

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Институт энергетики
Кафедра теплоэнергетики

Сергей Александрович Шевырёв

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

Методические материалы к практическим занятиям

Рекомендованы учебно-методической комиссией направления
подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»
профиль «Промышленная теплоэнергетика»
в качестве электронного издания для использования
в учебном процессе

Кемерово 2024

Рецензенты: С.С. Азиханов – доцент кафедры теплоэнергетики ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

А.Р. Богомолов – доктор, тех., наук, заведующий кафедрой теплоэнергетики, председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника» ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Шевырёв, С.А. Теория горения топлива: Методические материалы к практическим занятиям для студентов направления подготовки 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», профиль «Промышленная теплоэнергетика», всех форм обучения / сост.: С.А. Шевырёв; Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачёва – Кемерово, 2024. – Текст: электронный.

В методических материалах приведены темы практических занятий, индивидуальные задания и примеры решения задач, отражающие основные разделы дисциплины «Теория горения топлива».

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т. Ф. Горбачёва, 2024

© Шевырёв С.А.,
составление, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

1. Основные понятия и законы теории горения	4
2. Расчетные характеристики процесса горения	11
3. Кинетика процесса горения	16
4. Характеристика пламен и воспламенения	23
5. Газификация и горение твердого топлива	30
6. Механизмы образования газообразных выбросов	37
Механизм образования оксидов серы и способы их подавления	38
Механизм образования оксидов азота и способы их подавления	41
Список литературы.....	51
Приложение А.....	53
Приложение Б	54

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Процессы горения и взрыва имеют большое практическое значение для жизнедеятельности человека и встречаются во многих устройствах и объектах. В гражданском секторе процессы горения можно наблюдать в работе двигателей внутреннего сгорания, котельных агрегатах, стационарных энергоустановок и в различных технологических процессах. Широкое применение процессы горения и взрыва получили в военном секторе в связи с развитием специальных взрывчатых веществ, снарядов, в работе ракетной техники и других устройствах и механизмах. Существуют процессы горения, независимые от человека и протекающие по естественным причинам – природные пожары, самовоспламенение и саморазогрев биоматериалов, возгорания от молний и извержения вулканов (раскаленная лава). Проявление процессов горения в природе и технике позволяет наблюдать их, изучать и прогнозировать. Рассмотрим некоторые основные понятия и определения, характеризующие процессы горения.

Горение – это химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и обычно свечением. Если горение осуществляется вне специального очага, то такой процесс называется *пожаром*.

Огонь – внешнее проявление горения, сопровождающегося свечением.

Пламя – светящиеся продукты горения. В процессе горения в пламени происходит протекание химических реакций полного и неполного сгорания топлива.

Для протекания процесса горения требуется соблюдение следующих условий:

- наличие горючего топлива;
- наличие окислителя;
- источник тепла, инициирующий начало процесса горения;
- цепная реакция горения.

Горючее вещество – вещество (материал, смесь, конструкции), способное самостоятельно гореть после удаления источника зажигания. В качестве примера горючего вещества можно привести: уголь, древесина, ткани, масла, металлы, пластические

массы, природный газ, разнообразные органические соединения и другие вещества.

Окислитель – это вещество, легко отдающее внешние электроны для инициирования процесса горения. В качестве окислителя могут быть использованы кислород, воздух, хлор, бром, закись азота (NO_2), аммиачная селитра (NH_4NO_3) и другие вещества.

Источник тепла – горящее или накалившее тело, а также электрический разряд, обладающие запасом энергии и температурой, достаточными для возникновения горения других веществ.

В процессе горения образуются различные химические соединения. Если протекает полное сгорание, то образуются вещества не способные к дальнейшему окислению. К таким веществам можно отнести CO_2 , H_2O и другие. При неполном сгорании образуются вещества, которые могут окисляться до образования продуктов полного сгорания. К таким веществам относятся CO , C и другие вещества.

Протекание процесса горения зависит от множества факторов. Некоторыми из них являются:

- состав горючей смеси;
- вид окислителя;
- физические и химические свойства горючего и окислителя;
- температура и давление протекания химических реакций взаимодействия горючего и окислителя;
- агрегатное состояние горючего и окислителя;
- геометрические размеры камеры сгорания, либо области, где происходит взаимодействие топлива и окислителя;
- размер частиц топлива (твердое топливо);
- способ смешения топлива и окислителя;
- механизм протекания процесса горения;
- наличие катализаторов;
- кинетические параметры процесса горения и другие факторы.

Процессы горения могут быть классифицированы по различным признакам. Некоторые из них:

1. в зависимости от агрегатного состояния горючего и окислителя процессы горения бывают:

а. гомогенные – взаимодействие горючего и окислителя в одинаковом агрегатном состоянии. Наиболее распространенный случай в виде горения газа и газовых смесей с газообразным окислителем: горение природного газа в воздушной среде;

б. гетерогенные – горение горючего и окислителя в разном агрегатном состоянии. В качестве примера можно привести горение твердого топлива в котельном агрегате;

с. горение конденсированных систем – взаимодействие твердых тел с жидкостями, жидкостей с жидкостями;

2. по скорости распространения процесса:

а. дефлаграционное горение – дозвуковое горение, при котором предварительно смешанное пламя распространяется через смесь топлива и окислителя, характеризующееся распространением пламени (до нескольких десятков метров в секунду);

б. взрывное горение – горение, характеризующееся скоростями протекания примерно до 1000 м/с;

с. детонационное горение – горение, характеризующееся скоростями протекания процесса в несколько тысяч метров в секунду. К данным процессам относят ударные волны;

3. по аэродинамическим условиям:

а. ламинарное горение – горение с гладким фронтом пламени (горение свечи в неподвижном воздухе);

б. турбулентное горение – горение с сильно искривленным фронтом пламени;

4. по лимитирующему (самому медленному) процессу взаимодействия горючего и окислителя можно выделить:

а. кинетическое горение – горение, для которого время взаимодействия горючего и окислителя определяется временем протекания химической реакции;

б. диффузионное горение – горение, для которого время взаимодействия горючего и окислителя зависит только от времени физического контакта (или другого физического процесса);

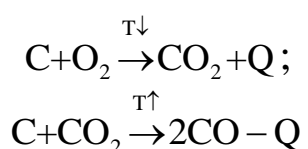
5. по температуре горения можно различать – теоретическую температуру, калориметрическую, адиабатическую, действительную.

Расчет и моделирование процессов горения зависят от многих параметров. Для понимания базовых основ расчета процесса

горения необходимо рассмотреть несколько важных теоретических положений.

Принцип Ле-Шателье. Данный принцип определяет направленность химических реакций в процессе реагирования топлива с окислителем. Сформулирован он следующим образом **«Если на систему, находящуюся в химическом равновесии, воздействовать извне, то в ней возникнут самопроизвольные процессы, стремящиеся ослабить это воздействие»** Следствия из данного принципа:

1. при повышении температуры реагирования равновесие химической реакции смещается в сторону протекания эндотермической реакции. При понижении температуры (системы топливо-окислитель) равновесие химической реакции смещается в сторону экзотермической реакции. В качестве примера представлены следующие реакции:



2. при повышении давления реагирования (газообразные вещества) равновесие смещается в сторону уменьшения общего числа молекул газообразных веществ. При уменьшении давления равновесие смещается в сторону увеличения числа молекул газообразных веществ;

3. при повышении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакций. При повышении концентрации одного из продуктов реакций равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Правило Вант-Гоффа. Данное правило определяет изменение скорости протекания химических реакций при изменении температуры реагирования топлива и окислителя. В узком интервале температур данное правило формулируется следующим образом: **скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 °С.** Математическая форма записи данного закона может быть представлена в следующем виде:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \in [2, 4], \quad (1.1)$$

где k_T – скорость химической реакции при температуре T .

Теплота сгорания. Закон Гесса. Различные химические реакции протекают с поглощением или с выделением тепла. В этом случае при постоянном давлении теплота химических реакций будет соответствовать изменению энтальпии.

$$Q_{x.p.} = \Delta H \quad (1.2)$$

В обобщённом виде уравнение химической реакции можно записать в следующем виде:



Согласно закону Гесса тепловой эффект химической реакции не зависит от пути, по которому идет химическая реакция. Закон Гесса формулируется следующим образом: **«Тепловой эффект ΔH химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое»**. Из закона Гесса выделяют следующие следствия:

– тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных реагентов:

$$\Delta H_{реакц} = \sum \Delta H_{прод} - \sum \Delta H_{исх} \quad (1.3)$$

– тепловой эффект реакции равен сумме теплоты сгорания исходных веществ минус сумма теплоты сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_{реакц} = \sum \Delta H_{сгор.исх} - \sum \Delta H_{сгор.прод} \quad (1.4)$$

Теплоты сгорания простых веществ, например, H_2 , O_2 равны 0.

Теплоты сгорания или образования различных веществ могут быть определены по справочным данным [1] при стандартных условиях:

$$- P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$- T = 293 \text{ К}.$$

Теплоемкость. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры системы реагирующих веществ. Согласно закону Кирхгофа температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен разности суммы теплоемкостей продуктов

реакции и суммы теплоемкостей исходных веществ. Изменение теплоемкости в ходе реакции определяется следующим образом:

$$\Delta C_p = \sum_i^N v_i C_{p,i.(npod)} - \sum_j^M v_j C_{p,j.(ucx)} \quad (1.5)$$

где v_i, v_j – стехиометрические коэффициенты i -го и j -го вещества в системе; $C_{p,i}, C_{p,j}$ – изобарная теплоемкость i -го и j -го вещества в системе.

Тепловой эффект при различной температуре может быть вычислен следующим образом:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.6)$$

При этом необходимо иметь в виду, что в интервале температур не должно быть фазового перехода. Обычно принимают ΔH_{T_1} при температуре 298 К.

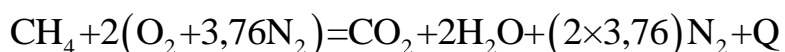
Задачи для решения.

Пример выполнения расчета. Составить уравнение реакции горения метана в кислороде и в воздухе.

Решение. Составим уравнение реакции горения метана в кислороде с учетом стехиометрических коэффициентов:



Горение метана в воздухе можно записать в следующем виде:



Задача № 1.1. Составить уравнения реакций полного сгорания веществ в кислороде.

Вариант	Вещество
1.	Метилен
2.	Этан
3.	Ацетилен
4.	Углерод
5.	Водород
6.	Пропан
7.	Глицерин
8.	Диэтиловый эфир
9.	Пропанол
10.	Ацетон
11.	Этиловый спирт
12.	Бензол
13.	Окись углерода
14.	Фенол
15.	Толуол

Задача № 1.2. Для веществ, представленных в задаче 1.1 определить тепловой эффект химической реакции горения по закону Гесса при нормальных условиях.

Задача № 1.3. Определить теоретическое количество воздуха, необходимое для сжигания веществ, представленных в задаче 1.1 при нормальных условиях. Вычислить количество воздуха при заданной температуре T и давлении P . Масса горючего вещества в кг соответствует варианту задания. Вычислить объем воздуха, если горение протекало с коэффициентом избытка воздуха α , указанном в таблице.

Вариант	T , °C	P , кПа (изб.)	α
1.	54	15	1,0
2.	78	19	1,1
3.	102	120	1,2
4.	-5	321	1,3
5.	18	569	1,2
6.	45	120	1,3
7.	65	70	1,4
8.	115	160	1,5
9.	123	101	1,1
10.	130	80	1,0
11.	70	87	1,0
12.	79	90	1,05
13.	60	55	1,15
14.	50	45	1,2
15.	58	100	1,3

2. РАСЧЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

При расчете процессов горения и взрыва можно определить множество разнообразных параметров. К ним относятся температуры горения, концентрационные пределы воспламенения, давление взрыва и множество других параметров. Рассмотрим более подробно расчетные методики для отдельных параметров.

Расчет воздуха, необходимого для горения газовых смесей.

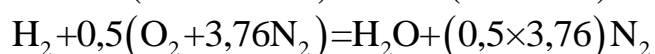
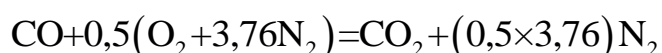
В данном расчете необходимо по уравнениям реакций горения индивидуальных газовых веществ определить теоретическое количество воздуха для каждого вещества и просуммировать их. Общая расчетная формула представлена в следующем виде:

$$V_v^{теор} = \frac{\alpha_1 \cdot \varphi_1 + \alpha_2 \cdot \varphi_2 + \alpha_3 \cdot \varphi_3 + \dots - \varphi(O_2)}{21} \cdot V_{г.см} \text{ (м}^3\text{)}, \quad (2.1)$$

где α – стехиометрический коэффициент при воздухе в уравнении реакции для каждого горючего компонента; φ – концентрация каждого горючего компонента в смеси в % об.; $\varphi(O_2)$ – содержание кислорода в горючем газе в % об.; $V_{г.см}$ – объем горючей смеси, м³.

Пример расчета. Определить количество воздуха необходимого для сгорания 10 м³ горючей смеси, состоящей из 50 % водорода и 50 % оксида углерода.

Решение. Составим уравнения реакций горения индивидуальных компонентов.



По формуле (2.1) вычисляем теоретический объем воздуха:

$$V_v^{теор} = \frac{\alpha_1 \cdot \varphi_1 + \alpha_2 \cdot \varphi_2}{21} \cdot V_{г.см} = \frac{0,5 \cdot 50 + 0,5 \cdot 50}{21} \cdot 10 = 23,81 \text{ м}^3$$

Расчет воздуха, необходимого для горения твердого топлива.

Общая расчетная формула для вычисления количества воздуха необходимого для горения твердого топлива представлена в следующем виде [2]:

$$V_v^{теор} = m \cdot 0,267 \cdot \left(\frac{\varphi(C)}{3} + \varphi(H) + \frac{\varphi(S)}{8} - \frac{\varphi(O)}{8} \right) \text{ (м}^3\text{)}, \quad (2.2)$$

где m – масса горючего вещества, кг; $\varphi(C)$, $\varphi(H)$, $\varphi(S)$, $\varphi(O)$ – процентное (масс.) содержание углерода, водорода, серы и кислорода в горючем веществе.

Пример расчета. Определить количество воздуха необходимого для сгорания 5 тонн угля следующего состава: углерод 75 %, водород 2 %; сера 0,5 %; кислород 5 %; азот 3 %, зола 14,5 %.

Решение. Воспользуемся формулой (2.2) для расчета количества воздуха:

$$V_{\text{в}}^{\text{теор}} = m \cdot 0,267 \cdot \left(\frac{\varphi(C)}{3} + \varphi(H) + \frac{\varphi(S)}{8} - \frac{\varphi(O)}{8} \right) = \quad (\text{м}^3) \\ = 5000 \cdot 0,267 \cdot \left(\frac{75}{3} + 2 + \frac{0,5}{8} - \frac{5}{8} \right) = 35244$$

Перевод теплоты сгорания из кДж/моль в кДж/кг.

Пример расчета. Теплота сгорания этилового спирта при нормальных условиях (хим.) составляет «-1366,9 кДж/моль». Выразить данную величину в кДж/кг.

Решение. Брутто формула этилового спирта – C_2H_6O . Тогда молекулярная масса этилового спирта составляет:

$$M(C_2H_6O) = 12 \cdot 2 + 6 \cdot 1 + 16 = 46 \text{ г/моль}$$

Составим пропорцию и определим требуемое значение:

$$\begin{array}{lcl} M(C_2H_6O) = 46 \text{ г/моль} & - & 1366,9 \text{ кДж/моль} \\ 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г} & - & Q, \text{ кДж/кг} \\ Q = \frac{1000 \cdot 1366,91}{46} & = & 29715,4 \text{ кДж/кг} \end{array}$$

Расчет теплоты сгорания по формуле Менделеева.

Низшая теплота сгорания (кДж/кг) веществ может быть рассчитана по формуле Менделеева [2]:

$$Q_{\text{н}} = 339,4 \cdot \varphi(C) + 1257 \cdot \varphi(H) - 108,9 \cdot [\varphi(O) + \varphi(N) - \varphi(S)] - \\ - 25,1 \cdot [9 \cdot \varphi(H) + \varphi(W)] \quad (2.3)$$

где $\varphi(C)$, $\varphi(H)$, $\varphi(S)$, $\varphi(O)$, $\varphi(N)$ – массовые доли элементов в веществе в %; $\varphi(W)$ – содержание влаги в веществе, %.

По формуле Менделеева можно вычислить низшую теплоту сгорания сложного вещества.

Зная низшую теплоту сгорания вещества можно определить высшую теплоту сгорания [2]:

$$Q_6 = Q_n + 25,1 \cdot [9 \cdot \varphi(H) + \varphi(W)] \quad (2.4)$$

Пример расчета. Вычислить теплоту сгорания цистеина – $C_3H_7NO_2S$.

Решение. Определим молярную массу цистеина – 121 г/моль. Тогда массовые доли компонентов в данном веществе:

$$\varphi(C) = \frac{12 \cdot 3}{121} \cdot 100\% = 29,75\%$$

$$\varphi(H) = \frac{1 \cdot 7}{121} \cdot 100\% = 5,78\%$$

$$\varphi(N) = \frac{14 \cdot 1}{121} \cdot 100\% = 11,57\%$$

$$\varphi(O) = \frac{16 \cdot 2}{121} \cdot 100\% = 26,45\%$$

$$\varphi(S) = \frac{32 \cdot 1}{121} \cdot 100\% = 26,45\%$$

Воспользуемся формулой Менделеева (2.3) и определим низшую теплоту сгорания, которая составит 14796,9 кДж/кг.

Расчет температуры горения. В главе № 1 было отмечено наличие четырех характерных температур горения. Уточним определение данных температур.

Теоретическая температура горения – это температура, при которой выделившаяся теплота горения смеси стехиометрического состава расходуется на нагрев и диссоциацию продуктов горения.

Калориметрическая температура горения – это температура, которая достигается при горении стехиометрической горючей смеси с начальной температурой 273 К и при отсутствии потерь в окружающую среду.

Адиабатическая температура горения – это температура полного сгорания смесей любого состава (коэффициент избытка воздуха $\alpha > 1$) при отсутствии потерь в окружающую среду.

Действительная температура горения – это температура горения, достигаемая в условиях реального процесса горения.

При практическом расчете температуры горения исходят из теплового баланса при выделении тепла в химической реакции горения и теплосодержанием продуктов горения:

$$Q_{x.p.} = V_{n2}^{np} \cdot c_p \cdot (T_z - T_{окр}) \quad (2.5)$$

где $Q_{x.p.}$ – тепло, выделяемое в реакции горения (тепловой эффект реакции), Дж; V_{ng}^{np} – объем продуктов полного сгорания с учетом избытка воздуха, м³; c_p – объемная теплоемкость продуктов сгорания, Дж/(м³·К); T_2 – температура горения (искомая величина), К; $T_{окр}$ – температура окружающей среды, К.

Алгоритм расчета температуры горения.

1. Рассчитываем отдельно объем каждого продукта горения и суммарный объем продуктов горения по стехиометрическим уравнениям химических реакций;

2. Рассчитываем низшую теплоту сгорания горючего вещества Q_n . Можно воспользоваться формулой Менделеева, либо законом Гесса;

3. Если есть теплотери, то учитываем их в общем количестве выделяемой энергии;

4. Определяем среднее теплосодержание продуктов горения:

$$Q_{cp} = \frac{Q_n}{V_{ng}^{np}} \quad (2.6)$$

5. По значению Q_{cp} по справочным данным [3] ориентируясь на азот приближенно определяем температуру горения T_1 ;

6. Для выбранной температуры горения T_1 принимаем теплосодержание продуктов Q_1 горения, включая возможный избыток воздуха, с учетом их объемного содержания (п.1 расчета);

7. Сравниваем Q_1 с низшей теплотой сгорания по п.2 или п.3.

Если $Q_1 < Q_n$, то принимаем $T_2 = T_1 + 100$ °С.

Если $Q_1 > Q_n$, то принимаем $T_2 = T_1 - 100$ °С.

8. Выполняем расчет теплосодержания продуктов (п.6) при температуре T_2 .

9. Повторяем п.7 и п.6 такое количество раз, чтобы выполнялось неравенство

$$Q_1^i < Q_n < Q_1^{i+1}, \quad (2.7)$$

где Q_1^i и Q_1^{i+1} – предыдущий и последующий шаг расчета.

10. С помощью интерполяции определяем температуру горения вещества. Если потери тепла не учитывались, то по алгоритму определяется адиабатическая температура горения, а если потери тепла учитывались – действительную температуру горения.

Задача № 2.1. Рассчитать количество воздуха, необходимого для горения газовой смеси объемом $V_{г.см.}$, избыток воздуха α , следующего состава:

Вариант	Состав газовой смеси	$V_{г.см.}, \text{м}^3$	α
1.	Метан – 75 %, этан – 13 %, углекислый газ – 10 %, водород – 2 %	9749	1,1
2.	Угарный газ – 35 %, водород – 40 %, углекислый газ – 15 %, метан – 1 %, ацетилен – 9%	2789	1,2
3.	Водород – 5 %, этан – 30 %, пропан – 30 %, бутан 30 %, азот – 5 %	13637	1,15
4.	Метан – 90 %, углекислый газ – 8 %, этан – 1 %, бутан – 1 %	7614	1,05
5.	Водород – 45 %, оксид углерода – 45 %, ацетилен – 10 %	6204	1,2
6.	Оксид углерода – 8 %, водород 22 %, метан – 30 %, сероводород – 5 %, азот – 35 %	6555	1,1
7.	Водород – 50 %, азот – 50 %	14736	1,2
8.	Метан – 30 %, азот – 45 %, водород – 10 % углекислый газ – 15 %	6377	1,25
9.	Сероводород – 5 %, азот – 55 %, углекислый газ – 10 %, угарный газ – 30 %	13567	1,15
10.	Азот – 15 %, угарный газ – 15 %, водород 15 %, метан – 40 %, этан – 5 %	8089	1,3

Задача № 2.2. Рассчитать количество воздуха, необходимого для горения M тонн твердого топлива следующего состава:

Вариант	Техническая характеристика топлива							M , тонн	α
	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	W, %	A, %		
1.	45	2,5	2	0,2	17,3	15	18	21	1,4
2.	46	3	2,3	0,3	17,4	18	13	15	1,2
3.	70	3,8	2,5	0,4	11,3	10	2	79	1,3
4.	60	4,2	2,3	0,25	5,25	23	5	32	1,25
5.	55	2,2	2,4	0,24	12,16	20	8	82	1,15
6.	57	3,9	2,5	0,26	11,34	11	14	16	1,35
7.	45	4	3	0,48	17,52	18	12	15	1,45
8.	75	4,3	3,7	0,5	2,5	14	0	32	1,4
9.	77	5	4	0,56	5,44	8	0	31	1,2
10.	60	5,3	4,5	0,18	9,02	9	12	87	1,1

Задача № 2.3. Рассчитать низшую теплоту сгорания твердого топлива, с составом из задачи 2.2 по формуле Менделеева.

Задача № 2.4. Рассчитать температуру горения твердого топлива с помощью метода последовательных приближений с составом из задачи 2.2.

3. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Основные законы

Кинетика процесса горения тесно связана с протеканием химических реакций. Для реагирующих систем топливо-окислитель принципиально важно установить параметры реагирования, связанные с протеканием химических реакций. В исследовании процессов горения и взрыва к таким параметрам можно отнести:

- вид химических реакций;
- наличие фазовых переходов;
- время реагирования;
- время полупревращения;
- порядок реакций;
- скорость протекания химических реакций и другие параметры.

Обобщенно можно сказать, что химическая термодинамика позволяет определить принципиальную возможность протекания химической реакции и установление равновесия системы. Химическая кинетика позволяет установить время протекания реакций и скорость достижения равновесного состояния системы.

Для понимания механизмов кинетики реагирования систем при горении топливо-окислитель имеется достаточное количество литературы, например, [4]. Рассмотрим некоторые базовые понятия и законы, позволяющие ознакомиться с основными расчетными принципами.

Закон действующих масс.

Реагирование топлива и окислителя всегда пропорционально пространству, которое они занимают. Поэтому с точки зрения размерности реагирование по объему пространства соответствует скорости реакции моль/(м³·с). Если имеется граница раздела фаз, то есть гетерогенное реагирование, то размерность скорости соответствует моль/(м²·с).

Для уравнения реакции вида



скорость реагирования подчиняется *закону действующих масс*: в однородной среде при постоянной температуре скорость реак-

ции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в соответствующие степени:

$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (3.1)$$

где C_A^a , C_B^b – текущие концентрации реагирующих веществ, моль/м³; k – константа скорости химической реакции, зависящая от химической природы реагирующих веществ и от температуры.

Так как реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, то в равновесном состоянии системы можно определить константу равновесия через концентрации:

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_C^c \cdot C_D^d} \quad (3.2)$$

Для газовых смесей аналогично можно рассчитать константу равновесия через парциальные давления соответствующих газов в смеси:

$$K_p = \frac{P_A^a \cdot P_B^b}{P_C^c \cdot P_D^d} \quad (3.3)$$

Для индивидуального компонента (i -го компонента смеси) в газовой смеси справедливо соотношение:

$$P_i = \frac{n_i}{V} \cdot R \cdot T = C_i \cdot R \cdot T, \quad (3.4)$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента смеси, Па; n_i – число молей i -го компонента смеси в объеме V ; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура реагирования, К.

Закон Аррениуса. В главе № 1 было приведено правило Вант-Гоффа. Данное правило было уточнено в связи с необходимостью более точного прогнозирования скорости протекания реакций. Такое уточнение выполнил С. Аррениус. Он установил, что начало протекания химических реакций осуществляется не всеми молекулами, а только наиболее активными, обладающими некоторым запасом энергии. Согласно закону Аррениуса константа скорости химической реакции представляет собой частоту или число активных столкновений в 1 с в объеме 1 см³ при концентрации в 1 моль на 1 см³. Математическая форма записи данного закона выражается в следующем уравнении:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (3.5)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, выражающий число всех возможных столкновений молекул в 1 с в объеме 1 см³; E – энергия активации, представляющая собой энергию, необходимую для разрушения внутримолекулярных связей реагирующих веществ, Дж/моль.

Энергия активации для горючих газов составляет около 80-120 Дж/моль. При этом существует значительная зависимость ее от температуры. Энергия активации представляет собой главный фактор, определяющий скорость реакции: чем меньше энергия активации, тем быстрее протекает реакция.

Порядок реакции. Химические реакции, в зависимости от количества атомов и молекул исходного вещества, участвующего в реакции, подразделяются на:

- мономолекулярные реакции – $A \rightarrow C + D + \dots$;
- бимолекулярные реакции – $A + B \rightarrow C + D + \dots$;
- тримолекулярные реакции – $A + B + E \rightarrow C + \dots$.

В большинстве случаев наблюдается протекание мономолекулярных и бимолекулярных реакций.

Ранее было показано уравнение для определения скорости реакции в соответствии с законом действующих масс (3.1). Показатели степени a , b называются порядками реакции по соответствующему веществу. Если просуммировать все показатели степени, то можно установить общий порядок реакции:

$$n = a + b \quad (3.6)$$

Так как стехиометрические коэффициенты при веществах входящих в уравнение химической реакции могут принимать различные значения (см. гл. 2), то общий порядок реакции может быть 0, 1, 2 и т.д., дробным и отрицательным. Если порядок реакции дробный, то это указывает на сложный механизм протекания реакции. Порядок реакции позволяет наилучшим образом описать экспериментальную зависимость скорости реакции от концентрации. Однако не всегда существует связь между стехиометрией реакции и ее порядком.

Задачи для решения.

Порядок реакции. Оцените общий порядок реакции горения метана в кислороде.

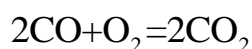
Решение. Составим уравнение реакции горения:



Стехиометрические коэффициенты у метана и кислорода соответственно равны 1 и 2. Тогда общий порядок реакции составляет их сумму и равен 3.

Скорости реакции. Во сколько раз возрастет скорость реакции взаимодействия СО с кислородом, если концентрации исходных веществ увеличить в 4 раза?

Решение. Уравнение реагирования СО с O_2 представлено следующим видом:



По закону действующих масс скорость данной реакции может быть выражена следующим образом:

$$W = k \cdot C_{\text{CO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}^1$$

При увеличении концентрации исходных веществ в 4 раза скорость реакции составит:

$$W = k \cdot C_{\text{CO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}^1 = k(4 \cdot C_{\text{CO}})^2 \cdot (4 \cdot C_{\text{O}_2})^1 = 64 \cdot k \cdot C_{\text{CO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}^1$$

Следовательно, скорость реакции возрастет в 64 раза.

Равновесие в реакции. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если известно, что константа равновесия при определенной температуре составляет 1, и до реакции в смеси было по 1 молю СО и водяного пара.

Решение. Если в момент равновесия прореагировало x молей СО, следовательно, в эквивалентном количестве (стехиометрические коэффициенты по 1) прореагировало водяного пара. Также, исходя из стехиометрических соотношений, к моменту равновесия прореагировало x молей CO_2 и x молей H_2 . Тогда для константы равновесия можно записать следующее выражение:

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_{\text{CO}}^1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^1}{C_{\text{CO}_2}^1 \cdot C_{\text{H}_2}^1} = \frac{(1-x) \cdot (1-x)}{x \cdot x} = \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

Если константа скорости реакции равна 1, тогда:

$$1 = \frac{(1-x)^2}{x^2},$$

откуда $x = 0,5$. Следовательно, к моменту равновесия концентрация всех компонентов будет составлять 0,5 моль.

Задача № 3.1. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если известно, что при определенной температуре константа равновесия составила K_p , а начальный состав газов по объему равен r_i :

№ вариан- та	K_p	r_i				
		CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	N ₂
1.	1,6	8	9	4	15	64
2.	1,3	8	8	6	24	54
3.	1,5	22	7	2	35	34
4.	1,4	22	2	4	50	22
5.	1,2	14	5	5	3	73
6.	1,7	8	4	4	4	80
7.	1,23	7	7	5	19	62
8.	1,25	7	8	5	48	32
9.	1,45	19	10	5	44	22
10.	1,55	34	6	5	2	53

Задача № 3.2. Пользуясь литературными данными [5], вычислить константу равновесия реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ для температуры T , К.

Указание к выполнению.

Расчет константы равновесия можно выполнить по уравнению

$$K_p = \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T} \right),$$

где ΔS – изменение энтропии реакции ($\Delta S = S_{\text{CO}_2} - S_{\text{O}_2} - S_{\text{C}}$), кал/(моль·К) (Дж/(моль·К)); ΔH – изменение энтальпии реакции ($\Delta H = H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C}}$), кал/моль (Дж/моль).

Молярная теплоемкость кислорода, углекислого газа и углерода может быть вычислена соответственно:

$$c_{p\text{O}_2} = 6,28 + 2,79 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,13 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$c_{p\text{CO}_2} = 5,87 + 1,09 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3,35 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$c_{p\text{C}} = 2 \text{ ккал/}(\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

Если необходимо определить теплоту образования соединения и энтропию для жидкой или газообразной фазы (при стандартном давлении для данного соединения преобладающей фазой является твердая, поэтому в таблицах величины приводятся для твердой фазы), необходимо в расчетах использовать следующие соотношения:

$$\Delta H = \Delta H_{T_{cm}} + \int_{T_{cm}}^{T_{пл}} c_{p.тв} dT + \Delta h_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_{p.жс} dT + \Delta h_{исп} + \int_{T_{кип}}^T c_{p.г} dT,$$

$$S = S_{T_{cm}} + \int_{T_{cm}}^{T_{пл}} \frac{c_{p.тв} dT}{T} + \frac{\Delta h_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{c_{p.жс} dT}{T} + \frac{\Delta h_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{c_{p.г} dT}{T},$$

где T_{cm} – стандартная температура, К; $\Delta H_{T_{cm}}$, $S_{T_{cm}}$ – теплота образования и энтропия при стандартных температуре и давлении; $T_{пл}$, $T_{кип}$ – температуры плавления и кипения при стандартном давлении; $\Delta h_{пл}$, $\Delta h_{исп}$ – теплоты фазовых переходов; c_p – молярные теплоемкости при стандартном давлении (с учетом зависимости от температуры) для твердой, жидкой и газообразной фаз; T – стандартная температура – 298 К.

№ вариан- та	T , К
1.	2000
2.	1900
3.	1800
4.	1700
5.	1600
6.	1500
7.	1400
8.	1300
9.	1200
10.	1100

Задача № 3.3. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет A % от нормального. Каков возраст дерева?

Указание. Радиоактивный распад является реакцией первого порядка, для которой константа скорости соответствует [6]:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c} \right),$$

где c и c_0 – конечная и начальная концентрации; t – период полураспада.

№ вариан- та	A, %
1.	15
2.	23
3.	26
4.	31
5.	35
6.	36
7.	44
8.	54
9.	59
10.	68

Задача № 3.4. Для реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$ при T_1 скорость реакции составляет v_1 при начальных концентрациях c_A^0 и c_B^0 . При температуре T_2 и тех же начальных концентрациях скорость реакции составляет v_2 . Необходимо определить энергию активации, предэкспоненциальный множитель, а также время, за которое при температуре T_3 прореагирует x % вещества A.

Указание. Энергию активации можно определить по уравнению

$$E = \left(\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right) \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Время реагирования можно определить по уравнению

$$t = \frac{1}{k(c_A^0 - c_B^0)} \cdot \ln \frac{c_B^0 \cdot (c_A^0 - x)}{c_A^0 \cdot (c_B^0 - x)}$$

№ вариан- та	x, %
1.	15
2.	23
3.	26
4.	31
5.	35
6.	36
7.	44
8.	54
9.	59
10.	68

4. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАМЕН И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Пламя характеризуется высоким тепловыделением и свечением. Из-за теплопритока от протекающих химических реакций происходит саморазогрев реагирующих веществ. Узкая зона, в которой происходит интенсивный подогрев сгорающего газа и протекает химическая реакция, называется фронтом пламени (рисунок 1).

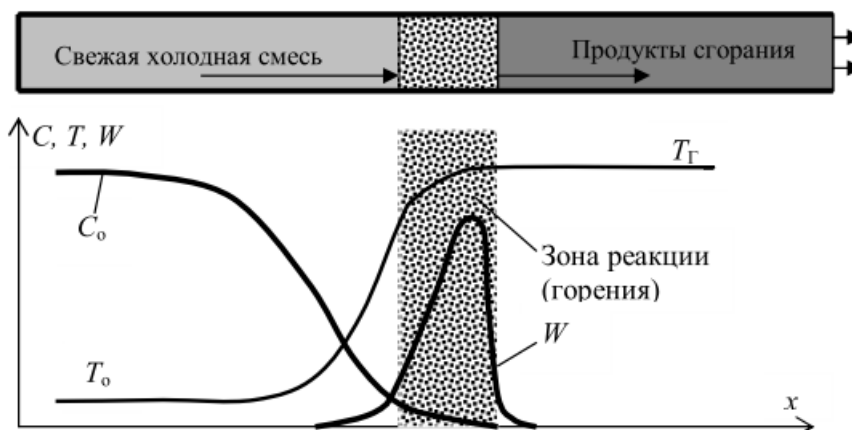


Рисунок 4.1 Характер горения газозоудушной смеси в трулке: C – концентрация горючего газа в смеси; T – изменение температуры; W – скорость горения

Классификация пламен по скорости распространения фронта была представлена в главе 1. Нормальную скорость горения можно рассчитать по следующей формуле [7]:

$$W = w \cdot \frac{\pi R^2}{S}, \quad (4.1)$$

где w – линейная скорость горения в трулке, м/с; R – внутренний радиус трубки, м; S – площадь поверхности искривленного фронта пламени, м².

Для устойчивого горения в горелках необходимо знать максимальную нормальную скорость распространения пламени. Она может быть рассчитана по уравнению [7]:

$$W_{\max} = \frac{\varphi_1 \cdot W_{1\max} + \varphi_2 \cdot W_{2\max} + \dots \varphi_n \cdot W_{n\max}}{\varphi_1 + \varphi_2 + \dots \varphi_n}, \quad (4.2)$$

где φ – содержание отдельных компонентов в газовой смеси, % об.; W_{\max} – нормальные максимальные скорости распространения пламени (справочные данные).

Исследование пламен и процесса горения зачастую исследуется в горелке Бунзена – рисунок 4.2. Структура пламени в такой

горелке имеет внутренний и внешний конусы. Внутренний конус связан с распространением фронта пламени. Область пламени, следующая за фронтом пламени, называется внешним конусом. Зона максимальных температур расположена на 5-10 мм выше светящегося внутреннего конуса.

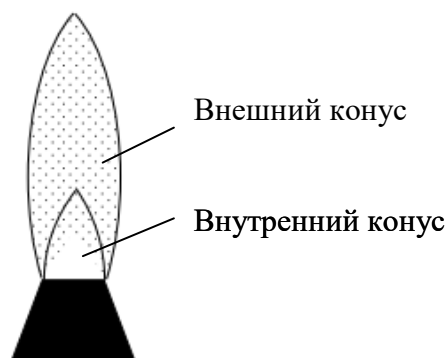


Рисунок 4.2 Пример горения ламинарного пламени в горелке Бунзена

Когда процессы горения и смешения протекают одновременно, то возникает диффузионное пламя. Главное отличие диффузионного горения от горения заранее перемешанных горючих смесей состоит в том, что скорость химического превращения при диффузионном горении лимитируется процессом смешения окислителя и горючего, даже если скорость химической реакции очень велика, интенсивность горения ограничена условиями смешения. Важным следствием этого является тот факт, что во фронте пламени горючее и окислитель находятся в стехиометрическом соотношении.

Каждое пламя занимает в пространстве определенный объем, внешние границы которого могут быть четко или нечетко ограничены. При горении газов форма и размеры образующегося пламени зависят от характера исходной смеси, формы горелки и стабилизирующих устройств. Влияние состава горючего на форму пламени определяется его влиянием на скорость горения. Высота пламени является одной из основных характеристик размера пламени. Это особенно важно при рассмотрении процессов горения и тушения газовых фонтанов, горения нефтепродуктов в открытых резервуарах.

Расчет процессов горения и появления пламен связан с некоторыми важными параметрами. Рассмотрим некоторые из них.

Концентрационные пределы воспламенения. Выделяют нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) и верхний концентрационный предел воспламенения (ВКПВ).

Нижний (верхний) концентрационный предел распространения пламени – минимальная (максимальная) концентрация горючего в окислителе, способная воспламениться от высокоэнергетического источника с последующим распространением горения на всю смесь.

Установлено, что 1 м³ различных газоздушных смесей на НКПВ выделяет при горении постоянное среднее количество тепла – 1830 кДж, называемое предельной теплотой горения. Тогда НКПВ можно рассчитать [8]:

$$\varphi_n = \frac{Q_{pr} \cdot 100}{Q_n}, \quad (4.3)$$

где Q_{pr} – теплота горения газоздушной смеси 1830 кДж/м³; Q_n – низшая теплота сгорания, кДж/м³.

Пределы воспламенения могут быть определены также по формуле [2]

$$\varphi_{n(v)} = \frac{100}{an + b}, \quad (4.4)$$

где n – стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции; a и b – эмпирические константы, значения которых приведены в таблице:

Концентрационные пределы воспламенения	Значения коэффициентов	
	a	B
Нижний	8,684	4,679
Верхний		
$n \leq 7,5$	1,550	0,560
$n > 7,5$	0,768	6,554

Концентрационные пределы воспламенения паров разнообразных веществ могут быть рассчитаны [8]

$$\varphi_{n(v)} = \frac{p_{n(v)} \cdot 100}{p_0}, \quad (4.5)$$

где $p_{n(v)}$ – давление насыщенного пара вещества при температуре, соответствующей нижнему (верхнему) пределу воспламенения, Па; p_0 – давление окружающей среды, Па.

Давление насыщенного пара можно определить по уравнению Антуана [8]

$$\lg p = A - \frac{B}{C + t}, \quad (4.6)$$

где A , B , C – справочные константы; t – температура (температурные пределы), °C

Для смеси газов НКПВ и ВКПВ определяется [8]

$$\varphi_{n(v)}^{см} = \frac{1}{\sum \frac{\mu_i}{\varphi_{n(v)_i}}}, \quad (4.7)$$

где μ_i – мольная доля i -го вещества в смеси.

Расчет стандартной температуры самовоспламенения [9]. Температура самовоспламенения – минимальная температура газо- (паро-) воздушной смеси, при которой происходит ее воспламенение без влияния высокоэнергетического источника зажигания.

Расчет выполняется в следующей последовательности. Рассчитывают количество углеродных цепей

$$m_z = \frac{M_f (M_f - 1)}{2}, \quad (4.8)$$

где M_f – количество функциональных групп в молекуле горючего вещества -CH₃-, -ОН, фенил.

Определяют длину каждой цепи (количество атомов углерода) и среднюю длину цепи [9]:

$$l_{sr} = \frac{\sum m_i C_i}{m_z}, \quad (4.9)$$

где C_i – количество атомов углерода в i -й цепи.

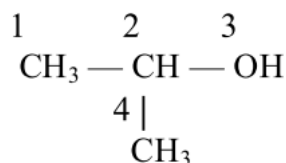
При определении C_i надо иметь в виду, что группа -ОН удлиняет цепь, а фенильная группа уменьшает ее на один атом углерода.

Рассчитываем температуру самовоспламенения по формулам

$$t_s = 300 + 116 \cdot \sqrt{5 - l_{sr}} \quad \text{при } l_{sr} \leq 5 \quad (4.10)$$

$$t_s = 300 + 38 \cdot \sqrt{l_{sr} - 5} \text{ при } l_{sr} > 5 \quad (4.11)$$

Пример. Рассчитать температуру самовоспламенения изопропилового спирта.



$M_f = 3$, так как в молекуле содержится две группы $-\text{CH}_3$ - и одна группа $-\text{OH}$. Тогда

$$m_z = \frac{M_f(M_f - 1)}{2} = \frac{3(3-1)}{2} = 3$$

Определяем длину каждой цепи (всего их 3):

m_i	1-2-3	3-2-4	1-2-4
C_i	2+1	2+1	3

В цепях 1-2-3 и 3-2-4 содержится по два атома углерода и одна группа $-\text{OH}$, которая удлиняет цепь на один атом углерода. Тогда

$$l_{sr} = \frac{\sum m_i C_i}{m_z} = \frac{3 \cdot 3}{3} = 3$$

Рассчитываем температуру самовоспламенения по формуле

$$t_s = 300 + 116 \cdot \sqrt{5 - l_{sr}} = 300 + 116 \cdot \sqrt{5 - 3} = 464 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ или } 737 \text{ K}$$

Расчет температуры вспышки. Достаточно точно расчет температуры вспышки можно осуществить по формуле В.И. Блинова [9]

$$T_{vs} = \frac{A}{P_{np} \cdot D_0 \cdot \beta}, \quad (4.12)$$

где P_{np} – парциальное давление насыщенного пара горючего вещества при температуре вспышки, кПа; D_0 – коэффициент диффузии паров горючего в воздухе, $\text{см}^2/\text{с}$; β – стехиометрический коэффициент кислорода в реакции горения; A – константа, равная $280 \cdot \text{кПа}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{K})$.

Коэффициент диффузии можно определить по справочным данным, либо рассчитать [8]:

$$D_0 = \frac{10^{-4}}{\sqrt{\sum \Delta M_i m_i}}, \quad (4.13)$$

где m_i – количество i -го элемента в молекуле горючего вещества;
 ΔM_i – атомные (элементные) составляющие, которые можно принять

Название элемента	ΔM_i
Углерод (C)	25 – 50
Водород (H)	1
Кислород (O)	17
Азот (N)	16
Сера (S)	48
Хлор (Cl)	37
Бром (Br)	79
Йод (J)	104
Фтор (F)	16

Значение ΔM_i зависит от числа атомов углерода и их положения в молекуле горючего:

1) $\Delta M = 25$ - для атомов углерода, входящих в ароматический цикл;

2) $\Delta M = 25 + 3C$ - для атомов углерода в открытой цепи, если их количество меньше или равно восьми ($C \leq 8$);

3) $\Delta M = 50$ - для атомов углерода в открытой цепи при $C > 8$;

4) $\Delta M = 25 + 2C$ - для атомов углерода, входящих в неароматический цикл при $C < 8$;

5) $\Delta M = 42$ - для атомов углерода, входящих в неароматический цикл, если $C > 8$

При температуре, отличающейся от нормальной, коэффициент диффузии может быть рассчитан:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{273} \right)^n, \quad (4.14)$$

где n – показатель, определяемый по справочным данным [10] ($n = 1,5-2$).

Задача № 4.1. Рассчитать температуру самовоспламенения вещества.

№ варианта	Вещество
1.	Этилен
2.	Бутан
3.	Водород
4.	Метан
5.	Пропан
6.	Этан
7.	Гексан
8.	Пропилен
9.	Ацетилен
10.	Пропилен

Задача № 4.2. Рассчитать температуру вспышки вещества по формуле Блинова.

№ варианта	Вещество
1.	Уксусный альдегид
2.	Пропилбензол
3.	Этиловый спирт
4.	Октан
5.	Бутилбензол
6.	Толуол
7.	Этилбензол
8.	Пропилен
9.	Диэтиловый эфир
10.	Амиловый спирт

Задача № 4.3. Определить концентрационные пределы воспламенения вещества в воздухе.

№ варианта	Вещество
1.	Этилен
2.	Бутан
3.	Водород
4.	Метан
5.	Пропан
6.	Этан
7.	Окись углерода
8.	Пропилен
9.	Ацетилен
10.	Пропилен

5. ГАЗИФИКАЦИЯ И ГОРЕНИЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Способы и характеристика процесса газификации

В общем виде газификация представляет собой конверсию органической части углеродсодержащего вещества в газообразные продукты. Такие процессы обычно проводят в газогенераторах, а получаемый газ называется генераторным газом. В качестве газифицирующего вещества обычно применяют воздух, водяной пар, кислород, CO_2 и их смеси в различных соотношениях. Газифицируемым материалом могут быть самые различные вещества. Наиболее перспективными материалами для переработки можно считать низкосортные угли и отходы углеобогащения, горючие сланцы, биомассу (древесину), «тяжелые» нефтяные остатки, битуминозные и нефтенасыщенные пески. В результате взаимодействия газифицирующего агента и газифицируемого вещества образуется газ, в основном состоящий из водорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, азота, кислорода и других веществ в зависимости от условий проведения процесса.

Полученный газ можно использовать по двум направлениям: сжигание в энергетических установках для получения тепла и энергии; конверсия полученного газа в химические продукты. Первое направление может частично стать альтернативой традиционному сжиганию природного газа. Получаемый газ отличается средней теплотой сгорания ($6,7\text{--}18,8 \text{ МДж/м}^3$) и может быть использован локально в качестве экологичного топлива. Второе направление подразумевает использование полученного газа в качестве исходного вещества для синтеза различных органических веществ. Наиболее перспективным направлением такой переработки может быть получение метанола, синтетических жидких топлив (процесс Фишера-Тропша), высших спиртов, полиметиленов и других веществ.

Существующие технологии газификации можно классифицировать по различным показателям: давлению и температуре в газогенераторе, условиям гидродинамического состояния исходного материала, теплоте сгорания получаемого газа и другим. Однако среди всех возможных классификаций стоит рассмотреть такие, параметры процесса в которых в наибольшей степени влияют на качественный состав и количественный выход получаемого

го газа, в частности на содержание компонентов: H_2 и CO . К таким параметрам стоит отнести:

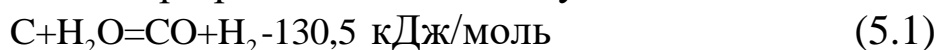
– температурный режим в газогенераторе и способы его поддержания;

– характер движения газифицируемого топлива;

– вид газифицирующего агента;

– давление в газогенераторе.

В целом газификация может быть охарактеризована как совокупность гетерогенных и гомогенных реакций. Основными реакциями газификации при различных видах дутья можно считать:



В автотермических процессах тепло получают путем сжигания части получаемого синтез-газа или при сжигании части углерода исходного вещества, при этом до 40 % топлива затрачивается для поддержания термических условий в газогенераторе.

В аллотермических процессах, необходимое тепло для поддержания процесса газификации подводится либо через стенку газогенератора, либо непосредственно в зону газификации теплоносителем, который в основном образован инертным материалом – кварцевым песком, металлическими шарами и другими веществами.

Как в автотермических, так и в аллотермических процессах принято различать несколько видов гидродинамического состояния исходного материала в газогенераторах. К основным видам относят: газификацию в плотном слое, в кипящем (взвешенном) слое, в потоке в расплаве (рисунок 5.1).

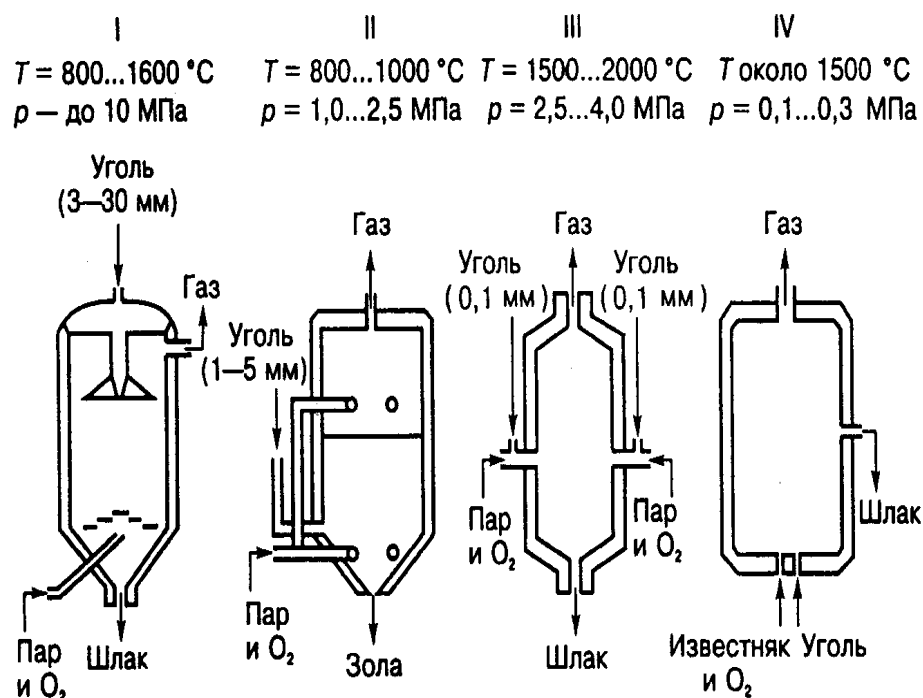


Рисунок 5.1 Основные типы газификаторов:

I – в плотном слое; II – в кипящем слое; III – в потоке; IV – в расплаве

По виду исходного дутья различают несколько типов «идеальных» генераторных газов: воздушный, водяной, полуводяной (водо-воздушный), оксिवодяной. Полуводяной и оксिवодяной реализуются при паровоздушном и парокислородном дутье, соответственно. Состав таких «идеальных» генераторных газов, а также их выход из одного килограмма исходного топлива представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Состав «идеальных генераторных газов»

Газ	Состав газа, % (об.)			Выход газа, м ³ /кг	Теплота сгорания газа, МДж/м ³
	CO	H ₂	N ₂		
Воздушный	34,7	-	65,3	5,39	4,4
Водяной	50	50	-	17,7	11,77
Полуводяной	40,3	18,2	41,5	4,63	7,08
Оксिवодяной	68,9	31,1	-	2,71	12,15

Такое разнообразие в составе обусловлено различными требованиями, предъявляемыми к применению получаемого газа. Основные направления применения генерируемого газа и их характеристика представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 Применение генераторного газа

Процесс	Продукт	Состав исходного газа, % (об.)	Расход на 1 т конечного продукта, м ³	Затраты твердого топлива на 1 т продукта, т у.т.
Синтез NH ₃	Аммиак	75 H ₂ и 25 N ₂	2050 H ₂ + 685 N ₂	1,40
Синтез CH ₃ OH	Метанол	67 H ₂ и 33 CO	1650 H ₂ + 825 CO	1,50
Оксосинтез	Альдегиды и спирты	50 H ₂ и 50 CO	600 H ₂ + 600 CO	0,88
Синтез по методу Фишера-Тропша	Жидкие углеводороды	67 H ₂ и 33 CO или 33 H ₂ и 67 CO	2000 H ₂ + 4000 CO или 4000 H ₂ + 2000 CO	3,85
Прямое восстановление железа	Железная губка (92 %Fe)	33 H ₂ и 67 CO	225 H ₂ + 450 CO	0,45

Горение твердого топлива.

Процесс горения твердого топлива отличается от процесса газификации использованием кислорода (воздуха) с избытком, относительно стехиометрического состава. Такой избыток окислителя выражается в коэффициенте избытка воздуха:

$$\alpha = \frac{V_d}{V_{теор}}, \quad (5.8)$$

где $V_{теор}$ – теоретический объём окислителя, определяемый по стехиометрическому уравнению, м³; V_d – действительный объём окислителя, подаваемый в зону горения, м³.

Оценку величины коэффициента избытка воздуха можно определить по измеренному содержанию кислорода в дымовых газах по следующему уравнению (кислородная формула):

$$\alpha = \frac{21}{21 - O_2}, \quad (5.9)$$

где O_2 – содержание кислорода в пробе дымового газа, % об.

В процессе расчета процессов горения твердого топлива рассматривается широкий круг вопросов. Например, время полного сгорания топлива, количество образующихся газообразных веществ, величина тепловыделения, скорость выгорания горючих веществ, аэродинамика движения частиц (для котельных агрегатов) и другие. Для решения многих задач целесообразно использовать численные методы расчета с применением вычислительной техники. Приближенные оценки отдельных составляющих процесса горения твердого топлива можно выполнить по известным методикам. Рассмотрим некоторые из них.

Время полного сгорания частицы топлива (углерода). Для данной задачи существуют решения, основанные на исследовании физико-химических основ горения одиночных частиц топлива. Для частиц от 100 мкм до 1 мм время выгорания может быть рассчитано по формуле [11]

$$\tau_g = k_g \cdot 2,21 \cdot 10^8 \frac{\rho \cdot \delta^2}{T^{0,9} \cdot O_2}, \quad (5.10)$$

где k_g – коэффициент, учитывающий свойства угля (константа скорости реакции); ρ – плотность топлива, кг/м³; δ – диаметр частицы топлива, м; T – температура горения, К; O_2 – концентрация кислорода, %.

В практических исследованиях установлена зависимость энергии активации E и предэкспоненциального множителя k :

$$\lg k = 0,208 \cdot 10^{-4} \cdot E + 2 \quad (5.11)$$

Расчет тротилового эквивалента взрыва. Тротиловый эквивалент вещества – это отношение теплоты взрыва 1 кг вещества (в смеси с окислителем) к теплоте взрыва 1 кг тротила (тринитротолуола).

Тротиловый эквивалент можно рассчитать по формуле:

$$\eta_{TNT} = \frac{Q_v}{Q_{TNT}}, \quad (5.12)$$

где Q_v – теплота взрыва вещества (низшая теплота сгорания), кДж/кг; Q_{TNT} – теплота взрыва тринитротолуола $4,187 \cdot 10^3$ кДж/кг.

Тротиловый эквивалент взрыва (мощность взрыва) – это отношение энергии, выделившейся при взрыве вещества к теплоте взрыва 1 кг тротила. Мощность взрыва можно рассчитать по формуле [8]:

$$W_{TNT} = \frac{Q_v \cdot m \cdot \gamma}{Q_{TNT}}, \quad (5.13)$$

где m – количество горючего вещества, кг; γ – доля потенциальной энергии, перешедшей в кинетическую энергию взрыва.

При взрыве парогазовой смеси углеводородных топлив в ограниченном объеме (помещении, оборудовании) коэффициент γ принимается равным 1, при взрыве в неограниченном объеме (взрыв облака парогазовой смеси) коэффициент γ , как правило, принимают равным 0,4.

Безопасное расстояние (в метрах) по действию воздушной ударной волны при взрыве можно определить по формуле [8]:

$$R = 15 \cdot \sqrt[3]{W_{TNT}} \quad (5.14)$$

Задача № 5.1. Рассчитать время выгорания частицы твердого топлива при заданных параметрах:

№ варианта	Размер частицы, мкм	T, K	O ₂ , %	E, кДж/моль
1.	120	1800	16	140
2.	130	1900	14	115
3.	150	2000	13	120
4.	170	1700	12	85
5.	180	1850	11	90
6.	200	2200	10	110
7.	160	2100	8	130
8.	115	1950	9	140
9.	250	1850	7	110
10.	220	1700	6	100

Задача № 5.2. Рассчитать безопасное расстояние от эпицентра взрыва по действию ударной волны при следующих параметрах:

№ варианта	Вещество
1.	Этилен
2.	Бутан
3.	Водород
4.	Метан
5.	Пропан
6.	Этан
7.	Окись углерода
8.	Пропилен
9.	Ацетилен
10.	Пропилен

Задача № 5.3. Рассчитать тротильный эквивалент взрыва следующих веществ:

№ варианта	Вещество
1.	Этилен
2.	Бутан
3.	Водород
4.	Метан
5.	Пропан

6.	Этан
7.	Окись углерода
8.	Пропилен
9.	Ацетилен
10.	Пропилен

Задача № 5.4. Рассчитать скорость протекания реакций газификации при следующих параметрах:

№ варианта	Уравнение реакции	E , Дж/моль	k , с ⁻¹	T , К
1.	$C + H_2O = CO + H_2$	155226	$1,05 \cdot 10^6$	1200
2.	$C + 2H_2O = CO + 2H_2$	181400	$1,6 \cdot 10^6$	1150
3.	$C + 2H_2 = CH_4$	113000	1000	950
4.	$C + CO_2 = 2CO$	214000	790000	1300
5.	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	138300	$4,2 \cdot 10^7$	1400
6.	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	195300	100000	1250
7.	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	138300	$4,2 \cdot 10^7$	1100

Скорости протекания реакций можно вычислить:

$$w_1 = k_1 \exp(-E_1/RT) \cdot c_{H_2O} \cdot c_C;$$

$$w_2 = k_2 \exp(-E_2/RT) \cdot c_{H_2O}^2 \cdot c_C;$$

$$w_3 = k_3 \exp(-E_3/RT) \cdot c_{H_2}^2 \cdot c_C;$$

$$w_4 = k_4 \exp(-E_4/RT) \cdot c_{CO_2} \cdot c_C;$$

$$w_5 = k_5 \exp(-E_5/RT) \cdot c_{H_2O} \cdot c_C - \frac{k_5 \exp(-E_5/RT)}{K_{eq5}} c_{CO}^2 \cdot c_{H_2};$$

$$w_6 = k_6 \exp(-E_6/RT) \cdot c_{CH_4} \cdot c_{CO_2} - \frac{k_6 \exp(-E_6/RT)}{K_{eq6}} c_{CO}^2 \cdot c_{H_2}^2;$$

$$w_7 = k_7 \exp(-E_7/RT) \cdot c_{CH_4} \cdot c_{H_2O} - \frac{k_7 \exp(-E_7/RT)}{K_{eq7}} c_{CO} \cdot c_{H_2}^3,$$

где c_i – концентрации компонентов парогазовой смеси, моль/м³; K_{eqi} – константа скорости реакции для соответствующего уравнения.

Концентрации компонентов принять согласно стехиометрии уравнений реакции.

6. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ

Для объектов промышленной теплоэнергетики высокую значимость имеет грамотная организация процесса горения. Благодаря оптимальному подбору соотношения топливо-окислитель и правильной организации топочного процесса можно существенно сократить выбросы вредных веществ в атмосферу от стационарных источников.

Контроль образования газообразных выбросов на промышленных предприятиях осуществляется путем отбора проб и применения современных приборов, например, таких как переносной газоанализатор Testo 350 и других. Кроме текущего контроля можно предварительно оценить количество образующихся газообразных веществ по разнообразным методикам.

Для объектов тепловой энергетики можно выделить несколько нормативных документов, с помощью которых можно выполнить расчеты образования газообразных веществ. Для стационарных источников тепловой энергии можно использовать следующие нормативные документы:

- методика определения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании топлива в котлах производительностью менее 30 тонн пара в час или менее 20 Гкал в час [12];
- методика определения валовых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от котельных установок ТЭС [13]. Данный документ распространяется на паровые котлы паропроизводительностью от 30 т/ч и водогрейные котлы мощностью от 35 МВт (30 Гкал/ч).
- методические указания по расчету выбросов оксидов азота с дымовыми газами котлов тепловых электростанций [14];
- методика расчета и установления максимальных допустимых удельных выбросов для действующих котельных установок тепловых электростанций [15].

Механизм образования оксидов серы и способы их подавления

Механизм образования оксидов серы представлен в открытой информационной системе «Наилучшие доступные и перспективные природоохранные технологии в энергетике России», разработанной Московским энергетическим институтом [16]. Далее приведены выдержки из данного документа.

В углеводородном топливе сера содержится в органической части, либо в минеральной части в виде серного колчедана. При сжигании топлива реализуется реакция следующего вида:



В дымовых газах присутствует кислород. Его наличие способствует протеканию реакции:



При наличии в газовой фазе водяных паров протекает реакция образования серной кислоты:



Образование серной кислоты негативно влияет на энергетическое оборудование и влияет на появление сернокислотной коррозии.

Концентрацию оксида серы измеряют:

- по массе, отнесенной к 1 м³ при нормальных условиях, г/м³;
- в долях объема дымовых газов (объемная концентрация), % или миллионных частях, ppm (part per million);
- по массе, отнесенной к единице тепла, образующегося при сжигании топлива (удельный выброс), г/МДж.

Связь между единицами массовой концентрации и долями объема газов показана в таблице 6.1:

Таблица 6.1 Соотношения между единицами измерения

Единица	%	ppm	г/м ³
%	1	10 ⁴	29,3
ppm	10 ⁻⁴	1	29,3 · 10 ⁻⁴
г/м ³	0,0341	341,3	1

Массовая и объёмная концентрация диоксида серы соответствует определенному избытку кислорода в дымовых газах.

Удельные выбросы не связаны с присосами воздуха в газовый тракт котельной установки. Удельный выброс диоксида серы (n , г/МДж) отнесен к 1 МДж сожженного топлива, что исключает необходимость учета присосов воздуха в газовый тракт. Удельный выброс n соотносится с массовой концентрацией c , г/м³:

$$c = n \cdot \frac{Q_i^r}{V_r^0}, \quad (6.5)$$

где Q_i^r – низшая теплотворная способность топлива, МДж/кг; V_r^0 – удельный объем дымовых газов, образующихся при сжигании 1 кг топлива и заданном коэффициенте избытка воздуха, м³/кг.

Исходный удельный выброс оксида серы n' , г/МДж, из котла без учета связывания этого вещества в топочной камере щелочными компонентами золы рассчитывают по формуле:

$$n' = 20,5 \cdot S^p, \quad (6.6)$$

где S^p – приведенная сернистость топлива, %·кг/МДж:

$$S^p = \frac{S^r}{Q_i^r}, \quad (6.7)$$

где S^r – содержание серы в рабочей массе топлива, %.

Существуют различные методики подавления образования оксидов серы [17]:

- использование топлива с пониженным содержанием серы;
- применение предварительной десульфуризации топлива: технологического газа (высокосернистого нефтяного газа, коксового газа, биогаза и т. д.); жидкого топлива (легких и средних нефтяных фракций, тяжелых фракций);
- оптимизация процессов горения топлива (оптимизация температуры сжигания, в отдельных случаях – использование топливных присадок и сорбентов);
- оптимизация процессов сжигания топлива: сжигание топлива в псевдоожиженном слое; применение комплексных газовых установок с комбинированным циклом (газификация угля и комбинированный цикл выработки электроэнергии в газовой и паровой турбине); газовых турбин с комбинированным циклом;
- использование мокрого скруббера (степень очистки – 92 % - 99 %);

– использование распылительной сушилки-скруббера (степень очистки – 85 % - 92 %) с впрыскиванием сухого сорбента (известняка).

В связи с высокой степенью централизации систем теплоснабжения в Российской Федерации рассмотрим расчет образования серы по [13].

Определение выбросов оксидов серы расчетными методами

Суммарное количество оксидов серы M_{SO_2} , выбрасываемых в атмосферу с дымовыми газами (г/с, или т), вычисляют по формуле

$$M_{\text{SO}_2} = 0,02 \cdot B \cdot S^r \cdot (1 - \eta'_{\text{SO}_2}) (1 - \eta''_{\text{SO}_2}) \left(1 - \eta^c_{\text{SO}_2} \frac{n_o}{n_k} \right), \quad (6.8)$$

где B – расход натурального топлива за рассматриваемый период, г/с (т); η'_{SO_2} – доля оксидов серы, связываемых летучей золой в котле; η''_{SO_2} – доля оксидов серы, улавливаемых в мокром золоуловителе попутно с улавливанием твердых частиц; $\eta^c_{\text{SO}_2}$ – доля оксидов серы, улавливаемых в сероулавливающей установке; n_o и n_k – длительность работы сероулавливающей установки и котла соответственно, ч/год.

Ориентировочные значения η'_{SO_2} при факельном сжигании различных видов топлива приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 Доля оксидов серы, связываемых летучей золой

Топливо	η'_{SO_2}
торф	0,15
сланцы эстонские и ленинградские	0,8
сланцы других месторождений	0,5
экибастузский уголь	0,02
березовские угли Канско-Ачинского бассейна	
для топок с твердым шлакоудалением	0,5
для топок с жидким шлакоудалением	0,2
другие угли Канско-Ачинского бассейна	
для топок с твердым шлакоудалением	0,2
для топок с жидким шлакоудалением	0,05
угли других месторождений	0,1
мазут	0,02
газ	0

Доля оксидов серы η''_{SO_2} , улавливаемых в сухих золоуловителях (электрофильтрах, батарейных циклонах), принимается рав-

ной нулю. В мокрых золоуловителях эта доля зависит от общей щелочности орошающей воды и от приведенной сернистости топлива S^p .

При принятых на тепловых электростанциях удельных расходах воды на орошение золоуловителей $0,1-0,15 \text{ дм}^3/\text{нм}^3 \eta''_{\text{so}_2}$ определяется по графику Приложения А.

При совместном сжигании топлива различных видов выбросы оксидов серы рассчитываются отдельно для топлива каждого вида и результаты суммируются.

Механизм образования оксидов азота и способы их подавления

Механизм образования оксидов азота также как и серы представлен в [16]. Далее приведены выдержки из данного источника.

При сжигании всех видов органического топлива в котлах ТЭС образуются оксиды азота NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Источниками оксидов азота являются азот воздуха и азотсодержащие компоненты органической массы топлива.

Из азота воздуха образуются термические NO_x (механизм Зельдовича [18]) и быстрые NO_x (механизм Фенимора [19]). Из связанного с органической массой азота топлива (угля, мазута) образуются топливные NO_x .

Скорость образования термических NO_x зависит от содержания кислорода в степени 0,5 и от температуры – по экспоненте. Учитывая высокую энергию активации реакции образования термических NO_x , считается, что образование термических оксидов азота является существенным лишь в некотором температурном интервале – так называемой температурной ступеньке ΔT . Для углеводородных топлив $\Delta T = 50...70 \text{ }^\circ\text{C}$, поэтому часто встречающееся утверждение о том, что количество образующихся NO_x зависит от трех факторов (избытка воздуха, температуры и времени пребывания) является не совсем точным: время пребывания не следует рассматривать как самостоятельный фактор. Важно отметить, что образуются термические NO_x при максимальной температуре, то есть в той зоне факела, где уже стгорела основная масса топлива.

Быстрые оксиды азота образуются во фронте пламени и зависят главным образом от стехиометрического соотношения в месте их образования. Следовательно, существенное количество быстрых NO_x образуется только при сжигании газа с коэффициентом избытка воздуха в зоне горения несколько меньше единицы.

Топливные оксиды азота не образуются при сжигании природного газа (так как он, за редким исключением, не содержит связанного азота), но зато при сжигании мазута и особенно всех видов твердого топлива (торфа, сланцев, бурых и каменных углей) доля топливных NO_x весьма велика, а в некоторых случаях составляет 100 % общего выброса NO_x .

Существуют различные методики подавления образования оксидов азота [17]:

- уменьшение пиковой температуры посредством использования следующих основных методов: достехиометрическое горение (с использованием богатой горючей смеси, в случае с которой кислород становится сдерживающим фактором); супрестехиометрическое горение (с использованием бедной топливовоздушной смеси для рассредоточения теплоты сгорания); ввод охлажденного топливного газа с кислородным обеднением для рассредоточения теплоты сгорания; ввод охлажденного топливного газа с кислородным обеднением с добавленным топливом для рассредоточения теплоты сгорания, уменьшения температуры реакции и для того, чтобы кислород стал сдерживающим фактором; ввод воды или пара для рассредоточения теплоты сгорания и для снижения температуры реакции;

- уменьшение времени нахождения при пиковой температуре посредством использования следующих основных методов: ввод топлива, пара, рециркуляционного дымового газа или воздуха для горения непосредственно после сгорания; уменьшение пространства зоны высокой температуры, что обеспечивает более быстрое удаление дымового газа;

- химическое восстановление оксидов азота в процессе сгорания посредством использования следующих основных методов: субстехиометрическое сгорание, то есть в обогащенной топливной смеси оставшееся топливо может действовать в качестве вос-

становителя; повторное сжигание дымовых газов с добавлением топлива (с добавленным топливом, действующим в качестве восстановителя); создание условий обеднения топливом и обогащения топливом в зоне сгорания;

– снижение образования азота и его соединений в процессе сгорания посредством использования следующих основных методов: сгорание с ограниченным доступом подаваемого воздуха; применение рециркуляции дымовых газов; ступенчатое сжигание с вдуванием воздуха, предусматривающее создание двух зон (одна зона с избытком горючего, где происходит первоначальное сгорание, и вторая, где происходит добавление воздуха для обеспечения полного сгорания); ступенчатое сжигание топлива (аналогично ступенчатому сжиганию с вдуванием воздуха); повторное сжигание топлива (процесс аналогичен рециркуляции дымовых газов, но с добавлением топлива в дымовой газ, что снижает температуру. Если при добавлении на второй стадии сгорания для повторного сжигания топлива в качестве восстановителя используется топливо, процесс аналогичен ступенчатому сжиганию топлива); уменьшение времени предварительного нагрева воздуха; применение горелок с малым выбросом оксидов азота, обеспечивающих смешивание топлива и воздуха/дымового газа таким образом, что при ступенчатом сжигании создаются различные зоны; нагнетание воды/пара для снижения температуры пламени и для уменьшения образования оксидов азота при тепловой реакции, включая с импульсным началом истечения воды/пара; сжигание в обогащенной кислородом среде, когда воздух заменяют кислородом, чтобы предотвратить образование NO_x при тепловой реакции; оптимизация сгорания посредством применения активного контроля процесса сгорания, например, посредством специального программного обеспечения; применение каталитического сгорания с использованием катализатора;

– применение селективного каталитического восстановления (СКВ) после обеспыливания и очистки от кислых газов. При использовании данного способа обычно требуется подогрев дымовых газов после предыдущих стадий газоочистки (температура на выходе из газоочистки составляет 70 °С для мокрых систем и 120 °С – 180 °С для большинства рукавных фильтров). Для достиже-

ния рабочих температур для системы СКВ необходима температура 230 °С – 320 °С;

– применение селективного некаталитического восстановления (СНКВ). Аналогично СКВ, восстановитель (обычно аммиак, мочеви́на или нашатырный спирт) используется для восстановления оксидов азота, но, в отличие от СКВ, без катализатора и при более высокой температуре от 850 °С до 1100 °С. Побочные воздействия, которые необходимо учитывать, включают в себя наличие аммиака в отработанном газе, образование аммиачных солей в установках после завода, образование N_2O , где мочеви́на, например, используется в качестве компонента смеси восстановителей, и выброс CO . Проскок аммиака при СНКВ, как правило, гораздо больше, чем при СКВ, вследствие требуемой дозировки восстановителя выше стехиометрической (при высокой температуре, требуемой для СНКВ, часть добавляемого аммиака вступает в реакцию, образуя дополнительные оксиды азота.

Определение выбросов оксидов азота расчетными методами

В исключительных случаях при отсутствии возможности измерить концентрацию оксидов азота в дымовых газах действующих котлов допускается, по согласованию с местным органом Госкомэкологии РФ, определение выбросов оксидов азота расчетным методом. Для этого рекомендуется использовать РД 34.02.304-95 "Методические указания по расчету выбросов оксидов азота с дымовыми газами котлов тепловых электростанций". Эти методические указания распространяются на паровые котлы паропроизводительностью от 75 т/ч и водогрейные котлы тепловой производительностью от 58 МВт (50 Гкал/ч), сжигающие твердое, жидкое и газообразное топливо в топочных устройствах с факельным методом сжигания.

Для паровых котлов паропроизводительностью 30-75 т/ч и водогрейных котлов тепловой мощностью 35-58 МВт (30-50 Гкал/ч) используется следующий расчетный метод.

Суммарное количество оксидов азота NO_x в пересчете на NO_2 в г/с (т), выбрасываемых в атмосферу с дымовыми газами котла при сжигании твердого, жидкого и газообразного топлива, рассчитывается по соотношению:

$$M_{\text{NO}_x} = B \cdot K_{\text{NO}_2} \cdot \left(1 - \frac{q_4}{100}\right) \cdot \beta_1 \cdot (1 - \varepsilon_1 \cdot r) \cdot \beta_2 \beta_3 \varepsilon_2 \cdot \left(1 - \eta_{az} \frac{n_o}{n_k}\right) \cdot k_n, \quad (6.9)$$

где K_{NO_2} – коэффициент, характеризующий выход оксидов азота, кг/т усл. топл.; q_4 – потери тепла от механической неполноты сгорания топлива, %; β_1 – коэффициент, учитывающий влияние на выход оксидов азота качества сжигаемого топлива; β_2 – коэффициент, учитывающий конструкцию горелок и равный: для вихревых горелок 1,0, для прямоточных горелок 0,85; β_3 – коэффициент, учитывающий вид шлакоудаления и равный: при твердом шлакоудалении 1,0, при жидком шлакоудалении 1,6; ε_1 – коэффициент, характеризующий эффективность воздействия рециркулирующих газов на выход оксидов азота в зависимости от условий подачи их в топку; ε_2 – коэффициент, характеризующий уменьшение выбросов оксидов азота (при двухступенчатом сжигании) при подаче части воздуха δ_g помимо основных горелок при условии сохранения общего избытка воздуха за котлом; определяется по Приложению Б; r – степень рециркуляции дымовых газов, %; η_{az} – доля оксидов азота, улавливаемых в азотоочистной установке; n_o и n_k – длительность работы азотоочистной установки и котла, ч/год; k_n – коэффициент пересчета; при расчете валовых выбросов в граммах в секунду $k_n = 0,278$; при расчете выбросов в тоннах $k_n = 10^{-3}$.

Коэффициент K_{NO_2} вычисляется по эмпирическим формулам:

– для паровых котлов паропроизводительностью от 30 до 75 т/ч

$$K_{\text{NO}_2} = 7,5 \cdot \frac{D_f}{50 + D_n}, \quad (6.10)$$

где D_n и D_f – номинальная и фактическая паропроизводительность котла соответственно, т/ч;

– для водогрейных котлов производительностью от 125-210 ГДж/ч (30-50 Гкал/ч)

$$K_{\text{NO}_2} = 2,5 \cdot \frac{Q_f}{84 + Q_n}, \quad (6.11)$$

где Q_n и Q_f – номинальная и фактическая тепловая производительность котла соответственно, ГДж/ч;

В случае сжигания твердого топлива в формулы (6.10) - (6.11) вместо D_f и Q_f подставляются D_n и Q_n .

Значения β_1 при сжигании твердого топлива вычисляют по формулам:

$$\text{при } \alpha_T < 1,25 \quad \beta_1 = 0,178 + 0,47 \cdot N^g, \quad (6.12)$$

$$\text{при } \alpha_T > 1,25 \quad \beta_1 = (0,178 + 0,47 \cdot N^g) \cdot \frac{\alpha_T}{1,25}, \quad (6.13)$$

где N^g – содержание азота в топливе, % на горючую массу.

При сжигании жидкого и газообразного топлива значения коэффициента β_1 принимаются по таблице:

Коэффициент избытка воздуха в топочной камере α_T	β_1
$> 1,05$	1,0
1,05 - 1,03	0,9
$< 1,03$	0,75

При одновременном сжигании топлива двух видов и расходе одного из них более 90 % значение коэффициента β_1 следует принимать по основному виду топлива. В остальных случаях коэффициент β_1 определяют как средневзвешенное значение по топливу. Для топлива двух видов

$$\beta_1 = \frac{\beta'_1 B' + \beta''_1 B''}{B' + B''}, \quad (6.14)$$

где β'_1 , β''_1 и B' , B'' – соответственно коэффициенты и расходы топлива каждого вида на котел.

Значения коэффициента ε_1 при номинальной нагрузке и степени рециркуляции дымовых газов r менее 20 % принимают равными:

1. при сжигании газа и мазута и вводе газов рециркуляции:
 - в под топки (при расположении горелок на вертикальных экранах) 0,0025;
 - через щели под горелками 0,015;
 - по наружному каналу горелок 0,025;
 - в воздушное дутье и рассечку двух воздушных потоков 0,035;
2. при высокотемпературном сжигании твердого топлива и вводе газов рециркуляции
 - в первичную аэросмесь 0,010;

– во вторичный воздух 0,005;

3. при низкотемпературном сжигании твердого топлива $\varepsilon_1 = 0$.

Под высокотемпературным сжиганием понимают сжигание всех углей в топках с жидким шлакоудалением, а также с низшей теплотой сгорания, равной или более 23,05 МДж/кг, в топках с твердым шлакоудалением при температуре факела, равной или более 1500 °С.

Под низкотемпературным сжиганием понимают сжигание твердого топлива с низшей теплотой сгорания менее 23,05 МДж/кг в топках с твердым шлакоудалением при температуре факела менее 1500 °С.

При нагрузке меньше номинальной коэффициент ε_1 умножают на коэффициент f , определяемый по соотношению при $0,5 \leq D_f/D_n \leq 1$:

$$f = 0,6 \cdot \frac{D_f}{D_n} + 0,4, \quad (6.15)$$

Пример выполнения расчета.

Определить количество оксидов серы при сжигании каменного угля при следующих параметрах:

- расход натурального топлива составляет, г/с – 3500;
- содержание серы в топливе на рабочую массу, % – 0,3;
- теплота сгорания угля в МДж/кг – 23;
- щелочность орошаемой воды 5 мг-экв/дм³;
- Доля оксидов серы, улавливаемых в сероулавливающей установке – 0,3;
- Длительность работы сероулавливающей установки, ч/год – 5000;
- Длительность работы котла, ч/год – 5300.

Решение. Воспользуемся программой Mathcad для выполнения расчетов. Результат расчета представлен на рисунках 6.1-6.2.

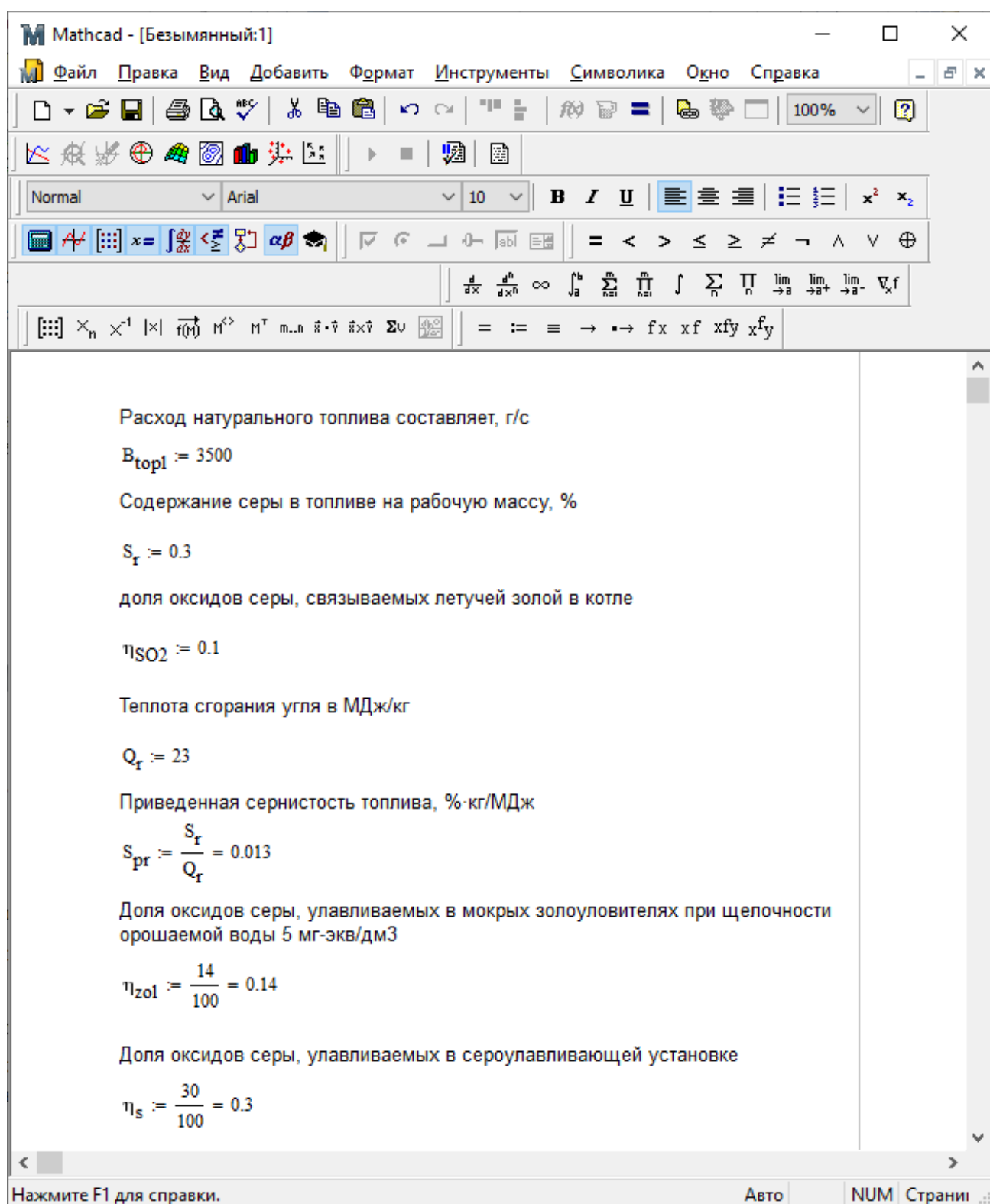


Рисунок 6.1 Расчет выбросов оксидов серы

Mathcad - [Безымянный:1]

Файл Правка Вид Добавить Формат Инструменты Символика Окно Справка

Длительность работы сероуправляющей установки, ч/год

$$n_s := 5000$$

Длительность работы котла, ч/год

$$n_k := 5300$$

Суммарное количество оксидов серы, выбрасываемых в атмосферу с дымовыми газами, г/с

$$M_{SO_2} := 0.02 \cdot B_{topl} \cdot S_r \cdot (1 - \eta_{SO_2}) \cdot (1 - \eta_{zol}) \cdot \left(1 - \eta_s \cdot \frac{n_s}{n_k}\right)$$

$$M_{SO_2} = 11.654$$

Нажмите F1 для справки. Авто NUM Ст

Рисунок 6.2 Результат расчета выбросов оксидов серы

Задача № 6.1. Определить аналитически объем выбросов оксидов серы и азота при следующих параметрах – таблица 6.1, таблица 6.2.

Таблица 6.1 Исходные данные для расчетов выбросов оксидов серы

Параметр	Номер варианта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Расход топлива, г/с	2000	3500	2800	4000	4500	2900	1500	1600	1800	6500
S^r , %	0,35	0,5	0,4	0,6	0,25	0,1	0,15	0,38	0,45	0,68
Вид топлива	Торф	Сланец	Экибастузский уголь	Уголь КАБ	Мазут	Мазут	Уголь	Уголь	Торф	Уголь
Теплота сгорания топлива, МДж/кг	12	14	17	16	40	39	20	19	13	18,5
Щелочность орошаемой воды, мг-экв./дм ³	5	5	10	5	10	5	0	5	0	10
$\eta_{\text{SO}_2}^c$	30	35	40	42	25	18	26	29	35	40
n_o , ч/год	5300	4700	4900	6250	5500	3850	4000	6900	6400	5500
n_k , ч/год	5500	4800	4900	6500	5800	3850	4300	7000	6500	6000

Таблица 6.2 Исходные данные для расчетов выбросов оксидов азота

Параметр	Номер варианта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вид топлива	твердое									
B , т усл. топл./ч	3	2	5	6	2	3	4	3	1	4
q_4 , %	1	2	0,5	0,8	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3
Тип горелок	Вихревые	Прямоточные	Вихревые	Прямоточные	Вихревые	Прямоточные	Вихревые	Прямоточные	Вихревые	Прямоточные
Тип шлакоудаления	Твердое	Жидкое	Твердое	Жидкое	Твердое	Жидкое	Твердое	Жидкое	Твердое	Жидкое
N^r , %										
Q_n , Гкал/ч	30	35	40	45	50	50	44	38	39	43
D_n , т/ч	40	50	60	70	55	60	65	55	45	50
α_T	1,25	1,3	1,28	1,1	1,2	1,3	1,3	1,29	1,35	1,4
r , %	15	18	25	30	15	10	30	35	32	25
δ_g , %	5	7	9	12	15	7	5	3	11	14
η_{az} , %	50	60	70	80	75	65	77	58	80	60
n_o , ч/год	5300	4700	4900	6250	5500	3850	4000	6900	6400	5500
n_k , ч/год	5500	4800	4900	6500	5800	3850	4300	7000	6500	6000

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1967. – 182 с.
2. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ / П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. – Москва : Химия, 1981. – 272 с.
3. Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод. М.: Энергия, 2000 г. 380 с.
4. Иноземцев Н.В. Основы термодинамики и кинетики химических реакций : (Курс спец. термодинамики) / проф. д-р Н.В. Иноземцев; Воен. акад. механизации и моторизации Кр. Армии им. Сталина. - Москва : Академия, 1940. - 256 с.
5. Химическая термодинамика. – 2-е изд., переработ., доп. – М. Л. : Гос. научно-техническое изд-во хим. лит., 1953. – 612 с.
6. Физическая химия: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / Е. Г. Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков; Под ред. Е. Г. Ипполитова. — М.: Издательский центр «Академия», 2005.- 448с.
7. Карауш, С.А. Расчет параметров процессов горения [Текст] : учебное пособие / С.А. Карауш. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2015. – 120 с.
8. Андросов А.С., Салеев Е.П. Примеры и задачи по курсу. Теория горения и взрыва. Учебное пособие. - М.: Академия ГПС МЧС России, 2005. - 86 с.
9. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: Руководство. – М.: ВНИИПО, 2002. – 77 с.
10. Теплотехника: Учеб. Для вузов / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М., Камфер и др.; Под ред. В.Н. Луканина. – 2-е изд., перераб. – М.: Высш.шк., 2000. – 671 с.
11. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
12. Методика определения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании топлива в котлах производительностью менее 30 т пара в час или менее 20 Гкал в час: утверждена председателем Государственного комитета РФ по охране окружающей среды 1999.07.09 (с учетом методического письма НИИ атмосфера № 335/33-07 от 2000.05.17). - Москва, 1999.

13. РД 34.02.305-98. Методика определения валовых и удельных выбросов вредных веществ в атмосферу от котельных тепловой электростанции. . : офиц. сайт. – URL: <https://internet-law.ru/stroyka/text/11857/> (дата обращения 07.12.2023).

14. СО 153-34.02.304-2003. Методические указания по расчету выбросов оксидов азота с дымовыми газами котлов тепловых электростанций. : офиц. сайт. – URL: <https://internet-law.ru/stroyka/text/42663/> (дата обращения 07.12.2023).

15. СТО 70238424.13.020.30.002-2010 Методика расчета и установления максимальных допустимых удельных выбросов для действующих котельных установок тепловых электростанций : офиц. сайт. – URL: <https://gostrf.com/normadata/1/4293808/4293808248.htm> (дата обращения 07.12.2023).

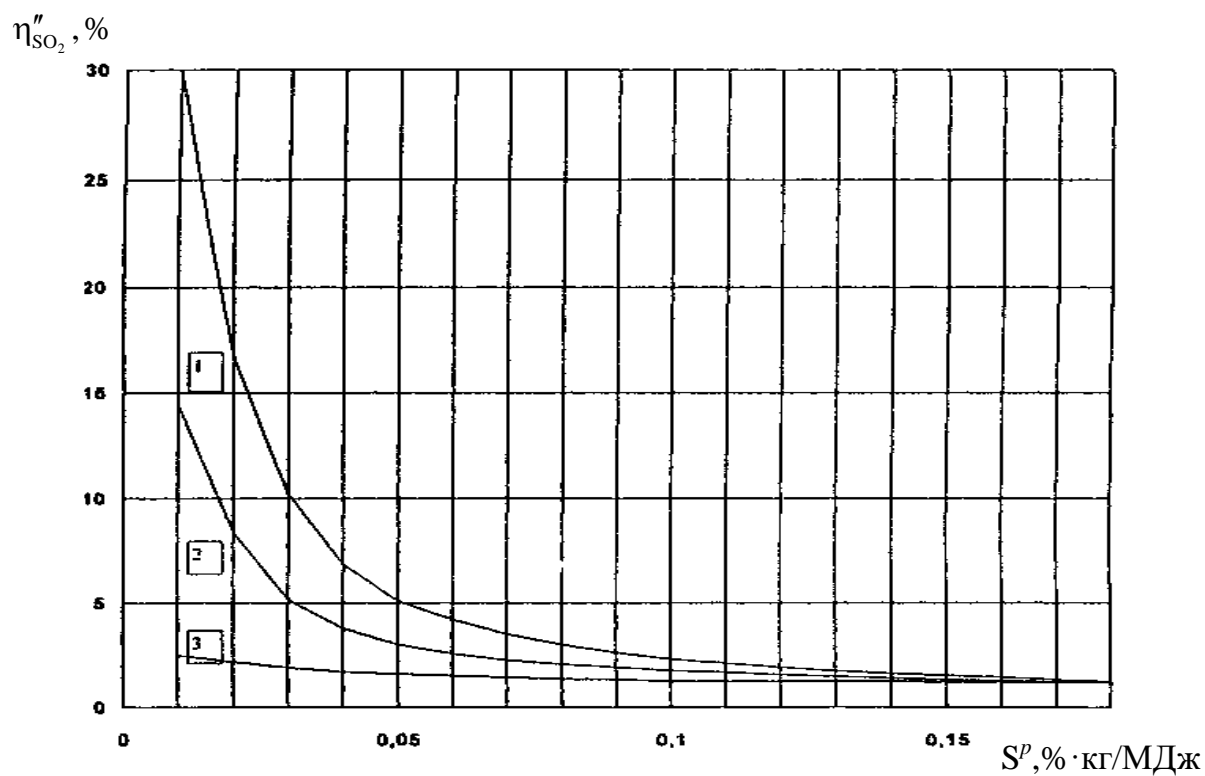
16. Информационная система "Наилучшие доступные и перспективные природоохранные технологии в энергетике России" : офиц. сайт. – URL: <http://osi.ecopower.ru/ru/Pages/default.aspx> (дата обращения 07.12.2023).

17. ИТС 22- 2016 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях. : офиц. сайт. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=386163#h1187> (дата обращения 07.12.2023).

18. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 2000. – 476 с.

19. Зельдович, Я. Б. Окисление азота при горении / Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1947. – 148 с.

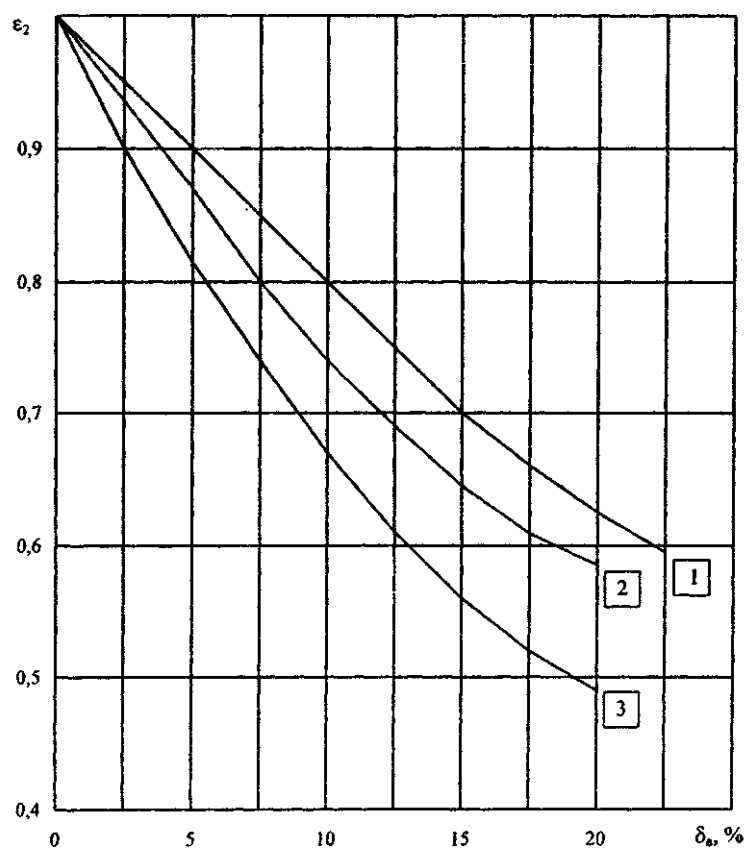
ПРИЛОЖЕНИЕ А



Щелочность орошающей воды, мг-экв./дм³: - 1 – 10; 2 – 5; 3 – 0

Степень улавливания оксидов серы в мокрых золоуловителях в зависимости от приведенной сернистости топлива и щелочности орошающей воды

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



1 — мазут, 2 — уголь, 3 — газ.

Значение коэффициента ε_2 в зависимости от доли воздуха, подаваемого кроме основных горелок