси выходит из насадка в туннель большего диаметра. В головной части туннеля образуются устойчивые вихревые зоны, в которых осуществляется рециркуляция продуктов сгорания. Раскаленные продукты поджигают свежую смесь. Существуют оптимальные соотношения диаметров, так как, с одной стороны, продукты рециркуляции поджигают исходную смесь и их должно быть достаточно для прогрева пограничной зоны струи до температуры воспламенения, с другой стороны, газы рециркуляции разбавляют исходную смесь, уменьшая скорость выгорания. Оптимальное соотношение диаметров, подобранное экспериментально, оказалось равным  $\sim 2,5$ .

Плохо обтекаемые тела также приводят к образованию вихревых зон за стабилизатором с зоной рециркуляции продуктов сгорания (рис. 5.9).

Зоны устойчивой рециркуляции продуктов сгорания можно организовать за счет закручивания струи (рис. 5.10). При этом образуются зоны разрежения по центру струи и у выходного сечения, обеспечивающие рециркуляцию раскаленных продуктов сгорания [6].

За счет взаимодействия струй при тангенциальном расположении горелок (рис. 5.11) в центре топки можно создать устойчивый вихрь раскаленных продуктов сгорания, являющийся источником зажигания.

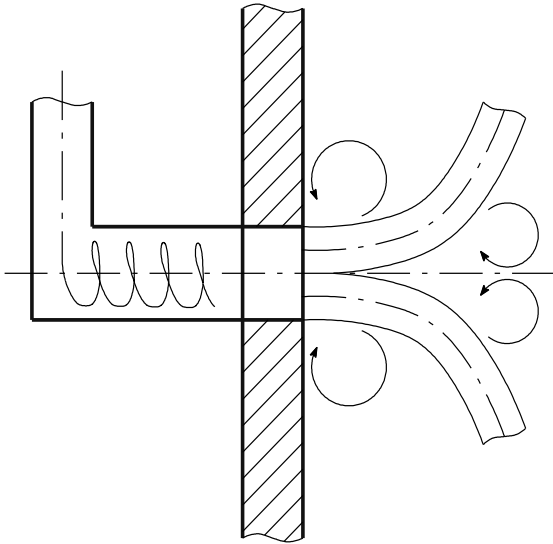


Рис. 5.10. Стабилизация факела при использовании вихревых горелок

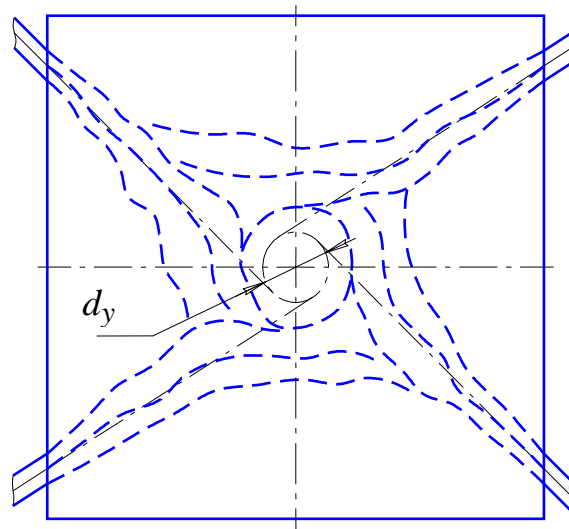


Рис. 5.11. Стабилизация факела при тангенциальном расположении горелок:  $d_y$  – условный внутренний диаметр вращения факела

#### 5.4. Турбулентное горение предварительно подготовленных смесей

Ламинарное течение возможно только при малых значениях  $Re$ . При  $Re > Re_{кр}$  устойчивость течения нарушается и движение малых объемов становится неупорядоченным, пульсирующим. В этих условиях закономерности ламинарного распространения пламени теряют свою силу. Решающими факторами становятся турбулентные пульсации и связанная с ними интенсивность перемешивания.

Рассмотрим изменение структуры пламени (рис. 5.12) на примере работы горелки Бунзена (рис. 5.5). При ламинарном течении наблюдается гладкий и тонкий фронт пламени. Высота факела пропорциональна скорости потока. После достижения критического значения  $Re$  пламя укорачивается, утолщается и выглядит сильно размытым. Укорочение пламени

связано с увеличением скорости распространения пламени, обусловленной турбулентностью.

В турбулентном пламени химическая реакция ускоряется за счет турбулентной диффузии и турбулентной теплопроводности. Поскольку процессы турбулентного переноса являются функцией скорости ( $Re$ ), скорость турбулентного распространения пламени  $U_T$  также является функцией скорости (или числа  $Re$ ). Имеются две основные теории турбулентного распространения пламени:

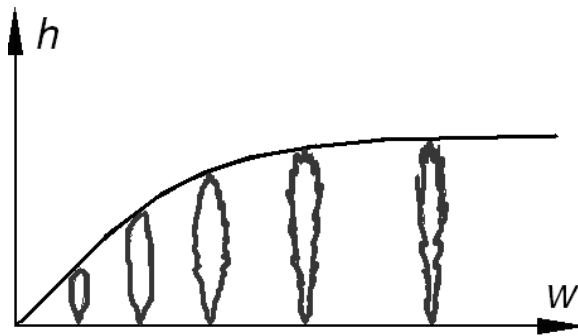


Рис. 5.12. Изменение структуры пламени при переходе из ламинарного в турбулентный режим:  
 $h$  – высота факела,  $W$  – скорость потока

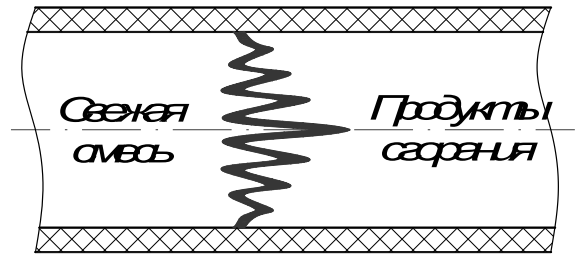


Рис. 5.13. Схема пламени при мелкомасштабной турбулентности

### 1. Теория поверхностного горения.

Под действием турбулентности фронт пламени искривляется, его поверхность размывается и сильно увеличивается (рис. 5.13). Пламя распространяется с постоянной скоростью  $U_n$  по всей развитой поверхности, увеличение скорости распространения пламени будет пропорционально увеличению площади поверхности фронта горения.

Рассматривая площадь поверхности турбулентного фронта горения как площади конусов, получают, что увеличение отношения поверхностей пропорционально  $\sqrt{Re}$ , тогда получим, что теория хорошо подтверждается при мелкомасштабной турбулентности.

### 2. Теория объемного горения.

Используется, когда рассматривается крупномасштабная турбулентность. Элементарные продукты сгорания и горячей смеси, перемещаясь в свежую смесь, создают очаги поджигания (рис. 5.14). Элементарные же объемы свежей смеси, попадая в зону горения, разрывает фронт на отдельные очаги горения. Горение происходит по законам нормального распространения пламени. Фронтон пламени является суммарная поверхность отдельных молей. В этом случае и высота факела, как и показывает экспе-

римент, перестает зависеть от скорости истечения смеси:

$$h \approx \frac{WR}{U_T} \approx \frac{WR}{U_n \cdot Re} \approx \frac{WRv}{U_n W \cdot 2R} \approx \frac{v}{2U_n} \neq f(W).$$



Рис. 5.14. Схема пламени при крупномасштабной турбулентности [1]

Смесь, подаваемая через горелку в камеру сгорания, представляет собой неизотермическую струю, распространяющуюся в среде высокотемпературных продуктов сгорания. В процессе турбулентного расширения струи горячая смесь нагревается и одновременно разбавляется продуктами сгорания. Нагрев происходит наиболее интенсивно по периферии струи и по мере удаления от устья горелки распространяется внутрь струи. Кривые распределения температур  $T$  и концентраций  $C$  показаны на рис. 5.15.

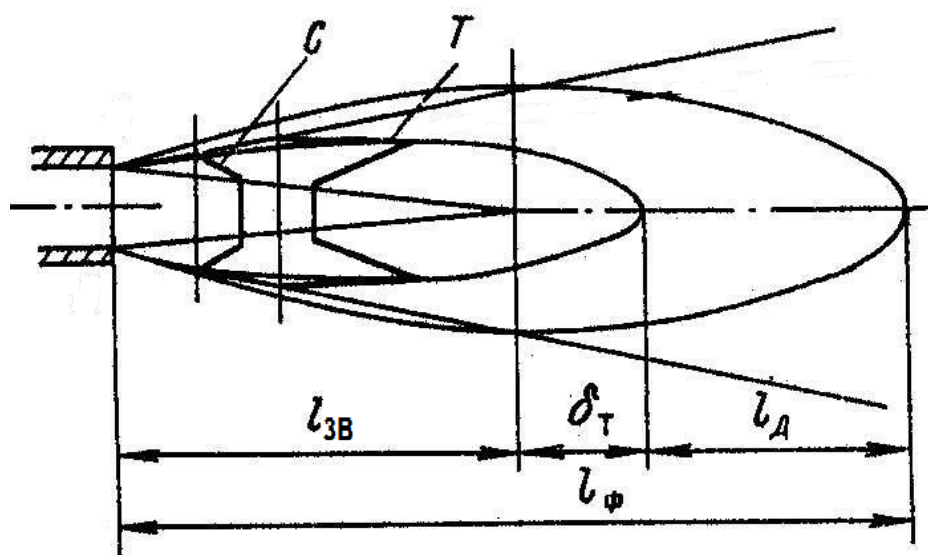


Рис. 5.15. Структура турбулентного факела однородной смеси

По мере приближения к внешней границе температура повышается, а концентрация горючей смеси падает. Воспламенение струи происходит в ее наружных слоях по конической поверхности, где скорость распространения пламени имеет максимальную величину. От воспламенившихся

периферийных слоев турбулентной теплопроводностью тепло передается соседним слоям, вызывая их последовательное воспламенение. Длина зоны воспламенения ограничивается точкой, в которой воспламенение впервые достигает оси факела, и рассчитывается по формуле  $l_{зв} = WR / U_T$ , где  $U_T$  – скорость турбулентного распространения пламени. Видимым фронтом горения является участок факела  $(l_{зв} + \delta_T)$ , где  $\delta_T$  – толщина фронта горения. В нем происходит воспламенение струи и основное выгорание (до 90 %) горючих. Горение завершается за видимым фронтом, определяя общую длину факела  $l_\phi$ . Участок  $l_d$  до границы полного сгорания называют длиной зоны догорания.

### 5.5. Диффузионное горение газов

В случае, когда через горелку подается газ, не содержащий кислорода, при его поджигании горение происходит за счет потребления кислорода окружающего воздуха, поступающего посредством диффузии. Поскольку горение происходит в процессе взаимной диффузии горючего и окислителя, причем скорость горения определяется интенсивностью процесса смешения, подобное горение называется диффузионным. В зависимости от характера смешения различают ламинарное и турбулентное диффузионное горение.

Ламинарное диффузионное горение происходит при ламинарном режиме движения газа, вытекающего из горелки. Зона устойчивого горения устанавливается по поверхности, где горючее и окислитель находятся в стехиометрическом соотношении. Образующиеся продукты горения диффундируют как в окружающее пространство, так и внутри факела. Структура диффузионного ламинарного факела показана на рис. 5.16. Концентрация горючего падает от наибольшего значения на оси струи до нуля во фронте пламени, а концентрация кислорода возрастает от нуля во фронте пламени до его значения в окружающем потоке. Концентрация продуктов максимальна во фронте.

В диффузионном ламинарном пламени температура достигает максимального значения в зоне горения. Вытекающий из горелки газ до поступления в зону горения нагревается за счет тепла, переносимого теплопроводностью и диффузией. В случае сжигания углеводородов их нагрев приводит к термическому разложению с образованием сажи и водорода. Находящиеся в пламени мелкодисперсные частицы сажи и свободного углерода, раскалившись за счет выделяемого при горении тепла, вызывают

свечение пламени. Диффузионное горение частиц сажи протекает сравнительно медленно, в результате чего может возникнуть недожог топлива.

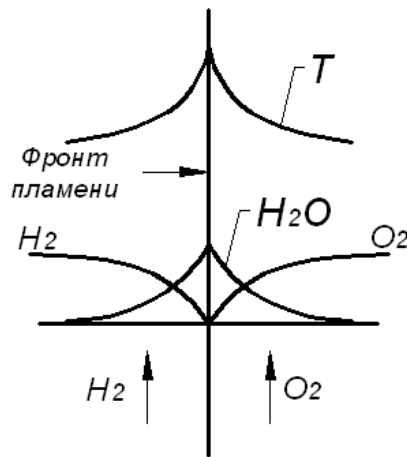


Рис. 5.16. Структура диффузионного ламинарного пламени

Высота ламинарного диффузионного пламени может быть рассчитана по формуле

$$h = \frac{WR^2}{2D}, \quad (5.9)$$

где  $W$  – скорость истечения газа;  $R$  – радиус соплового отверстия;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии.

Интенсивность диффузионного сжигания зависит от интенсивности смесеобразования. Поскольку массообмен при турбулентном течении пламени интенсивнее, чем при ламинарном, для промышленных условий более важным является способ турбулентного диффузионного горения. С увеличением скорости размеры факела растут, достигая некоторого максимума. Одновременно начинает теряться правильность очертаний и стабильность его вершины. Начинается турбулизация факела, захватывающая все большую его длину. По мере приближения турбулентного фронта к корню факела высота его несколько снижается, оставаясь дальше более или менее постоянной. По достижении некоторой критической скорости газовой струи весь факел становится турбулентным, и в дальнейшем при увеличении скорости высота факела не изменяется. Относительная высота турбулентного диффузионного факела рассчитывается по формуле

$$h = d \left( 1 + V^0 \frac{\rho_B}{\rho_T} \right) 11, \quad (5.10)$$

где  $h$  – длина факела;  $d$  – диаметр устья горелки;  $V^0$  – теоретический объем продуктов сгорания;  $\rho_{\text{в}}$  и  $\rho_{\text{г}}$  – плотность воздуха и газа. Переход диффузионного факела от ламинарного режима горения к турбулентному наблюдается у разных газов при различных критериях  $Re$ , которое для водорода составляет 2200, для коксового газа – от 3700 до 4000, для оксида углерода – 4750, для пропана и ацетилена – от 8900 до 10400.

### Контрольные вопросы

1. Как изменяется  $T$ ,  $C$ ,  $W$  во фронте пламени?
2. Какая зависимость между скоростью химической реакции и скоростью распространения пламени?
3. Что такое нормальная скорость распространения пламени?
4. Зависимость скорости нормального распространения пламени от коэффициента избытка воздуха.
5. Нормальная скорость распространения пламени в горелки Бунзена.
6. Ламинарное горение.
7. Как меняется структура пламени при переходе из ламинарного в турбулентный режим?
8. Турбулентное горение.
9. Теория поверхностного горения.
10. Теория объемного горения.
11. Структура диффузионного ламинарного пламени.

## 6. ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

### 6.1. Основные особенности горения жидкого топлива

Температура воспламенения и температура горения жидкого топлива выше температуры кипения. Поэтому вначале происходит испарение топлива со свободной поверхности за счет подводимой теплоты, а затем пары топлива смешиваются с воздухом, подогреваются до температуры воспламенения и горят, образуя горящий факел.

При установившемся режиме горения скорость горения жидкого топлива, сгораемого в паровой фазе, определяется скоростью испарения жидкости с ее поверхности:

$$W_{\Gamma} = \frac{q_{\text{л}}}{c_{\text{к}}(t_{\text{к}} - t_0) + \chi}, \quad (6.1)$$

где  $W_{\Gamma}$  – скорость горения, отнесенная к единице поверхности испарения, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $q_{\text{л}}$  – количество теплоты, излучаемое факелом на свободную поверхность жидкого топлива, Вт/м<sup>2</sup>;  $c_{\text{к}}$  – средняя теплоемкость жидкого топлива, кДж/(кг·К);  $t_{\text{к}}$  и  $t_0$  – температура кипения и начальная температура жидкого топлива, °С;  $\chi$  – теплота испарения жидкого топлива, кДж/кг.

Как следует из данного уравнения, скорость горения со свободной поверхности зависит от температуры подогрева жидкости и интенсивности излучения ее диффузионного факела на поверхность испарения, а для различных жидкостей зависит также от величины теплоты парообразования и теплоемкости

Горение внутри факела паров жидких топлив можно представить состоящим из двух стадий: диффузионного подвода кислорода к зоне горения и самой химической реакции, протекающей во фронте пламени. Скорости этих двух стадий не одинаковы; химическая реакция при имеющихся место высоких температурах протекает очень быстро, тогда как диффузионный подвод кислорода является медленным процессом, ограничивающим общую скорость горения. Следовательно, в данном случае горение протекает в диффузионной области, а скорость горения определяется скоростью диффузии кислорода в зону горения.

Специфической особенностью горения жидких горючих со свободной поверхности является большой химический недожог, который характерен для каждого горючего. Парообразные углеводороды при движении внутри конусообразного факела до фронта пламени при нахождении в об-



ласти высоких температур при отсутствии кислорода, подвергаются термическому разложению вплоть до образования свободного углерода и водорода. Раскалившиеся углероды в зоне пламени, за счет выделяемого при горении тепла, влияют на его яркость. Чем больше содержание углерода в жидком топливе и чем меньше он насыщен водородом, тем больше образование чистого углерода, ярче факел и больше химический недожог.

## 6.2. Горения капли жидкого топлива

Имея в виду, что горение жидких топлив происходит в паровой фазе, процесс горения капли жидкого горючего можно представить следующим образом (рис. 6.1).

Вокруг капли образуется облако паров, которое диффундирует в окружающую среду. Навстречу происходит диффузия кислорода. В результате на некотором расстоянии  $r_{\text{стех}}$  устанавливается стехиометрическое соотношение между горючими газами и кислородом. Здесь и находится фронт горения паров топлива, образующий сферу вокруг капли.

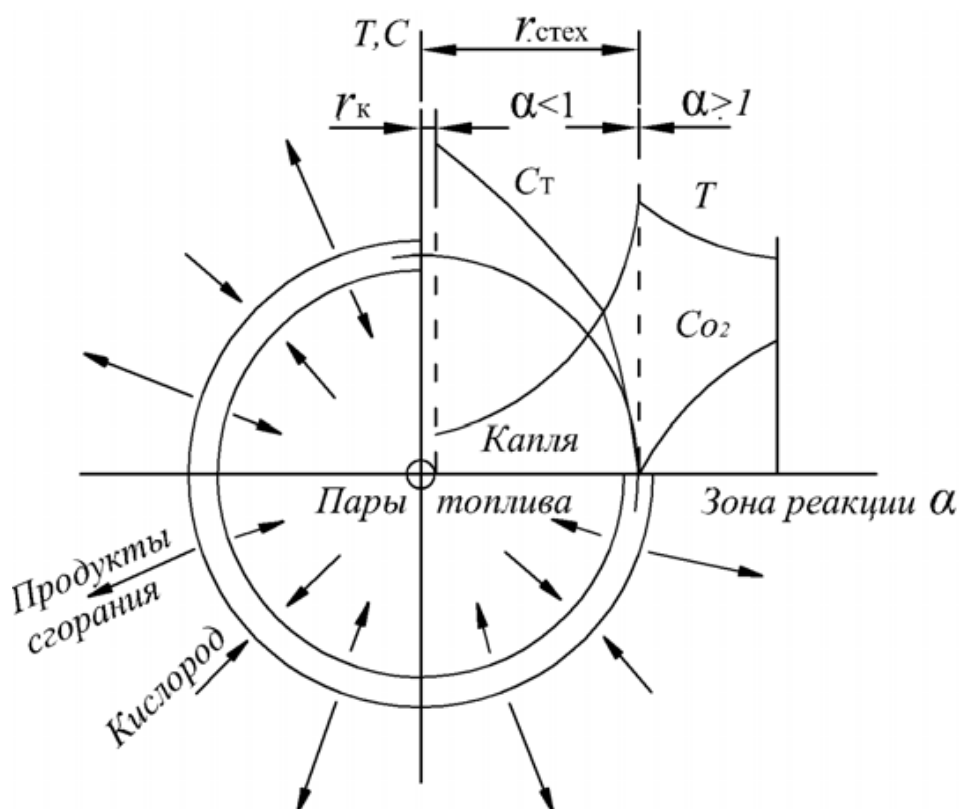


Рис. 6.1. Схема горения капли жидкого топлива:

$r_{\text{к}}$  – радиус капли;  $C_{\text{T}}$  – концентрация топлива;  $C_{\text{O}_2}$  – концентрация кислорода;  $T$  – температура

В зоне реакции устанавливается максимальная температура горения, которая затем снижается в обе стороны от фронта горения, но более интенсивно по мере приближения к капле ввиду затраты теплоты на нагрев и испарение топлива.

Скорость горения капли жидкого топлива определяется скоростью испарения с поверхности капли, скоростью химической реакции и скоростью диффузии кислорода к зоне горения. Скорость реакции в газовой фазе очень велика и не может тормозить скорость горения. Количество кислорода, диффундирующего к фронту горения, пропорционально квадрату диаметра шаровой поверхности, на которой протекает горение, поэтому небольшое смещение зоны горения от поверхности капли заметно увеличивает массовый подвод кислорода. Наиболее медленным процессом обычно является испарение, которое и определяет скорость горения капли жидкого топлива.

Время выгорания капли можно рассчитать в первом приближении с помощью уравнения теплового баланса испарения капли за счет тепла, получаемого из зоны горения:

$$qF d\tau = -\rho [c_k (t_k - t_0) + \chi] dV, \quad (6.2)$$

где  $q$  – количество теплоты, получаемой из зоны горения единицей поверхности капли, в единицу времени, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $F$  – площадь поверхности капли в данный момент времени, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время, с;  $\rho$  – плотность жидкого топлива, кг/м<sup>3</sup>;  $c_k$  – средняя теплоемкость жидкого топлива, кДж/(кг·К);  $t_k$  и  $t_0$  – температура кипения и начальная температура жидкого топлива, °С;  $\chi$  – теплота испарения жидкого топлива, кДж/кг;  $dV = F dr$  – уменьшение объема капли за промежуток времени  $d\tau$ , м<sup>3</sup>.

Сложность интегрирования данного уравнения заключается в том, что величина  $q$  является функцией текущего радиуса капли. Предположим, что теплообмен капель с окружающей средой определяется только конвекцией (это справедливо для капель малого диаметра). В этом случае тепловой поток, воспринимаемый каплей,

$$q = \alpha (t_\Gamma - t_k), \quad (6.3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $t_\Gamma$  – температура окружающей среды (газа);  $t_k$  – температура поверхности капли (практически равная температуре кипения капли).

Движение мелких капель жидкого топлива, взвешенных в потоке воздуха, характеризуется малыми относительными скоростями обтекания капли. В этом случае конвективный коэффициент теплоотдачи может быть определен как

$$\alpha = \frac{\lambda_{\Gamma} \text{Nu}}{d} = \frac{2\lambda_{\Gamma}}{d} = \frac{\lambda_{\Gamma}}{r}, \quad (6.4)$$

где  $\lambda_{\Gamma}$  – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К); Nu – критерий Нуссельта;  $r$  – текущий радиус капли жидкого топлива, м. Подставив выражение для потока в уравнение теплового баланса, получим

$$\frac{\lambda_{\Gamma}}{r} (t_{\Gamma} - t_{\text{к}}) F d\tau = -\rho [c_{\text{к}} (t_{\text{к}} - t_0) + \chi] F dr. \quad (6.5)$$

После интегрирования по времени в пределах от 0 до полного времени выгорания капли  $\tau_{\Gamma}$  и по радиусу в пределах от  $r_0$  до 0 получим выражение для определения времени выгорания капли  $\tau_{\Gamma}$  в зависимости от ее начального радиуса  $r_0$  и других параметров:

$$\tau_{\Gamma} = \int_0^{r_0} \frac{\rho [c_{\text{к}} (t_{\text{к}} - t_0) + \chi]}{\lambda_{\Gamma} (t_{\Gamma} - t_{\text{к}}) \lambda} r dr = \frac{\rho [(t_{\text{к}} - t_0) c_{\text{к}} + \chi] r_0^2}{2\lambda_{\Gamma} (t_{\Gamma} - t_{\text{к}})}. \quad (6.6)$$

Опыт показывает, что формула качественно правильно описывает зависимость времени выгорания от диаметра капли и параметров среды.

### 6.3. Сжигание жидких топлив в факеле

Процесс горения жидкого топлива можно разбить на следующие 4 стадии:

- 1) распыление жидкого топлива с помощью форсунок горелки;
- 2) испарение и образование газоздушнoй горючей смеси;
- 3) воспламенение горючей смеси внешним источником;
- 4) горение с образованием факела.

Скорость распространения пламени в паровоздушной смеси зависит от состава, концентрации и температуры и достигает максимальной величины в наружных слоях струи. Температура по мере приближения к внешней границе струи повышается, а концентрация компонентов горючей смеси падает. Воспламенение факела происходит у корня с периферии и затем распространяется вглубь струи на всё сечение зоны воспламенения  $l_{3,в}$

(рис. 6.2), которая принимает форму вытянутого конуса с основанием на выходном сечении горелки.

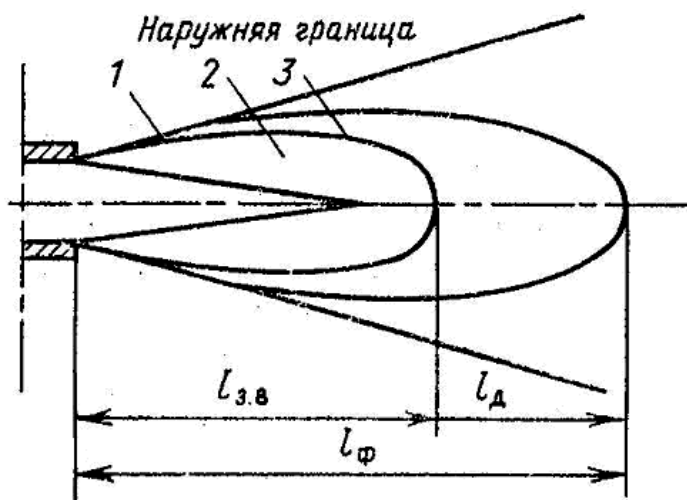


Рис. 6.2. Схема факела жидкого топлива:

- 1 – зона воспламенения; 2 – область испарения и образования горючей смеси;  
 3 – область догорания углеводородов;  $l_{з.в}$  – длина зоны воспламенения;  
 $l_{д}$  – длина зоны догорания;  $l_{ф}$  – длина факела

Горение основной части парообразных углеводородов происходит в зоне воспламенения  $l_{з.в}$ , занимающей наружный слой факела небольшой толщины. Горение высокомолекулярных углеводородов, сажи, свободного углерода и неиспарившихся капель жидкого топлива продолжается за зоной воспламенения и требует определенного пространства  $l_{д}$ , обуславливая общую длину факела  $l_{ф}$ .

Горение основной части парообразных углеводородов происходит в зоне воспламенения, занимающей наружный слой факела. Зона воспламенения 1 делит пространство на две области: внутреннюю 2, в которой протекает процесс испарения и образования горючей смеси, и наружную 3.

При достаточном количестве кислорода из углеводородов образуется формальдегид, который сгорает с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{НСОН} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). При недостаточном количестве окислителя после испарения происходит термическое разложение углеводородов с образованием тяжелых высокомолекулярных комплексов вплоть до сажистого углерода.

Для улучшения выгорания топлива необходимый для горения воздух следует подавать в корень факела. Эффективность сжигания жидкого топлива в значительной степени зависит от первых подготовительных этапов,

определяемых работой форсунки. Чем меньше диаметр капли жидкого топлива, тем быстрее протекают процессы испарения и смесеобразования.

#### 6.4. Распыливания жидкого топлива

По способу распыливания жидкого топлива форсунки разделяются на паровые и механические. В паровых форсунках первичное дробление производится за счет кинетической энергии пара, истекающего из сопла форсунки. Движущаяся капля подвергается давлению газовой среды, которая стремится расплющить и раздробить каплю. Давление среды на движущуюся в ней каплю определяется силой трения среды на лобовое сечение капли. Давление, создаваемое силами трения,

$$p_1 = \zeta \rho W^2,$$

где  $\zeta$  – коэффициент сопротивления среды (обычно при  $Re = 103–105$  составляет 0,2);  $\rho$  – плотность среды,  $кг/м^3$ ;  $W$  – относительная скорость капли, м/с.

Поверхностное натяжение придает частице сферическую форму. Давление, определяемое силами поверхностного натяжения, составляет

$$p_2 = \frac{2\sigma}{r},$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Н/м;  $r$  – радиус капли, м.

Дробление жидкого топлива на более мелкие капли происходит, когда  $p_1 > p_2$ , а максимальный диаметр капли определяется при условии  $p_1 = p_2$ , т.е.  $\frac{2\sigma}{r} = \zeta W^2 \rho$ . Отсюда максимальный размер капель жидкого топлива может быть рассчитан как

$$r = \frac{2\sigma}{\zeta \rho W^2}.$$

Тонкость распыления зависит от величины поверхностного натяжения, плотности среды и относительной скорости движения капли и газа (воздуха или пара). Поскольку для нефтепродуктов поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры, предварительный подогрев мазута существенно повышает тонкость распыливания.

Вторым типом форсунок являются механические, в которых использование центробежного эффекта приводит к разрыву сплошного потока. Дальнейшее дробление потока осуществляется также за счет давления среды. При использовании механических форсунок распыление улучшается с уменьшением вязкости, коэффициента поверхностного натяжения, диаметра сопла и с увеличением относительной скорости капли и потока.

## 6.5. Конструкции мазутных форсунок

### Механические форсунки

Распыливающая часть форсунки имеет завихрительную камеру с несколькими каналами. Производительность механической форсунки (рис. 6.3) зависит от размера сопла, давления и вязкости.

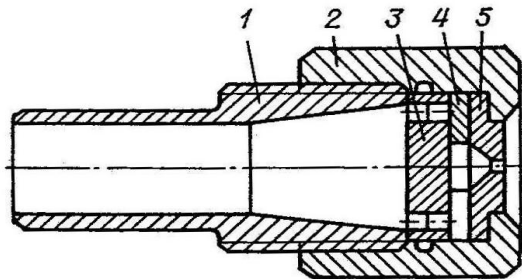


Рис. 6.3. Головка механической форсунки:

1 – центральный ствол; 2 – накидная гайка; 3 – распределительная шайба;  
4 – диск камеры завихрителя; 5 – сопловой диск

При механическом распыливании качество последнего зависит от давления мазута, создаваемого насосом. Обычно мазут поступает к форсункам под давлением 2,5–3,5 МПа. Вязкость мазута перед механическими форсунками должна быть не менее 3,5 ВУ. Форсунки нормализованы по конструкциям и типоразмерам. Детали форсунки выполняют в основном одинаковыми, кроме распыливающих элементов. На парогенераторах малой и средней мощности используют форсунки ОН-547-01, имеющие производительность 0,122–0,514 кг/с (0,4–2 т/ч), при давлении 1,96 МПа и диаметрах отверстия сопла 2,5–7 мм.

К достоинствам механических форсунок относится высокая экономичность сжигания, достигаемая хорошим распылением и низким расходом энергии на создание давления мазута перед форсунками. При давлении мазута 3,5–4 МПа расход энергии не превышает 0,1 % мощности парогенератора. Бесшумность работы механических форсунок создает благоприятные условия для обслуживания персонала.

Недостатки механических форсунок: требуют повышенной плотности мазутопроводов; возможность засорения распылителей; механические форсунки нормально работают в небольших пределах регулирования нагрузки.

Производительность механической форсунки можно регулировать, изменяя начальное давление мазута или изменяя проходное сечение распылителя. Первый способ неэффективен, так как снижение давления приводит к ухудшению распыла. Рекомендуемое минимальное давление мазута перед форсунками должно быть не менее 1 МПа. Диапазон регулирования изменением давления обычно не превышает 30 %. Второй способ – изменение проходного сечения – усложняет конструкцию форсунки при относительно небольшом изменении выходного сечения распылителя. Иногда регулирование производительности осуществляется путем отключения части форсунок без изменения давления перед форсунками. На парогенераторах большой мощности такое регулирование может привести к существенным температурным перекосам в топке.

### Ротационная форсунка

Мазут под давлением 0,12–0,13 МПа через полый вал и распределитель поступает в полую чашу (рис. 6.4), которая соединена с валом.

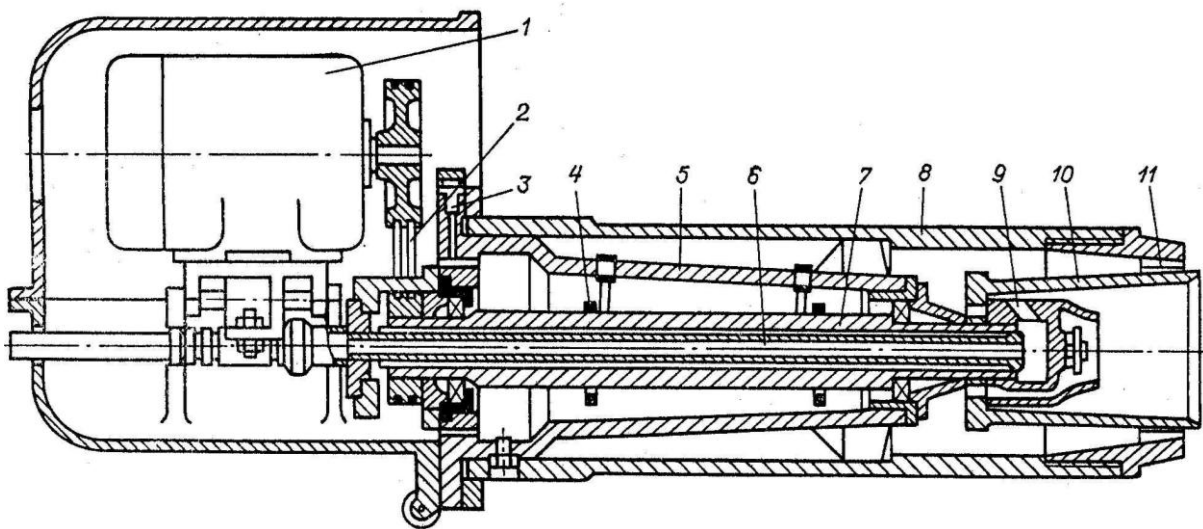


Рис. 6.4. Ротационная форсунка газомазутной горелки РГМГ:

- 1 – электродвигатель; 2 – клиноременная передача; 3 – воздушник;
- 4 – маслоразбрызгивающее кольцо; 5 – корпус масляной ванны;
- 6 – топливоподающая труба; 7 – полый вал; 8 – корпус; 9 – гайка-питатель;
- 10 – распыливающий стакан; 11 – завихритель первичного воздуха

При вращении вала со скоростью  $\sim 750$  об/мин с края чаши стекает тонкая непрерывная пленка. Воздух, нагнетаемый вентилятором, который расположен на том же валу (у форсунок небольшой мощности), с большой скоростью проходит через кольцевой зазор между вращающейся чашей и неподвижным корпусом и обеспечивает распыливание топлива. Эти форсунки не требуют высокой степени очистки мазута. Качество распыла сохраняется в диапазоне 20–100 % от номинальной производительности.

### Пневматические форсунки

В форсунках с распыливающей средой распыливание топлива осуществляется главным образом за счет энергии движущегося с большой скоростью распылителя – пара или воздуха.

При использовании паровых форсунок (рис. 6.5) пар под давлением 0,5–2,5 МПа проходит по внутренней трубе, заканчивающейся расширяющимся соплом, мазут поступает по кольцевому каналу, струя пара, вытекающая со скоростью  $\sim 1000$  м/с, захватывает мазут, и через диффузор смесь пара и мазута поступает в топку. Насадок увеличивает угол раскрытия распыливаемого конуса мазута.

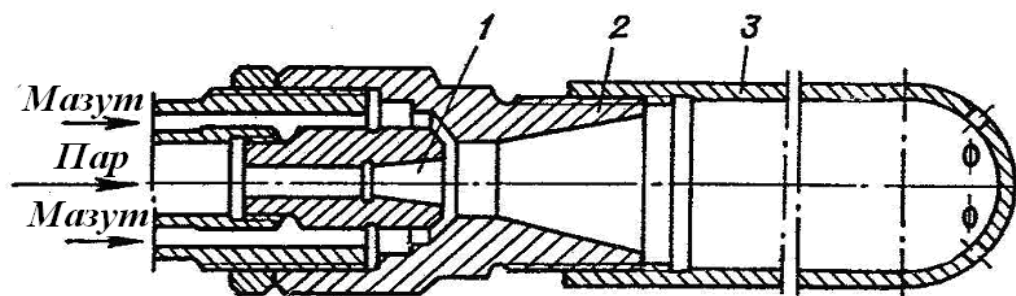


Рис. 6.5. Головка паровой форсунки:

1 – сопло для подачи пара; 2 – диффузор; 3 – насадок

Паровые форсунки характеризуются высоким качеством распыла, канал таких форсунок продувается паром и не подвергается засорению; пределы регулирования паровых форсунок составляют 20–200 % (см. табл. 6.1).

Паровое распыливание приводит: к потере конденсата; к увеличению содержания водяного пара в продуктах сгорания, к повышению потерь с уходящими газами. Расход пара на распыл является большой величиной и достигает до 2 % пара, вырабатываемого парогенератором. Кроме того, работа паровых форсунок сопровождается повышенным шумом.



Паровые форсунки применяют преимущественно на промышленных парогенераторах, работающих на мазуте, на электростанциях паровые форсунки применяют как растопочные.

При включении паровой форсунки сначала подают пар, затем мазут. При отключении прекращают сначала подачу мазута, затем пара. Вязкость мазута при паровом распыливании должна составлять 6–7 °ВУ.

В промышленных печах находят применение воздушные форсунки низкого давления. В форсунках низкого давления применяют воздух под напором 2–7 кПа, через форсунки подают 50–100 % воздуха, необходимого для горения. Поэтому такие форсунки имеют относительно большие размеры. Мазут к форсункам поступает под давлением 0,03–0,214 МПа.

Таблица 6.1

Сравнительные характеристики мазутных форсунок

Тип форсунки	Средний диаметр капель, мкм	Затраты энергии на распыл, %	Диапазон регулирования, %
Механические	2	Менее 1	70–100
Пневматические высокого давления	40	2	20–100
Пневматические низкого давления	100	5	20–100

### Контрольные вопросы

1. Скорость горения жидкого топлива и факторы, влияющие на нее.
2. Особенность горения жидких топлив.
3. Недожог и его влияние на пламя.
4. Схема горения капли жидкого топлива.
5. Скорость горения капли жидкого топлива.
6. Время выгорания капли.
7. Стадии горения жидкого топлива.
8. Схема факела жидкого топлива.
9. Способы распыливания жидкого топлива форсункой.
10. Конструкции мазутных форсунок, их достоинства и недостатки.

## 7. ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

### 7.1. Основы кинетики горения углерода

Процесс горения твердого натурального топлива представляет собой комплекс сложных физико-химических явлений: теплообмен частиц со средой, выход и горение летучих, горение коксового остатка.

Принято считать, что процесс горения можно разбить на относительно независимые стадии: прогрев частицы до выхода или воспламенения летучих, горение летучих веществ около частицы, способствующее быстрому прогреву частицы, горение коксового остатка, состоящего практически только из углерода и золы.

Горение летучих, как и прогрев частиц, – относительно быстрый процесс по сравнению с горением коксового остатка. Горение коксового остатка составляет до 90 % общего времени горения угольной частицы. Изменение массы коксовой частицы во времени можно определить следующим образом. Если за время  $d\tau$  сферическая частица выгорит настолько, что ее радиус уменьшится на  $dr$ , то масса исчезнувшего за это время углерода, кг,

$$dM = -\rho F dr. \quad (7.1)$$

Поток газифицируемого углерода (скорость выгорания углерода), т.е. количество прореагировавшего углерода за единицу времени с единицы поверхности  $j_c$ , определится так, кг/(м<sup>2</sup>·с):

$$j_c = \frac{dM}{F d\tau} = -\frac{F \rho dr}{F d\tau} = -\rho \frac{dr}{d\tau}. \quad (7.2)$$

Время, в течение которого радиус частицы уменьшится от начального размера  $r_0$  до какого-то значения  $r$ , определится как интеграл, с,

$$\tau = -\int_{r_0}^r \frac{\rho dr}{j_c}, \quad (7.3)$$

а полное время выгорания частицы как интеграл, с,

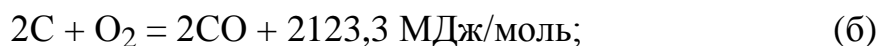
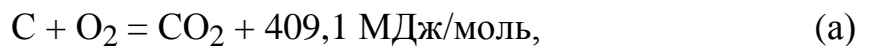
$$\tau = -\int_{r_0}^0 \frac{\rho dr}{j_{\bar{n}}}. \quad (7.4)$$

Горение углерода – гетерогенный процесс, определяемый как кинетикой горения углеродного массива частицы, так и диффузионным переносом кислорода и продуктов сгорания у поверхности горячей частицы.

### Основные химические реакции горения углерода

Экспериментальные исследования показали, что взаимодействие кислорода с углеродной частицей приводит к образованию как оксида, так и диоксида углерода. Механизм образования первичных окислов следующий: из газового объема кислород адсорбируется на поверхности углерода. На поверхности атомы кислорода вступают в химическое соединение с углеродом, образуя сложные углеродно-кислородные комплексы  $C_xO_y$ . Комплексы распадаются с образованием  $CO_2$  и  $CO$ . Скорость распада сильно увеличивается с ростом температуры. Кроме первичных реакций существенное влияние на скорость горения оказывают вторичные реакции: взаимодействие углерода с диоксидом углерода и реакция горения оксида углерода. Горение углерода можно формально характеризовать следующими химическими реакциями:

– первичные реакции углерода с кислородом:



– вторичная гомогенная реакция горения оксида углерода в пограничном слое



– вторичная гетерогенная реакция взаимодействия диоксида углерода с углеродом



При гетерогенном горении углерода реакция протекает на его поверхности, к которой поступают молекулы кислорода из газового объема. Обычно считают, что изменение констант скоростей реакций от температуры подчиняется закону Аррениуса. Тогда для каждой гетерогенной реакции будет справедливо равенство

$$j_i = c_i k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (7.5)$$

где  $i$  – номер реакции.

В настоящее время имеется обширный экспериментальный материал по значениям кинетических констант реакций углерода различных видов топлива с газами. Энергия активации для реакции (а), для коксов различных топлив имеет следующие значения, кДж/моль:

древесный уголь .....	75–84
торф .....	85
бурый уголь .....	90–105
каменный уголь .....	115–135
тощий уголь и антрацит .....	140–146
электродный уголь .....	167

На основании экспериментальных данных обнаружена связь между величиной энергии активации  $E$ , Дж/моль, и величиной предэкспоненциального множителя, который может быть рассчитан по выражению [11].

$$\lg k_1 = 0,208 \cdot 10^{-4} E_1 + 1. \quad (7.6)$$

Исследования показали, что между энергиями активации различных реакций углерода с  $O_2$  и  $CO_2$  для одного и того же кокса имеется определенная связь:  $E_2/E_1 = 1,1$ ;  $E_3/E_1 = 2,2$ , где индексы указывают на номер реакции.

### Теория гетерогенного горения углерода

В чистом виде гетерогенные реакции проявляются в крайне ограниченных областях температур, когда скорости этих реакций малы. Искажение закона реагирования вызывается появлением диффузионного торможения: диффузией кислорода и продуктов горения в объеме, окружающем горящую частицу, и диффузией внутри массы кокса.

Физическая картина заключается в следующем: кислород подводится к внешней поверхности куска, на участках этой поверхности, где нет трещин, часть кислорода вступает в соединение с углеродом и выделяется определенное количество оксида и диоксида углерода.

При горении углеродной частицы можно выделить два основных процесса, определяющих скорость выгорания: диффузию кислорода к поверхности углеродной частицы и собственно скорость химического реагирования кислорода с углеродом [12].

Рассмотрим общую теорию гетерогенного горения на примере горения одиночной углеродной сферической частицы, принимая следующие условия (рис. 7.1):

1. Концентрация кислорода по всей поверхности одинакова.

2. Реакция протекает на поверхности с образованием конечных продуктов, вторичное реагирование на поверхности и в газовом объеме отсутствует, т.е. идет только реакция (а).

3. Имеет место реакция первого порядка по кислороду.

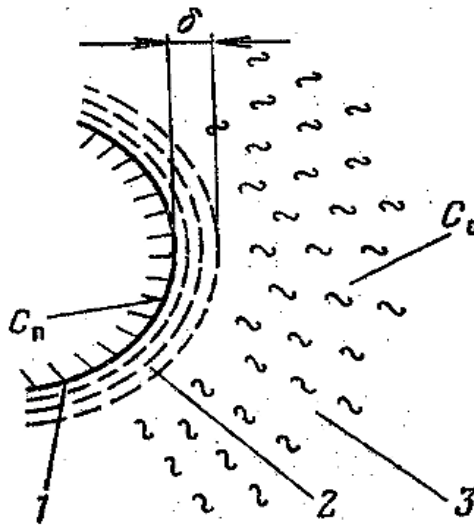


Рис. 7.1. Схема горения углеродной частицы:

1 – поверхность частицы; 2 – пограничная пленка; 3 – зона турбулентного потока;  $c_0$  – концентрация кислорода в объеме газа;  $c_{п}$  – концентрация кислорода на поверхности частицы;  $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя

Поток кислорода, поглощаемый за счет химического реагирования, может быть рассчитан по формуле,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ,

$$j = kc_{п}, \quad (7.7)$$

где  $k$  – константа скорости химического реагирования,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $c_{п}$  – концентрация кислорода на поверхности частицы кокса,  $\text{кг}/\text{м}^3$ . С другой стороны, поток кислорода, доставляемый за счет диффузии к реагирующей поверхности,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ,

$$j = \alpha_D(c_0 - c_{п}), \quad (7.8)$$

где  $\alpha_D$  – коэффициент диффузионного массообмена,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $c_0$  – концентрация кислорода в объеме газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Приравнявая потоки и исключая неизвестное значение концентрации углерода на поверхности  $c_{п}$ , получим выражение для константы обобщающей скорости взаимодействия кислорода с горячей углеродной час-

тицей, включающей как диффузионное сопротивление, так и сопротивление химической реакции,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ,

$$j = \alpha_{\text{эф}} c_0 = \frac{c_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}}, \quad (7.9)$$

где  $\alpha_{\text{эф}}$  – коэффициент реакционного газообмена,  $\text{м}/\text{с}$ .

В области низких температур скорость химических реакций мала (рис. 7.2) и во много раз меньше скорости ( $k \ll \alpha_D$ ,  $1/k \gg 1/\alpha_D$ ), с которой кислород может быть доставлен диффузией к поверхности. Процесс ограничивается скоростью самого химического реагирования ( $j = kc_0$ ). Поэтому эта область протекания реакции получила название кинетической. Концентрация кислорода на поверхности частицы равна концентрации кислорода в объеме газа  $c_{\text{п}} = c_0$ . При высоких температурах горение в кинетической области может наступить при больших скоростях потока и малых размерах частиц топлива.

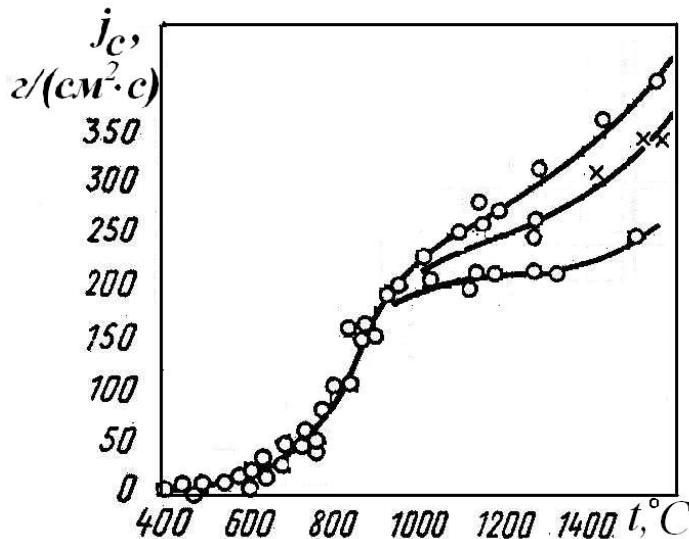


Рис. 7.2. Зависимость удельного потока реагирования антрацитов от температуры по опытам Л.Н. Хитрина [7]

При высоких температурах скорость реакции, определяемая законом Аррениуса  $k = k_0 \cdot \exp[-E/(RT)]$ , настолько возрастает, что процесс горения начинает лимитироваться скоростью доставки кислорода к частице  $k \gg \alpha_D$  ( $1/k \ll 1/\alpha_D$ ). Скорость реакции настолько велика, что доставляемый диффузией кислород мгновенно вступает в химическую реакцию  $c_{\text{п}} \rightarrow 0$ . Скорость горения в этом случае определяется скоростью диффузии кисло-

рода к поверхности частицы ( $j = \alpha_D c_0$ ), режим горения называется диффузионным.

При сжигании твердого топлива в плотном либо псевдоожигенном слое горение крупных частиц идет обычно в диффузионной области. При пылевидном сжигании относительная скорость между газом и топливной частицей невелика, при этом число Шервуда стремится к двум:  $Sh = \alpha_D \delta / D = 2$ . В данном выражении коэффициент молекулярной диффузии рассчитывают как коэффициент взаимодиффузии кислорода в азоте

$$D = 0,16 \cdot 10^{-4} (T/273)^{1,9}. \quad (7.10)$$

В данной области поток почти пропорционален температуре ( $j = \alpha_D c_0 \sim D c_0 \sim T^{1,9} \cdot T^{-1} \sim T^{0,9}$ ). С уменьшением диаметра частицы падает диффузионное сопротивление ( $1/\alpha_D = \delta/2D$ ), т.е. уменьшение диаметра пылевых частиц позволяет повысить скорость их горения.

### Роль вторичного реагирования

Поток кислорода, поступающего на реагирование  $j$ , связан с потоком реагирующего углерода  $j_c$  соотношением  $j_c = \nu j$ , где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент, зависящий от выхода конечных продуктов CO и CO<sub>2</sub>.

При реагировании только до CO<sub>2</sub> ( $C + O = CO_2$ )  $\nu = 12/32 = 0,375$ .

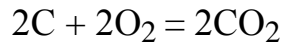
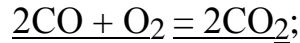
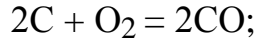
При реагировании только до CO ( $2C + O_2 = 2CO$ )  $\nu = 24/32 = 0,75$ .

Таким образом, количество газифицированного углерода зависит от того, какие протекают реакции.

Процесс химического реагирования углеродной частицы, обтекаемой потоком с малой скоростью, может быть представлен следующей схемой (рис. 7.3):

1. При сравнительно невысоких температурах  $t < 700$  °C кислород реагирует с углеродом с образованием CO и CO<sub>2</sub>. Реакции (в) и (г) при этих температурах практически не идут. Поскольку CO и CO<sub>2</sub> образуются в практически равных количествах, стехиометрический коэффициент  $\nu \approx (0,75 + 0,375)/2 \approx 0,5$ .

2. При более высоких температурах  $t = 700\text{--}1200$  °C оксид углерода может вступить во вторичную реакцию (в) и сгореть в пограничном слое, потребляя часть кислорода, поступающего к поверхности частицы. В этом случае сумма реакций (б) и (в) может быть представлена результирующей реакцией (а):



и стехиометрический коэффициент  $\nu = 0,375$ .

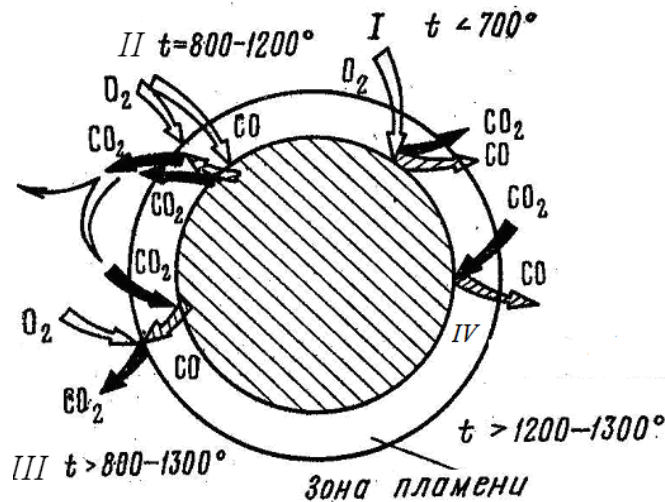
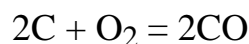
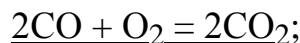
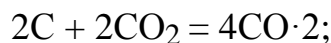


Рис. 7.3. Влияние вторичного реагирования на поток газифицированного углерода

3. При температуре более  $1200^\circ C$  становится заметной реакция (г), углекислота может частично возвратиться и вступить во вторичную реакцию с углеродом, образуя оксид углерода. Поэтому при температурах  $t = 1200-1300^\circ C$  стехиометрический коэффициент возрастает и может быть принят в этом диапазоне температур равным  $\nu \approx 0,5$ .

4. При очень высоких температурах  $t > 1300^\circ C$  процесс восстановления  $CO_2$  по реакции (г) может протекать настолько быстро, что при вторичном реагировании будет образовываться такое количество оксида углерода, на окисление которого затратится весь кислород. В этом случае кислород не будет достигать поверхности частицы и основным процессом станет реагирование углерода с углекислотой. В этом случае результирующей реакцией является реакция (б):



и стехиометрический коэффициент равен  $\nu = 0,75$ .



### Время выгорания частицы углерода

Для многих задач практики сжигания наиболее интересной величиной является длительность горения частицы топлива. В частности, в случае пылеугольного сжигания, когда твердое топливо движется вместе с воздухом, именно время сгорания топлива важно для расчета габаритов топки.

Подставляя (7.9) в (7.4), рассчитаем время, в течение которого радиус частицы кокса уменьшается от начального размера  $r_0$  до 0, учитывая, что  $\alpha_D = \frac{Sh \cdot D}{\delta} = \frac{Sh \cdot D}{2r}$ :

$$\tau = -\rho \int_{r_0}^0 \frac{dr}{j_c} = +\rho \int_0^{r_0} \frac{dr}{\nu c_0} (1/k + 1/\alpha_D) = \frac{\rho r_0}{\nu k c_0} + \frac{\rho r_0^2}{Sh \cdot \nu D c_0}, \quad (7.11)$$

где  $Sh$  – число Шервуда.

Таким образом, полное время горения частицы описывается зависимостью, представляющей собой сумму «кинетического» и «диффузионного» времени горения. При пылеугольном сжигании  $Sh \rightarrow 2$ , и тогда полное время сгорания одиночной углеродной частицы может быть рассчитано как

$$\tau = \frac{\rho r_0}{\nu k c_0} + \frac{\rho r_0^2}{2\nu D c_0}. \quad (7.12)$$

Исследования, проведенные во Всероссийском теплотехническом институте, показали, что горение частиц размером более 100 мкм идет в диффузионной области. В кинетической области идет горение частиц антрацита размером менее 100 мкм. Время выгорания для частиц от 100 мкм до 1 мм может быть рассчитано по эмпирической формуле [13]

$$\tau_{г.к} = k_{г.к} \cdot 2,21 \cdot 10^8 \frac{\rho \delta^2}{T_{г}^{0,9} O_2}, \quad (7.13)$$

где  $k_{г.к}$  – коэффициент, учитывающий свойства угля;  $\rho$  – плотность топлива, кг/м<sup>3</sup>;  $\delta$  – диаметр частиц топлива, м;  $T$  – температура, К;  $O_2$  – концентрация кислорода, %. Сопоставим эмпирическую формулу с аналитическим выражением (7.12) для диффузионного режима выгорания одиночной частицы

$$\tau = \frac{\rho r_0^2}{2\nu D c_0}. \quad (7.14)$$

Подставим в (7.14) выражения для расчета коэффициента молекулярной диффузии (7.10) и концентрации кислорода в виде

$$c_0 = 1,429 \frac{O_2}{100} \left( \frac{273}{T} \right). \quad (7.15)$$

После преобразований получим

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\rho r_0^2}{2\nu D c_0} = \frac{c r_0^2}{2\nu_0 1,429 \cdot \frac{O_2}{100} \left( \frac{273}{T} \right) \cdot 0,16 \cdot 10^{-4} \left( \frac{T}{273} \right)^{1,9}} = \\ &= K \frac{c r_0^2}{O_2 \cdot (T)^{1,9}}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Аналитическое выражение с точностью до постоянной  $K$  совпадает с эмпирическим. Это обстоятельство и свидетельствует о том, что горение коксовых частиц с размером более 100 мкм при температуре более 1200 °С протекает в диффузионной области реагирования.

## 7.2. Горение угольной пыли в факеле

Пылевидный способ сжигания твердых топлив в факеле имеет определенные преимущества перед другими способами сжигания: позволяет сжигать многозольные и высоковлажные топлива, увеличить плотность теплового потока, полностью механизировать и автоматизировать подачу и сжигание топлива, удаление шлаков и золы.

Особенности:

1. В факеле горят частицы, размеры которых отличаются на один-два порядка, т.е. сжигают полифракционную пыль. Измельчение обеспечивает хороший контакт горючего и окислителя и быстрое выгорание топлива.

2. Пылинки вследствие своего малого размера движутся практически вместе с потоком газов, скорости их обтекания невелики. И даже для крупных частиц (200–300 мкм) можно считать, что критерий Шервуда стремится к минимальному значению, равному двум.

3. Наличие летучей части принципиально отличает процесс выгорания натурального топлива от процесса выгорания чистого углерода. Летучие вещества существенно облегчают воспламенение. Летучие, выделяемые мелкими частицами (до 200 мкм), насыщают газовый объем, образуя горючую газоздушную смесь, которая и начинает гореть. Для крупных

частиц (более 500 мкм) воспламенение летучих начинается около поверхности частицы.

4. В начале процесса горения может наблюдаться одновременное выгорание летучих и кокса. Однако горение коксового остатка является наиболее длительной стадией (до 90 % общего времени горения частицы).

5. Необходимо учитывать, что частицы горят не отдельно друг от друга, а во взаимодействии. Совместное горение частиц определяет изменение концентрации кислорода по длине факела. В начале факела, в зоне высоких концентраций кислорода, будет выгорать большое количество мелких пылинок, а горение средних и крупных пылинок будет происходить в зоне с низкой концентрацией кислорода. Поэтому для полного выжигания нужно или растягивать факел или уменьшать размер частиц.

Аналитический расчет выгорания твердого топлива в неизотермическом трехмерном полидисперсном факеле возможен только с использованием численных методов. Рассмотрим упрощенную модель выгорания монодисперсной пыли в *изотермических* условиях по длине факела (*одномерная задача*).

Для расчета выгорания частицы в одномерном факеле может быть использовано уравнение для скорости выгорания одиночной частицы [14]

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{j_c}{\rho} = -\frac{vc}{\rho\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}\right)} \quad (7.17)$$

или уравнение, записанное через изменение диаметра частицы,

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\frac{2vc}{\rho\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}\right)}. \quad (7.18)$$

При выгорании угольной пыли концентрация по длине факела постоянно уменьшается. Она связана с коэффициентом избытка воздуха и текущей механической неполнотой сгорания соотношением (2.15)

$$\alpha = \frac{c_0(1-q_4)}{c_0 - c} \Rightarrow c = c_0 \frac{\alpha - 1 + q_4}{\alpha}. \quad (7.19)$$

В свою очередь, механическая неполнота сгорания пропорциональна отношению кубов диаметров текущего и начального диаметра частиц:

$$q_4 = \left( \frac{\delta}{\delta_0} \right)^3. \quad (7.20)$$

Заменяя изменение во времени на изменение по длине факела  $d\tau = dl/w$  и подставляя в (7.17) выражения (7.18) и (7.19), получим дифференциальное уравнение для изменения диаметра выгорающих частиц по длине факела

$$w \frac{d\delta}{dl} = - \frac{2\nu c_0 \frac{\alpha - 1 + (\delta/\delta_0)^3}{\alpha}}{\rho \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_d} \right)}. \quad (7.21)$$

Интегрирование данного уравнения при начальных условиях  $l = 0$ ,  $c = c_0$ ,  $\delta = \delta_0$  позволяет получить изменение потерь с механической неполнотой сгорания по длине факела (рис. 7.4). При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1$  длина факела стремится к бесконечности. С увеличением коэффициента избытка воздуха длина факела заметно уменьшается.

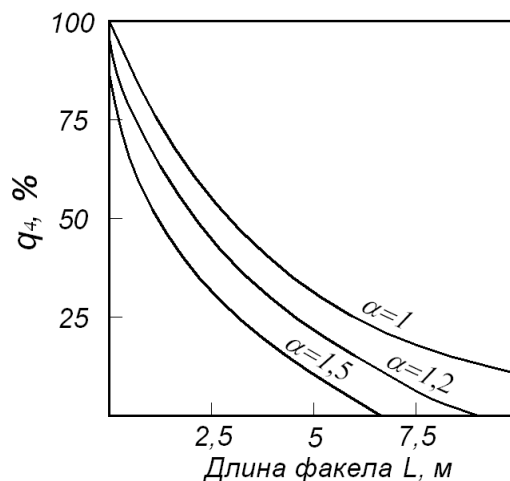


Рис. 7.4. Потери с механической неполнотой сгорания по длине факела при различных коэффициентах избытка воздуха

### 7.3. Свойства угольной пыли

#### Тонкость помола и зерновая характеристика угольной пыли

Качество пыли характеризуется тонкостью размола и соотношением фракций. Гранулометрический состав топлива определяют методом ситового анализа. Для этого навеску топлива массой 50–100 г рассеивают

на стандартном наборе сит и определяют массу топлива, оставшегося на каждом сите,  $g_i$  – остаток топлива в диапазоне размеров от  $\delta_i$  до  $\delta_{i+1}$ . Полный остаток  $R_i$  на сите (масса, выраженная в процентах) является суммой остатка на данном сите и остатков на вышележащих ситах.

С помощью сит возможно рассеивать только пыль с размером зерен более 40 мкм. Анализ фракционного состава более мелкой пыли проводят методом воздушной классификации.

Для наглядности и удобства использования результаты отсева изображают графически в виде зерновой характеристики, где по оси абсцисс отложен размер сита, а по оси ординат полный остаток на сите данного размера. Анализ многочисленных зерновых характеристик размола различных видов топлив показал, что все кривые описываются уравнением Розина – Раммлера (рис. 7.5)

$$R_x = 1 - \exp(-b\delta^n), \quad (7.22)$$

где  $\delta$  – текущий размер угольной пыли;  $b$  и  $n$  – постоянные для данного топлива и данного метода размола величины,  $b$  – характеризует тонкость измельчения, чем больше  $b$ , тем тоньше пыль:  $b = 4 \cdot 10^{-3}$  – для грубой пыли,  $b = 40 \cdot 10^{-3}$  – для тонкой;  $n$  – коэффициент полидисперсности пыли – характеризует структуру пыли с точки зрения равномерности помола. Чем выше  $n$ , тем меньше отличаются своими размерами частицы. Для промышленных условий коэффициент  $n$  имеет значение 0,75–1,5.

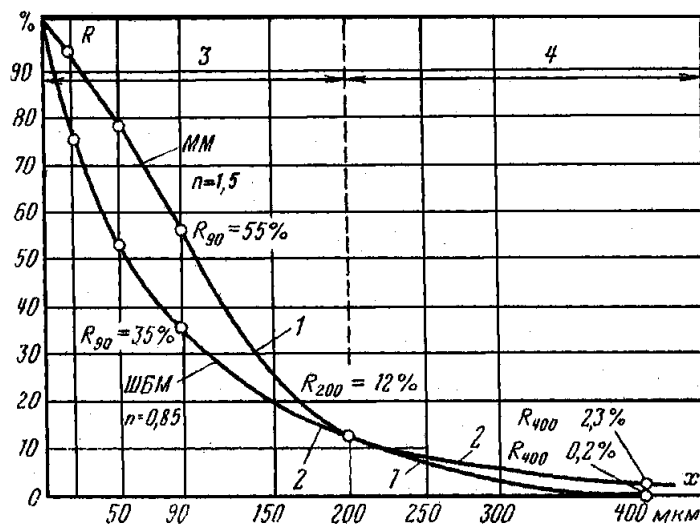


Рис. 7.5. Полные зерновые характеристики пыли бурого угля, полученной на двух типах мельниц:

- 1 – размол в молотковой мельнице; 2 – размол в шаровой барабанной мельнице;  
3 – область тонких фракций пыли; 4 – область грубых фракций пыли

Уравнение Розина – Раммлера может быть представлено в следующем виде:

$$R_{\delta} = 100 \cdot \exp\left[-\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^n\right], \quad (7.23)$$

где  $\delta_0$  – характерный размер частиц в навеске, равный  $\delta_0 = 1/\sqrt[n]{\delta}$ .

При  $\delta = 0$  остаток на сите  $R_{\delta} = 100$  %, при  $\delta \rightarrow \infty$   $R_{\delta} = 0$ , т.е. больших частиц мало. По физическому смыслу  $\delta_0$  – это размер, при котором средняя удельная поверхность частиц размером  $\delta_0$  равна средней удельной поверхности рассматриваемых полидисперсных частиц.

При наличии экспериментальных данных по остаткам на сите коэффициенты в уравнении Розина – Раммлера находят, дважды логарифмируя выражение (7.34):

$$\ln[-\ln(R_{\delta} / 100)] = \ln(\delta / \delta_0)^n = n \ln \delta - n \ln \delta_0 \quad (7.24)$$

и обрабатывая данные в координатах  $\ln \delta = \ln(-\ln R_{\delta})$ , в которых уравнение (7.24) представляет собой уравнение прямой с искомыми величинами  $n$  и  $\delta_0$ .

### Затраты энергии на размол топлива

При измельчении того или иного материала можно установить определяющие величины, которые могут достаточно точно характеризовать затраты энергии на размол. Применительно к размолу топлива в мельницах используют закон Реттингера: работа, затраченная на измельчение материала, пропорциональна вновь полученной поверхности:

$$\mathcal{E} = \frac{N}{B} = A(f_{\text{пл}} - f_{\text{др}}), \quad (7.25)$$

где  $\mathcal{E}$  – энергия, затраченная на размол топлива, кВт·ч/кг;  $N$  – расходуемая мощность, кВт;  $B$  – расход топлива, кг/ч;  $A$  – удельный расход электроэнергии на измельчение материала, отнесенный к  $1 \text{ м}^2$  поверхности, кВт·ч/м<sup>2</sup>;  $f_{\text{пл}}$  – конечная поверхность 1 кг/пыли, м<sup>2</sup>/кг;  $f_{\text{др}}$  – первоначальная поверхность дробленки, м<sup>2</sup>/кг.

Поскольку  $f_{\text{пл}} \gg f_{\text{др}}$ , энергия  $\mathcal{E} \approx Af_{\text{пл}}$ . Удельный расход энергии определен для большинства видов топлив, поэтому можно рассчитать затра-

ты, если известна поверхность пыли. Поверхность пыли можно определить по следующей формуле, м<sup>2</sup>/кг,

$$f_{\text{пл}} = \frac{450 \cdot 10^3}{\rho_{\text{ТЛ}}} \frac{1}{n} \left( \ln \frac{100}{R_{90}} \right)^{1/n} \cdot k_{\text{ф}}, \quad (7.26)$$

где  $\rho_{\text{ТЛ}} \approx 1700\text{--}1840 \text{ кг/м}^3$ .

Среднее значение фактора формы  $k_{\text{ф}} \approx 1,75$ . В основном поверхность пыли определяется ее мелкими фракциями. Возникновение механического недожога антрацитов и каменных углей в камерной топке связано с содержанием грубых фракций с размером более 250–300 мкм с  $V^{\text{Г}} < 25 \%$  и более 50–600 мкм с  $V^{\text{Г}} < 30 \%$ .

### Контрольные вопросы

1. Механизм горения твердого топлива.
2. Химические реакции горения углерода.
3. Связь между величиной энергии активации и величиной предэкспоненциального множителя.
4. Теория гетерогенного горения углерода.
5. Схема горения углеродной частицы.
6. Время выгорания частицы углерода.
7. Схема вторичного реагирования.
8. Механизм горения угольной пыли и его достоинства.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Теория горения и топочные устройства: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / под ред. Д.М. Хзмаяна. – М.: Энергия, 1976.
2. Канторович Б.В. Введение в теорию горения и газификации твердого топлива / Б.В. Канторович. – М.: Металлургиздат, 1961.
3. Хзмаян Д.М. Об основном уравнении горения / Д.М. Хзмаян // Доклады научно-технической конференции, секция энергомашиностроительная, подсекция парогенераторостроения. – М.: МЭИ, 1967. – С. 109–113.
4. Дубовкин Н.Ф. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания / Н.Ф. Дубовкин. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1962.
5. Основы практической теории горения: учеб. пособие для вузов / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др.; под ред. В.В. Померанцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отделение, 1986.
6. Мунц В.А. Основы теории горения топлив: учеб. пособие / В.А. Мунц, Е.Ю. Павлюк. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005.
7. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва / Л.Н. Хитрин. – М.: Изд-во МГУ, 1957.
8. Я.Г. Вант-Гофф. Очерки по химической динамике: Пер. с фр. / под ред. Н.Н. Семенова. – Л., 1936.
9. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов. – М.; Л.: Госхимиздат, 1934.
10. Зельдович Я.Б. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах / Я.Б. Зельдович, В.В. Воеводский. – М.: Моск. мех. ин-т, 1947.
11. Виленский Т.В. Динамика горения пылевидного топлива / Т.В. Виленский, Д.М. Хзмаян. – М.: Энергия, 1977.
12. Горение углерода / А.С. Предводителев и др. – М.; Л.: Энерголитиздат, 1949.
13. Бабий В.И. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / В.И. Бабий, Ю.Ф. Куваев. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
14. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Б.В. Канторович. – М.: Изд-во АН СССР, 1958.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ТОПЛИВО .....	5
1.1. Основные свойства твердого топлива .....	5
1.2. Теплота сгорания топлива .....	6
1.3. Определение теплоты сгорания топлива .....	10
2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ .....	13
2.1. Расход воздуха и продукты сгорания топлива. Коэффициент избытка воздуха .....	13
2.2. Основное уравнение горения .....	18
2.3. Уравнение неполного горения .....	20
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ .....	23
3.1. Химическое равновесие и закон действующих масс .....	23
3.2. Зависимость химических равновесий от температуры .....	27
3.3. Протекание и подвижность химических реакций .....	28
3.4. Влияние диссоциации на температуру горения .....	29
4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ .....	32
4.1. Скорость химических реакций .....	32
4.2. Классификация химических реакций .....	33
4.3. Зависимость скорости реакции от температуры .....	34
4.4. Влияние давления на скорость реакции .....	35
4.5. Зависимость скорости реакции от состава смеси при постоянных температуре и давлении .....	37
4.6. Изменение скорости реакции во времени .....	39
4.7. Цепные реакции .....	41
4.8. Стационарная теория теплового самовоспламенения .....	46
4.9. Нестационарная теория теплового самовоспламенения .....	49
4.10. Зажигание смесей .....	52
5. ГОРЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ .....	55
5.1 Распространение пламени .....	55
5.2. Определение кинетических констант горения .....	59
5.3. Условия устойчивой работы кинетических горелок .....	61
5.4. Турбулентное горение предварительно подготовленных смесей .....	66
5.5. Диффузионное горение газов .....	69
6. ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ ТОПЛИВ .....	72
6.1. Основные особенности горения жидкого топлива .....	72
6.2. Горения капли жидкого топлива .....	73

6.3. Сжигание жидких топлив в факеле . . . . .	75
6.4. Распыливания жидкого топлива . . . . .	77
6.5. Конструкции мазутных форсунок . . . . .	78
7. ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ . . . . .	82
7.1. Основы кинетики горения углерода . . . . .	82
7.2. Горение угольной пыли в факеле . . . . .	90
7.3. Свойства угольной пыли . . . . .	92
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК . . . . .	96

*Учебное издание*

**Шарипов Ильнар Ильдарович**

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ

Учебное пособие

Кафедра теоретических основ теплотехники КГЭУ

Редактор издательского отдела *Н.А. Артамонова*

Компьютерная верстка *Н.А. Артамонова*

Подписано в печать 17.01.14

Формат 60×84/16. Бумага «Business». Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.

Усл. печ. л. 5,8. Уч.-изд. л. 6,5. Тираж 500 экз. Заказ № 4719.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51