

**Міністерство освіти і науки України
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара**

Біляєва В. В., Бразалук Ю. В., Губін О. І.

ПРАКТИКУМ З ТЕОРІЇ ГОРІННЯ

**Дніпро
2024**

УДК 662.6

Рецензенти: канд. фіз.-мат. наук, доц. Комаров О. В.
канд. техн. наук, доц. Берлов О. В.

Б61 Біляєва В. В., Бразалук Ю. В., Губін О. І. Практикум з теорії горіння. Д.: Ліра, 2024. 52 с.

Наведено короткі теоретичні відомості, приклади розв'язання задач і переліки задач для розв'язання на практичних заняттях або під час самостійної роботи студентів.

Для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 144 Теплоенергетика.

*Рекомендовано до друку вченою радою
механіко-математичного факультету Дніпровського
національного університету імені Олеся Гончара
протокол № 7 від 12.03.2024 року*

Навчальне видання

Вікторія Віталіївна Біляєва
Юлія Володимирівна Бразалук
Олександр Ігорович Губін

Практикум з теорії горіння

Друкується за авторською редакцією.

Підписано до друку __.03.24. Формат 60x84/16. Папір офсетний.

Друк цифровий. Ум. друк. арк. 2.4. Тираж 25 пр.

Зам. № ____

Друкарня ПП «Ліра ЛТД», вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107.

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру серія ДК № 6042 від 26.02.2018 р.

© Біляєва В. В., Бразалук Ю. В., Губін О. І. 2024

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. Паливо. Матеріальний та тепловий баланс процесу горіння	5
1.1. Короткі теоретичні відомості до розділу 1.....	5
1.2. Приклади до розділу 1	10
1.3. Задачі до розділу 1	11
РОЗДІЛ 2. Дифузія та масообмін	13
2.1. Короткі теоретичні відомості до розділу 2.....	13
2.2. Приклади до розділу 2.....	19
2.3. Задачі до розділу 2.....	30
РОЗДІЛ 3. Кінетика горіння газових сумішей	32
3.1. Загальні положення хімічної кінетики	32
3.2. Адіабатне теплове самозаймання.....	34
3.3. Теплове займання при наявності тепловідведення	36
3.4. Ланцюгові реакції	39
3.5. Приклади до розділу 3.....	42
3.6. Задачі до розділу 3.....	48
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК	52

ВСТУП

Необхідність глибокого розуміння ходу процесу горіння в енергетичних та транспортних агрегатах, а також необхідність проведення розрахунків горіння на різних його стадіях вимагають детального вивчення дисципліни «Основи теорії горіння» або «Теорія горіння палива» студентами спеціальності 144 Теплоенергетика. Вказані дисципліни значною мірою синтезують відомості основних теплотехнічних дисциплін циклу професійної підготовки та вчать послідовному аналізу складних явищ.

Для розширення можливостей практичних інженерних розрахунків горіння пропонується даний практикум.

Представлений практикум містить три розділи. На початку кожного розділу коротко наведено основні теоретичні відомості з теми, що розглядається. Розібрано розв'язання найбільш типових задач. Наприкінці розділів містяться переліки задач для розв'язання на практичних заняттях або під час самостійної роботи студентів.

Навчально-методичні рекомендації призначені для студентів, що навчаються за спеціальністю 144 Теплоенергетика.

РОЗДІЛ 1
ПАЛИВО. МАТЕРІАЛЬНИЙ ТА ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС
ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

1.1. Короткі теоретичні відомості до розділу 1

Елементарний склад твердих і рідких палив записується у вигляді суми вмісту в них вуглецю С, водню Н, кисню О, сірки S, азоту N, золи А і вологи W (у відсотках). Залежно від того, яка маса палива береться до розрахунку, кожному числу присвоюється відповідний нарядковий індекс:

горюча маса

$$C^r + H^r + O^r + S^r + N^r = 100\%;$$

суха

$$C^c + H^c + O^c + S^c + N^c + A^c = 100\%;$$

робоча

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

Перерахунок елементарного складу палива з однієї маси на іншу проводиться згідно з формулами табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Коефіцієнти перерахунку мас палива

Задана маса палива	Маса палива, на яку здійснюється перерахунок		
	горюча	суха	робоча
горюча	1	$\frac{100 - A^c}{100}$	$\frac{100 - (A^p + W^p)}{100}$
суха	$\frac{100}{100 - A^c}$	1	$\frac{100 - W^p}{100}$
робоча	$\frac{100}{100 - (A^p + W^p)}$	$\frac{100}{100 - W^p}$	1

Перерахунок елементарного складу палива з однієї вологості (зольності) на іншу проводиться за формулою

$$x_1^P = x^P \frac{100 - W_1^P}{100 - W^P}; \quad x_1^P = x^P \frac{100 - A_1^P}{100 - A^P}. \quad (1.1)$$

За відсутності табличних даних теплоту згоряння палив необхідно визначати у калориметричних бомбах. Для орієнтовних розрахунків нижча теплота згоряння твердих або рідких палив може бути розрахована за формулою Д.І. Менделєєва (в ккал /кг)

$$Q_H^P = 81C^P + 246H^P - 26(O^P - S^P) - 6W^P \quad (1.2)$$

або (в кДж/кг)

$$Q_H^P = 339C^P + 1025H^P - 108,5(O^P - S^P) - 25W^P. \quad (1.3)$$

Мінімальна (теоретична) кількість повітря, необхідна для повного спалювання 1 кг твердого або рідкого палива, знаходиться за формулою (в м³/кг)

$$V^0 = 0,0889C^P + 0,265H^P - 0,0333(O^P - S^P). \quad (1.4)$$

Дійсна кількість повітря визначається добутком коефіцієнта надлишку повітря α та теоретичної кількості повітря (в м³/кг)

$$V_d = \alpha V^0. \quad (1.5)$$

Об'єм продуктів згоряння, що утворилися при спалюванні 1 кг палива в теоретично необхідній кількості повітря, дорівнює (в м³/кг)

$$V_r^0 = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0, \quad (1.6)$$

де об'єми продуктів згоряння кожного компонента будуть

$$V_{RO_2} = 0,01866(C^P + 0,375S^P); \quad (1.7)$$

$$V_{N_2}^0 = 0,79V^0 + 0,008N^P; \quad (1.8)$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,111H^P + 0,0124W^P + 0,0161V^0. \quad (1.9)$$

Об'єм продуктів згоряння при спалюванні 1 кг палива у дійсній кількості повітря визначається за формулою (в м³/кг)

$$V_T = V_T^0 + 1,0161(\alpha - 1)V^0. \quad (1.10)$$

Ентальпія продуктів згоряння I_T визначається сумою добутоків об'єму елементарних продуктів згоряння, їх питомої теплоємності c і температури ϑ .

$$I_T = \sum_{i=1}^k V_i c_i \vartheta + a_{yH} A^P c_{зл} \vartheta / 100,$$

де a_{yH} – частка золи, що уноситься газами; $c_{зл}$ – питома теплоємність золи.

Тепловміст золи $I_{зл}$ враховується при

$$\frac{a_{yH} A^P}{Q_H^P} > 1,43\% \frac{\text{кг}}{\text{МДж}}.$$

Елементарний склад газоподібних палив зазвичай наводиться як відсотковий вміст окремих газів: окису вуглецю CO , водню H_2 , метану CH_4 , етану C_2H_6 , кисню O_2 , азоту N_2 і т.д.

Теплота згоряння газоподібних палив підраховується (в МДж/м³) як сума добутоків теплоти згоряння окремих компонентів та їх вмісту в 1 м³ газоподібного палива:

$$Q_H^c = 0,126CO + 0,358CH_4 + 0,58C_2H_2 + 0,108H_2 + \dots \quad (1.11)$$

Мінімальний (теоретичний) об'єм повітря, необхідний для спалювання 1 м³ газоподібного палива, визначається (в м³/м³) як

$$V^0 = 0,0476 \left[0,5CO + 0,5H_2 + 1,5H_2S + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n - O_2 \right]. \quad (1.12)$$

Теоретичний об'єм азоту

$$V_{N_2}^0 = 0,79V^0 + 0,01N_2. \quad (1.13)$$

Об'єм трьохатомних газів

$$V_{RO_2} = 0,01 \left(CO_2 + CO + H_2S + \sum m C_m H_n \right). \quad (1.14)$$

Теоретичний об'єм водяної пари

$$V_{H_2O}^0 = 0,01 \left(H_2S + H_2 + \sum \frac{n}{2} C_m H_n + 0,0124d \right) + 0,0161V^0. \quad (1.15)$$

Дійсний об'єм продуктів згоряння при $\alpha > 1$ (в м³/м³)

$$V_{\Gamma} = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O}^0 + (\alpha - 1)V^0. \quad (1.16)$$

При спалюванні сланців об'єми продуктів згоряння обчислюються з поправкою на розкладання карбонатів k .

Розрахунковий вміст золи (у відсотках) з урахуванням карбонатів, що розклалися,

$$A_k^p = A^p + (1 - k)(CO_2)_k^p. \quad (1.17)$$

Об'єм вуглекислоти (в м³/кг)

$$V_{RO_{2k}} = V_{RO_2} + 0,00509k(CO_2)_k^p. \quad (1.18)$$

Об'єм газів (в м³/кг)

$$V_{\Gamma, k} = V_{\Gamma} + 0,00509k(CO_2)_k^p. \quad (1.19)$$

При спалюванні суміші палив об'єми та ентальпії продуктів згоряння рекомендується розраховувати для кожного палива окремо на 1 кг твердого або рідкого та на 1 м³ газоподібного палива.

За отриманими для кожного палива значеннями V^0 , V_{RO_2} , V_{N_2} визначаються (в м³/кг) об'єми повітря та продуктів згоряння суміші. Для суміші двох однорідних палив (твердих, рідких чи газоподібних)

$$V^0 = g'V^{0'} + (1 - g')V^{0''}, \quad (1.20)$$

де g' – масова частка першого палива в суміші. За аналогічними формулами визначаються V_{RO_2} , $V_{N_2}^0$, $V_{H_2O}^0$ суміші.

Розрахунок ведеться на 1 кг твердого чи рідкого палива. Для суміші твердого або рідкого палива з газоподібним попередньо визначається кількість газу x , що припадає на 1 кг палива.

Об'єм повітря (в м³/кг)

$$V^0 = V^{0'} + xV^{0''}. \quad (1.21)$$

Аналогічно розраховуються об'єми вуглекислоти, азоту, водяної пари.

Питома теплоємність продуктів згоряння (середня) визначається за формулою [в кДж/(м³·К)]

$$c_{\Gamma} = 0,01(c_{CO_2}CO_{2,\%} + c_{O_2}O_{2,\%} + \dots), \quad (1.22)$$

де питомі теплоємності продуктів згоряння у повітрі беруться з таблиці 1.2.

Середня питома теплоємність повітря та газів в залежності від температури, кДж/(м³·К)

$\vartheta, ^\circ\text{C}$	c_B	c_{RO_2}	c_{N_2}	c_{HO_2}	$c_{зл}$	c_Γ
100	1,32	1,70	1,30	1,50	0,81	1,394
200	1,33	1,79	1,30	1,52	0,85	1,415
300	1,34	1,86	1,31	1,54	0,88	1,436
400	1,35	1,93	1,32	1,57	0,90	1,457
500	1,37	1,99	1,33	1,59	0,92	1,478
600	1,38	2,03	1,34	1,61	0,93	1,499
700	1,40	2,08	1,35	1,64	0,95	1,520
800	1,41	2,13	1,37	1,67	0,96	1,541
900	1,42	2,17	1,38	1,69	0,97	1,562
1000	1,44	2,20	1,39	1,72	0,98	1,575
1300	1,47	2,29	1,43	1,80	1,04	1,629
1500	1,49	2,33	1,44	1,85	0,16	1,654
1700	1,51	2,37	1,46	1,90	1,21	1,679
1900	1,52	2,41	1,47	1,94	1,23	1,704
2100	1,54	2,44	1,48	1,98	–	1,721
2200	1,55	2,45	1,50	2,00	–	1,733

Теоретична температура горіння обчислюється за формулою

$$\vartheta_a = (Q_H^p + V_{п}c_{п}t_{п}) / \sum (V_{\Gamma}c_{\Gamma}). \quad (1.23)$$

При точних розрахунках необхідно складати $I - \vartheta$ -таблицю (див. приклад 1-2), при орієнтовних приймати середні значення питомої теплоємності.

Коефіцієнт надлишку повітря за даними газового аналізу продуктів згоряння визначається за наступними формулами: при повному згорянні палива (у продуктах згоряння відсутні продукти неповного горіння)

$$\alpha = 21/(21 - O_{2,\%}); \quad (1.24)$$

при наявності у продуктах згоряння горючих компонентів спочатку визначається (у відсотках) надлишковий вміст кисню

$$O_{2 \text{ надл},\%} = O_{2,\%} - 0,5CO_{\%} - 0,5H_{2,\%} - 2CH_{4,\%}, \quad (1.25)$$

а потім за формулою

$$\alpha = 21/(21 - O_{2 \text{ надл},\%}) \quad (1.26)$$

визначається коефіцієнт надлишку повітря.

1.2. Приклади до розділу 1

Приклад 1.1. Визначити кількість повітря, теоретично необхідну для спалювання 1 кг наступного складу: $C^p=37,2\%$; $H^p=2,6\%$; $S^p=0,6\%$; $N^p=0,4\%$; $O^p=12\%$; $W^p=40\%$; $A^p=7,2\%$. Визначити також об'єм продуктів згоряння за коефіцієнтом надлишку повітря $\alpha=1,2$.

Розв'язання. Теоретично необхідна кількість повітря визначається за формулою (1.4)

$$V^0 = 0,0889 \cdot 37,2 + 0,265 \cdot 2,6 - 0,0333 \cdot (12 - 0,6) = 3,613 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Об'єм продуктів згоряння обчислимо за формулами (1.6) – (1.10):

$$V_{RO_2} = 0,01866 \cdot (37,2 + 0,375 \cdot 0,6) = 0,698 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,0124 \cdot (9 \cdot 2,6 + 40) + 0,0161 \cdot 3,613 = 0,844 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_{N_2}^0 = 0,79 \cdot 3,613 + 0,008 \cdot 0,4 = 2,857 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_T = 0,698 + 0,844 + 2,857 + 1,0161 \cdot (1,2 - 1) \cdot 3,613 = 5,143 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Приклад 1.2. Визначити коефіцієнт надлишку повітря за такими даними хімічного аналізу газів:

а) $O_2 = 3\%$; $CO = H_2 = CH_4 = 0\%$;

б) $O_2 = 3\%$; $CO = H_2 = 0,4\%$; $CH_4 = 0,2\%$;

Розв'язання. За формулою (1.24) знаходимо $\alpha = 21/(21-3) = 1,17$.

За формулами (1.25) – (1.26) знаходимо

$$\alpha = 21/[21-(3-0,5 \cdot 0,4-0,5 \cdot 0,4-2 \cdot 0,2)] = 1,12.$$

1.3. Задачі до розділу 1

1.1. Визначити склад робочої маси палива, якщо в таблицях зазначений наступний склад: $C^p=38,6\%$; $H^p=2,6\%$; $S^p=3,8\%$; $N^p=0,8\%$; $O^p=3,1\%$; $W^p=11,0\%$; $A^p=40,1\%$, а технічний аналіз показав, що дійсна вологість становить $W^p_1 = 16\%$. Яка при цьому буде теплота згоряння?

1.2. Визначити теплоту згоряння, теоретичний об'єм продуктів згоряння та кількість повітря, теоретично необхідну для спалювання суміші 40% вугілля з робочою масою палива: $C^p_1 = 62,1\%$; $H^p_1 = 42\%$; $S^p_1 = 3,3\%$; $N^p_1 = 1,2\%$; $O^p_1 = 6,4\%$; $W^p_1 = 7,0\%$; $A^p_1 = 15,8\%$ і 60% вугілля з робочою масою: $C^p_2 = 38,6\%$; $H^p_2 = 2,6\%$; $S^p_2 = 3,8\%$; $N^p_2 = 0,8\%$; $O^p_2 = 3,1\%$; $W^p_2 = 11,0\%$; $A^p_2 = 40,1\%$.

1.3. Визначити склад робочої маси палива, якщо задана горюча маса: $C^r = 85\%$; $H^r = 6\%$; $S^r = 4\%$; $O^r = 5\%$ і відомо, що робоча вологість становить $W^p = 18,6\%$, а зольність сухої маси $A^c = 30\%$. Знайти теплоту згоряння цього палива та визначити теоретичну температуру горіння при $t = 300^\circ\text{C}$ та коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1,25$.

1.4. Визначити кількість продуктів згоряння суміші палив: 40 кг вугілля складу: $C^p=47,4\%$; $H^p=32\%$; $S^p=2,5\%$; $N^p=1,3\%$; $O^p = 9,7\%$; $W^p=11,0\%$; $A^p=24,9\%$ і 60 м³ генераторного газу наступного складу: $H_2=1,2\%$; $CO_2=6,5\%$; $CO=25,0\%$; $H_2=14,0\%$; $CH_4=2,2\%$; $C_m H_n=0,3\%$; $O_2=0,2\%$; $N_2 = 50,6\%$.

1.5. Визначити теплоту згоряння суміші газів, обчислити об'єми продуктів згоряння та теоретичну температуру горіння при $t=270^\circ\text{C}$ і $\alpha=1,05$. Суміш складається з 60% природного газу складу: $CO_2=0,1\%$; $CH_4 = 98\%$; $C_2H_6=0,4\%$; $C_3H_8=0,2\%$; $N_2=1,3\%$ і 40% газу коксових печей зі складом: $H_2S=0,4\%$; $CO_2=2,3\%$; $CO = 6,8\%$; $H_2=1,2\%$; $C_2H_6=0,8\%$; $C_m H_n=1,9\%$; $O_2=0,8\%$; $N_2=7,7\%$.

1.6. Визначити необхідну кількість повітря та об'єм продуктів згоряння суміші мазуту та газу. Відомо, що у топці парогенератора разом спалюється 8,33 кг/с мазуту марки 100 зі складом робочої маси $C^p=83,4\%$;

$H^P=10,0\%$; $S^P=2,9\%$; $N^P=0,3\%$; $O^P=0,1\%$; $W^P=3,0\%$; $A^P=0,3\%$ і $2,78\text{ м}^3/\text{с}$ природного газу зі складом: $CO_2=3\%$; $CH_4=88\%$; $C_2H_8=1,9\%$; $C_mH_n=0,5\%$; $N_2=93\%$.

1.7. Визначити теплоту згоряння суміші 30% вугілля із складом: $C^T=85\%$; $H^T=4\%$; $N^T=3\%$; $S^T=2\%$; $O^T=6\%$; $A^c=16\%$; $W^P=30\%$ і 70% вугілля зі складом: $C^P=29,1\%$; $H^P=2,2\%$; $S^P=2,9\%$; $N^P=0,6\%$; $O^P=8,7\%$; $W^P=33,0\%$; $A^P=23,5\%$.

1.8. З результатів хімічного аналізу продуктів згоряння отримані такі дані: $O_2=5\%$; $CO=1\%$; $H_2=2\%$; $CH_4=1,75\%$. Визначити коефіцієнт надлишку повітря.

1.9. Після проведення хімічного аналізу продуктів згоряння за топкою та конвективною шахтою котла отримані такі дані: $O_2^T=4\%$; $CO^T=1,5\%$; $H_2^T=1\%$; $O_2^K=6\%$; $CO^K=1\%$; $H_2^K=0,5\%$. Визначити присос у конвективну шахту.

1.10. Обчислити об'єм продуктів згоряння сланцю при $\alpha=1,3$. Склад робочої маси сланцю: $H^P=3,2\%$; $S^P=1,5\%$; $N^P=0,1\%$; $O^P=4\%$; $W^P=15\%$; $A^P=37,4\%$; $(CO_2)_K^P=13,8\%$; $C^P=25\%$.

1.11. Обчислити теплоту згоряння та теоретичну температуру горіння при $t_b=225^\circ\text{C}$ і $\alpha=1,25$ суміші палив: а) $8,33\text{ кг/с}$ сланцю зі складом $C^P=24,1\%$; $H^P=3,1\%$; $S^P=1,6\%$; $N^P=0,1\%$; $O^P=3,7\%$; $W^P=13,0\%$; $A^P=40,0\%$; $(CO_2)_K^P=14,4\%$ і б) $2,22\text{ м}^3/\text{с}$ природного газу зі складом: $CO_2=0,8\%$; $CH_4=84,5\%$; $N_2=7,8\%$; $C_2H_6=3,3\%$; $C_3H_8=1,9\%$; $C_2H_2=1,2\%$.

РОЗДІЛ 2

ДИФУЗИЯ ТА МАСООБМІН

2.1. Короткі теоретичні відомості до розділу 2

Передача речовини в газі через ламінарний примежовий шар (підшар) здійснюється молекулярною дифузією. Для задач, що мають відношення до горіння, істотна концентраційна дифузія, а термодифузією можна знехтувати (однак її слід врахувати при горінні водню). Не проявляється і бародифузія, оскільки загальний тиск не змінюється. Щільність потоку речовини, що переноситься молекулярною дифузією при постійній температурі в бінарній суміші ідеальних (нещільних) газів, у системі центру мас виражається формулою

$$\mathbf{g}_1 = -\frac{M_1 M_2 p D_{12}}{M_{\text{сум}} RT} \text{grad} \frac{p_1}{p} = -\rho D_{12} \text{grad} Z_1 = -\mathbf{g}_2 \quad (2.1)$$

де $p = p_1 + p_2$ – загальний тиск суміші; p_1, p_2 – парціальні тиски компонентів; M_1, M_2 – їх молекулярні маси;

$$M_{\text{сум}} = M_1 \frac{p_1}{p} + M_2 \frac{p_2}{p} = (M_1 - M_2) \frac{p_1}{p} + M_2 \quad \text{– молекулярна маса суміші;}$$

$$\rho = \frac{M_{\text{сум}} p}{RT} \quad \text{– густина суміші;}$$

$$Z_1 = \frac{M_1 p_1}{M_{\text{сум}} p} \quad \text{– відносна масова концентрація першого компонента (для}$$

другого компонента $Z_2 = 1 - Z_1$);

$D_{12} = D_{21}$ – коефіцієнт взаємної дифузії компонентів.

Формула (2.1) справедлива і в неізотермічному випадку, якщо знехтувати термодифузією. З урахуванням термодифузії

$$\mathbf{g}_1 = -\frac{M_1 M_2 p D_{12}}{M_{\text{сум}} RT} \left(\text{grad} \frac{p_1}{p} + \frac{k_T}{T} \text{grad} T \right) = -\mathbf{g}_2 \quad (2.2)$$

де k_T – термодифузійне відношення. Величина k_T додатна (при не дуже низьких температурах), якщо індексом 1 позначати більш важкий компонент (або компонент з більшими розмірами молекул). Термодифузійний потік цього компонента спрямований у бік більш низьких температур (проти градієнта температури). Термодифузійний потік другого компонента спрямований зустрічно (і дорівнює термодифузійному потоку першого компонента).

Згідно з висновками кінетичної теорії Енскога та Чепмена

$$D_{12} = 2,66 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3(M_1 + M_2)/(2M_1M_2)}}{p\sigma_{12}^2\Omega^{(1,1)*}(T^*)}, \quad (2.3)$$

де $T^* = kT / \varepsilon_{12}$, ε_{12} , σ_{12} – параметри функції, що виражає потенціальну енергію взаємодії молекул першого та другого компонентів; k – стала Больцмана; $\Omega^{(1,1)*}(T^*)$ – приведений інтеграл взаємодії (зіткнень) молекул першого та другого компонентів. Тиск p підставляється у формулу (2.3) у паскалях, ε_{12} у джоулях, σ_{12} в ангстремах, величина D_{12} виходить у м²/с.

З достатньою для практики точністю у розрахунках можна використовувати модель Леннарда-Джонса, за якою потенціальна енергія взаємодії в залежності від відстані між молекулами r виражається формулою

$$\varphi_{12}(r) = 4\varepsilon_{12} \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.4)$$

Величина σ_{12} виражається через величини σ_1 і σ_2 (близькі до діаметрів молекул першого та другого компонентів) як середнє арифметичне

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (2.5)$$

а величина ε_{12} через величини ε_1 і ε_2 для компонентів – як середнє геометричне

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}. \quad (2.6)$$

Значення інтеграла $\Omega^{(1,1)*}(T^*)$, обчисленого з використанням потенціалу Леннарда-Джонса, наводяться для деяких значень T^* у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

**Значення приведених інтегралів $\Omega^{(1,1)*}(T^*)$ і $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$
при використанні потенціалу Леннарда-Джонса**

T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(2,2)*}$	T^*	$\Omega^{(1,1)*}$	$\Omega^{(2,2)*}$
0,5	2,066	2,257	7,0	0,7896	0,8727
1,0	1,439	1,587	8,0	0,7712	0,8538
1,5	1,198	1,314	9,0	0,7556	0,8379
2,0	1,075	1,175	10	0,7424	0,8242
2,5	0,9996	1,093	20	0,6640	0,7432
3,0	0,9490	1,039	30	0,6232	0,7005
3,5	0,9120	0,9999	50	0,5756	0,6504
4,0	0,8836	0,9700	100	0,5130	0,5882
4,5	0,8610	0,9464	200	0,4644	0,5320
5,0	0,8422	0,9269	400	0,4170	0,4811
6,0	0,8124	0,8963			

Кінетична теорія Енскога і Чепмена призводить і до формул для динамічної в'язкості [μ Па·с = кг/(м·с)] та теплопровідності газів [λ Вт/(м·К)]:

$$\mu = 2,67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)}; \quad (3.7)$$

$$\lambda = 8,32 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)}. \quad (3.8)$$

Тут σ , $T^* = kT/\varepsilon$, ε відносяться до чистих газів. Величина σ підставляється в ангстремах.

Значення інтеграла $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ при використанні потенціалу Леннарда-Джонса також наводяться в таблиці 2.1. Для найпростішої моделі, де молекули розглядаються як тверді сфери, $\Omega^{(1,1)*} = \Omega^{(2,2)*} \equiv 1$. При цьому не забезпечується необхідна точність розрахунків D_{12} , μ і λ . При розрахунку

теплопровідності багатоатомних газів до формули (2.8) необхідна поправка на вплив внутрішніх ступенів свободи обертання молекул і коливання в них атомних ядер. Поправочний множник Ейкена має вигляд

$$K = \frac{4c_v}{15R} + \frac{3}{5},$$

де c_v – молярна теплоємність при постійному об'ємі.

Маючи експериментальні значення в'язкості або теплопровідності чистих газів (в'язкість визначається в дослідах значно точніше, тому переважніше використовувати дані з в'язкості), можна за допомогою формули (2.7) або (2.8) і таблиці або формули для $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ визначити параметри σ і ϵ для газів (значення σ і ϵ для деяких газів наводяться в таблиці 2.2). Потім ці величини можна використовувати в розрахунках коефіцієнта дифузії D_{12} , застосовуючи формули (2.5) і (2.6) для визначення σ_{12} і ϵ_{12} . Зіставлення з наявними дослідними даними показує, що похибки подібного роду розрахунків не перевищують 5-7%, тобто не виходять за межі точності дослідів. Розрахунок теплопровідності та в'язкості за формулами (2.7) і (2.8) також відповідає точності дослідів.

Таблиця 2.2

Значення величин σ і ϵ для деяких газів

Газ	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$	Газ	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, \text{K}$
H_2	2,92	38,0	CH_4	3,80	144,0
Повітря	3,69	84,0	C_2H_5OH	4,46	391,0
N_2	3,75	79,8	C_6H_6	5,27	440,0
O_2	3,54	88,0	C_6H_{14}	5,91	413,0
CO	3,71	88,0	Ізооктан C_8H_{18}	7,79	428,0
CO_2	3,90	213,0			

Крім теоретичних формул для коефіцієнта дифузії та інших коефіцієнтів переносу є ряд напівемпіричних формул. Такі формули зручні

для приведення коефіцієнта дифузії від однієї температури до іншої. Достатньо простою та такою, що забезпечує прийнятну для практики точність, є формула Сезерленда в модифікації М.Д. Косова

$$D_{12} = D_{012} \frac{p_0}{p} \left[\frac{(C_1 + T_0)(C_2 + T_0)}{(C_1 + T)(C_2 + T)} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}}, \quad (2.9)$$

де D_{012} – коефіцієнт дифузії при тиску p_0 і температурі T_0 ; C_1 і C_2 – коефіцієнти Сезерленда для компонентів суміші, К.

Часто для розрахунку коефіцієнта дифузії використовується більш проста степенева формула

$$D_{12} = D_{012} \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n.$$

Із порівняння з формулою (2.9) видно, що показник степеня n може змінюватися від 2,5 (низькі температури, $T \ll C$) до 1,5 (високі температури, $T \gg C$). З теоретичної формули (2.3) також випливає, що при високих температурах показник буде наближатися до 1,5. У широкому температурному діапазоні, відповідному до умов практики, показник n більш високий і змінюється слабо. Тому при розрахунках часто беруть $n = 1,75$, що зазвичай відповідає середньому інтервалу температури при горінні, або іноді для простоти розрахунків приймають $n = 2$.

Значення D_{012} за нормальних умов для різних пар газів наведено у таблиці 2.3.

Коефіцієнти взаємної дифузії D_{012} за нормальних умов

$$(p_0 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па, } T_0 = 273 \text{ К})$$

Газова пара	$D_{012} \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	Газова пара	$D_{012} \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$
Водень – кисень	0,67 – 0,71	Кисень – повітря	0,178
Водень – азот	0,674 – 0,733	Кисень – вуглекислий газ	0,139
Водень – вуглекислий газ	0,539 – 0,550	Вуглекислий газ – окис вуглецю	0,137
Водень – окис вуглецю	0,537 – 0,651	Вуглекислий газ – метан	0,153
Водень – метан	0,63	Вуглекислий газ – повітря	0,138
Водень – водяна пара	0,752	Вуглекислий газ – азот	0,15
Водень – повітря	0,592 – 0,634	Водяна пара – повітря	0,22
Кисень – азот	0,181 – 0,187	Окис вуглецю – азот	0,192
Кисень – окис вуглецю	0,185		

Розрахунок дифузії у багатокомпонентних газових сумішах складний. У задачах горіння припустимо (через загальну складність таких задач і необхідність спрощень) використовувати квазібінарну модель дифузії, протиставляючи компоненту, що розглядається, (позначимо його індексом 1) суміш решти компонентів як єдиний газ. Відповідний коефіцієнт дифузії може бути оцінено знайдений за допомогою формули

$$D_{1n} = \frac{1 - x_1}{\frac{x_2}{D_{12}} + \frac{x_3}{D_{13}} + \frac{x_4}{D_{14}} + \dots}, \quad (2.10)$$

де $x_1 = p_1/p$; $x_2 = p_2/p$; $x_3 = p_3/p$ і т. д. – молярні частки компонентів у суміші; D_{12} ; D_{13} ; D_{14} і т. д. – коефіцієнти взаємної (бінарної) дифузії компонента 1 у суміші з компонентом 2, компонентом 3 і т. д.

Для бінарної суміші кінетична теорія Енскога і Чепмена дозволяє розрахувати і термодифузійне відношення k_T . Формули виявляються складними, а розрахунок за ними не забезпечує потрібної точності (на відміну від розрахунків коефіцієнта дифузії, в'язкості, теплопровідності). Особливу важливість має експериментальне визначення k_T .

Для процесів переносу в турбулентному потоці

$$D_T \equiv a_T \equiv \nu_T = l\omega' = l^2 \frac{d\omega}{dy}, \quad (2.11)$$

де D_T – коефіцієнт турбулентної дифузії (замінний коефіцієнт молекулярної дифузії в турбулентному потоці); $a_T = \lambda_T/\rho c_p$, λ_T – турбулентна температуропровідність і теплопровідність; $\nu_T = \mu_T/\rho$, μ_T – турбулентна кінематична та динамічна в'язкість; ω' – середньоквадратична пульсаційна швидкість; l – масштаб турбулентності. В оцінних розрахунках можна прийняти $l = d$, де d – характерний поперечний розмір каналу (для труби це діаметр).

Наведені співвідношення (2.1) і (2.2) для дифузії відповідають випадку, коли в системі (на її межах) не протікають фізичні або хімічні процеси. В протилежному випадку виникає додатковий молярний потік – стефанівський потік (вперше введений Стефаном при розгляді дифузійного випаровування рідини в газове середовище).

2.2. Приклади до розділу 2

Приклад 2.1. Обчислити коефіцієнт дифузії D_{12} для бінарної суміші пари ізооктану C_8H_{18} , близького за властивостями до бензину і гасу, з азотом N_2 при атмосферному тиску $1,01 \cdot 10^5$ Па і температурі 1450 К.

Розв'язання. Використовуємо формулу (2.3). Для опису взаємодії молекул застосуємо потенціал Леннарда-Джонса. Відповідні значення $\Omega^{(1,1)*}(T^*)$ наведені у таблиці 2.1. Для знаходження значення T^* необхідно попередньо визначити значення ε_{12}/k . За таблицею 2.2 для ізооктану $\varepsilon_{12}/k = 428$ К, а для азоту $\varepsilon_2/k = 79,8$ К. За формулою (2.6)

$$\varepsilon_{12}/k = \sqrt{428 \cdot 79,8} = 185 \text{ К.}$$

Для $T = 1450$ К маємо

$$T^* = 1450/185 = 7,84.$$

За допомогою таблиці 2.1 знаходимо

$$\Omega^{(1,1)*}(7,84) = 0,7896 - (0,7896 - 0,7712) \cdot 0,84 = 0,774.$$

З таблиці 2.2 для ізооктану $\sigma_1 = 7,79$ Å і для азоту $\sigma_2 = 3,75$ Å. За формулою (2.5)

$$\sigma_{12} = (7,79 + 3,75) / 2 = 5,77 \text{ Å.}$$

Молярні маси ізооктану та азоту відповідно дорівнюють $M_1 = 114$ кг/кмоль і $M_2 = 28$ кг/кмоль. Розрахунок за формулою (2.3) для $T = 1450$ К і тиску $p = 1,01 \cdot 10^5$ Па призводить до значення

$$D_{12} = 2,66 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{\frac{114 + 28}{2 \cdot 114 \cdot 28}} \cdot 1450^3}{1,01 \cdot 10^5 \cdot 5,77^2 \cdot 0,774} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Приклад 2.2. Розрахувати теплопровідність пари ізооктану при температурі 1450 К.

Розв'язання. Для розрахунків використаємо формулу (2.8). Для ізооктану $\sigma = 7,79$ Å, $\varepsilon/k = 428$ К, $M = 114$ кг/кмоль. При температурі 1450 К

$$T^* = 1450 / 428 = 3,39.$$

За допомогою таблиці 2.1 отримуємо

$$\Omega^{(2,2)*}(3,39) = 1,039 - (1,039 - 1) \cdot 0,39 / 0,5 = 1,01.$$

Тепер знаходимо теплопровідність λ° (без поправки Ейкена)

$$\lambda^\circ = 8,32 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\sqrt{1450/114}}{7,79^2 \cdot 1,01} = 0,48 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}).$$

Для температури, що розглядається, молярна теплоємність парів ізооктану при постійному об'ємі $c_v = 46,3R$. Поправочний коефіцієнт Ейкена

$$K = \frac{4 \cdot 4,63}{15} + \frac{3}{5} = 12,9.$$

Отже,

$$\lambda = K \lambda^\circ = 0,48 \cdot 10^{-2} \cdot 12,9 = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}.$$

Приклад 2.3. Обчислити значення коефіцієнта дифузії пари магнію в азоті за різних температур і тисків.

Розв'язання. Для розрахунків коефіцієнта дифузії пари металу в газі використаємо формулу (2.3), де величину $Q_{12}^{(1,1)} = \sigma_{12}^2 \Omega^{(1,1)*}(T^*)$ можна визначити за допомогою співвідношення

$$Q_{12}^{(1,1)} \left(\frac{kT}{I_2} \right)^m \alpha_2^{\frac{2}{3}} = \alpha \exp\left(b \frac{I_2}{I_1}\right),$$

де I_1, I_2 – енергія іонізації атома металу (пари металів практично одноатомні) і молекули газу (енергія, що потрібна для відриву електрона від нейтрального атома чи молекули); α – коефіцієнт поляризації газу (величина, що визначає дипольний момент $\pi = \alpha E$ молекули в електричному полі напруженістю E ; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = 0,863 еВ/К – стала Больцмана; $m = n - 1,5$ – показник температурної залежності $D_{12} \sim T^n$. Коефіцієнти a і b та показник m залежать від значень I_1 . Виразитимемо I_1 в атомних одиницях енергії (1 а.о. = 27,21 еВ), величини m і b визначаються співвідношеннями: $m = 0,15$; $b = 0,55$ при $I_1 = 0,14 \div 0,16$ а.о.; $m = 0,65I_1 + 0,45$; $b = 3,2I_1 + 0,045$ при $I_1 = 0,16 \div 0,33$ а.о.; $m = 0,25$; $b = 1,05I_1 + 0,7$ при $I_1 = 0,33 \div 0,39$ а.о.

При цьому $a = 0,35$, якщо $I_1 = 0,14 \div 0,19$ а.о., та $a = 0,32$, якщо $I_1 > 0,19$ а.о.

Узагальнення, яке розглядається, дозволяє визначати величину D_{12} для сумішей пар металів із газами з точністю, що збігається з точністю вихідних дослідних даних, зазвичай $\pm 15\%$.

Для магнію $I_1 = 7,64 \text{ eV} = 0,281 \text{ а.о.}$; для азоту N_2 $I_2 = 15,6 \text{ eV}$ і $\alpha_2 = 1,75 \text{ \AA}^3$. Отримуємо $m = 0,228$; $b = 0,944$; $a = 0,32$.

Для $T = 1000 \text{ К}$ маємо

$$Q_{12}^{(1,1)} = 1,75^{\frac{2}{3}} \left(\frac{15,6}{0,863 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} \right)^{0,228} \cdot 0,32 \exp \left(0,944 \cdot \frac{15,6}{7,64} \right) = 10,4 \text{ \AA}^2.$$

Для магнію $M_1 = 24,3 \text{ кг/кмоль}$, для азоту $M_2 = 28 \text{ кг/кмоль}$. При тиску $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ за формулою (2.3)

$$D_{12} = 2,66 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\sqrt{\frac{(24,3 + 28) \cdot 1000^3}{2 \cdot 24,3 \cdot 28}}}{1,01 \cdot 10^5 \cdot 10,4} = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Показник температурної залежності $n = m + 1,5 = 1,73$. Для температур, відмінних від 1000 К , і тисків, відмінних від $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$, величина D_{12} визначається співвідношенням (в $\text{м}^2/\text{с}$)

$$D_{12} = 1,59 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{1000} \right)^{1,73} \cdot \frac{1,01 \cdot 10^5}{p}.$$

Приклад 2.4. Використовуючи формулу (2.2) для масових дифузійних потоків у бінарній суміші $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ (у системі центру мас або, що те саме, центру інерції), отримати формулу для молярних дифузійних потоків $\mathbf{g}'_1, \mathbf{g}'_2$ (у системі центру об'єму).

Розв'язання. Використовуючи середні швидкості компонентів $\bar{\mathbf{v}}_1$ і $\bar{\mathbf{v}}_2$ можна записати для масових потоків наступні вирази:

$$\mathbf{g}_1 = \rho_1(\bar{\mathbf{v}}_1 - \mathbf{v}) = -\mathbf{g}_2 = -\rho_2(\bar{\mathbf{v}}_2 - \mathbf{v}),$$

де $\rho_1 = m_1 n_1 = M_1 p_1 / (RT)$; $\rho_2 = m_2 n_2 = M_2 p_2 / (RT)$ – масові густини компонентів; m_1, n_1, m_2, n_2 – маси молекул і кількості частинок на одиницю об'єму першого та другого компонентів відповідно; $\mathbf{v} = \frac{\rho_1}{\rho} \bar{\mathbf{v}}_1 + \frac{\rho_2}{\rho} \bar{\mathbf{v}}_2$ – середньомасова швидкість суміші; $\rho = \rho_1 + \rho_2 = M_{\text{сум}} p / (RT)$ – густина суміші.

Для запису молярних дифузійних потоків потрібно ввести середньомолярну швидкість суміші

$$\mathbf{v}' = \frac{\rho'_1}{\rho'} \bar{\mathbf{v}}_1 + \frac{\rho'_2}{\rho'} \bar{\mathbf{v}}_2,$$

де $\rho'_1 = \rho_1/M_1$, $\rho'_2 = \rho_2/M_2$ – молярні густини компонентів, а $\rho' = \rho'_1 + \rho'_2 = \rho/M_{\text{сум}} = p/(RT)$ – молярна густина суміші. Тоді можна записати:

$$\mathbf{g}'_1 = \rho'_1(\bar{\mathbf{v}}_1 - \mathbf{v}') = -\mathbf{g}'_2 = -\rho'_2(\bar{\mathbf{v}}_2 - \mathbf{v}').$$

Виключаючи з наведених виразів для масових і молярних дифузійних потоків швидкості $\bar{\mathbf{v}}_1$ і $\bar{\mathbf{v}}_2$, отримуємо після викладок

$$\mathbf{g}'_1 = -\mathbf{g}'_2 = \frac{M_{\text{сум}}}{M_1 M_2} \mathbf{g}_1 = -\frac{M_{\text{сум}}}{M_1 M_2} \mathbf{g}_2$$

або

$$\mathbf{g}'_1 = -\mathbf{g}'_2 = -\frac{pD_{12}}{RT} \left(\text{grad} \frac{p_1}{p} + \frac{k_T}{T} \text{grad} T \right),$$

причому

$$\mathbf{v} - \mathbf{v}' = \left(\frac{M_1}{M_{\text{сум}}} - 1 \right) \frac{p_1}{p} \bar{\mathbf{v}}_1 + \left(\frac{M_2}{M_{\text{сум}}} - 1 \right) \frac{p_2}{p} \bar{\mathbf{v}}_2.$$

Тільки при $M_1 = M_2 = M_{\text{сум}}$ різниця $\mathbf{v} - \mathbf{v}' = 0$ і $\mathbf{g}'_1 = \mathbf{g}_1/M_1 = -\mathbf{g}'_2 = -\mathbf{g}_2/M_2$. Не дуже великі відхилення від цього співвідношення виходять, наприклад, для суміші кисню ($M_1 = 35$ кг/кмоль) з азотом ($M_2 = 28$ кг/кмоль): при $p_1/p = 0,21$ $M_{\text{сум}}/(M_1 M_2) = 3,22 \cdot 10^{-2}$ кмоль/кг = 1/31,1 кмоль/кг, $\mathbf{g}'_1 = \mathbf{g}_1/31,1 = -\mathbf{g}'_2 = -\mathbf{g}_2/31$ кмоль/(м²·с), а при $p_1/p = 0,1$ $M_{\text{сум}}/(M_1 M_2) = 3,17 \cdot 10^{-2}$ кмоль/кг = 1/31,5 кмоль/кг, $\mathbf{g}'_1 = \mathbf{g}_1/31,5 = -\mathbf{g}'_2 = -\mathbf{g}_2/31,5$ кмоль/(м²·с).

Приклад 2.5. Визначити дифузійний потік пари (з урахуванням стефанівського) при випаровуванні з плоскої поверхні рідини при заданій її температурі.

Розв'язання. Потік пари залишається незмінним для будь-якої відстані від плоскої поверхні рідини і виражається (за відсутності термодифузії) співвідношенням (індексом 1 позначатимемо величини, що відносяться до пари, а індексом 2 – до газу)

$$g_1 = -\frac{M_1 M_2 p D_{12}}{M_{\text{сум}} RT} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right) + w_c \frac{M_1 p_1}{RT},$$

де w_c – поки невідома швидкість стефанівського потоку; ця швидкість знайдеться з умови рівності нулю потоку газу (вважаємо, що газ у рідині не розчиняється та не реагує з нею і з паром)

$$g_2 = \frac{M_1 M_2 p D_{12}}{M_{\text{сум}} RT} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right) + w_c \frac{M_2 (p - p_1)}{RT} = 0.$$

Отримуємо

$$w_c = -\frac{M_1}{M_{\text{сум}}} \frac{1}{(1 - p_1/p)} D_{12} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right).$$

Потім знаходимо (з урахуванням того, що $M_{\text{сум}} = (M_1 - M_2)p_1/p + M_2$)

$$g_1 = -\frac{M_1 p D_{12}}{RT(1 - p_1/p)} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right) = \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \frac{d}{dx} \ln \left(1 - \frac{p_1}{p} \right).$$

У всіх попередніх міркуваннях не обговорювалась сталість температури парогазової суміші по координаті x , тобто вважалось, що величина D_{12}/T може бути змінною. Можна врахувати термодифузію. Тоді у наведених виразах похідна $\frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right)$ заміниться сумою $\frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right) + \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx}$.

Проінтегруємо вираз для дифузійного потоку, вводячи постійну середню величину D_{12}/T (термодифузію не враховуємо). Вважаємо, що потік не змінюється за координатою x . Отримуємо для деякої відстані x від поверхні

$$g_1 = \frac{1}{x} \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \ln \frac{1 - p_1/p}{1 - p_{1\text{ пов}}/p},$$

де $p_{1\text{ пов}} = p_{1s}$ – тиск насиченої пари при температурі рідини.

Якщо на відстані $x = \Delta$ величину $p_1/p = p_{1\Delta}/p$ задано (зовнішнє середовище), то

$$g_1 = \frac{1}{\Delta} \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \ln \frac{1 - p_{1\Delta}/p}{1 - p_{1s}/p}.$$

Треба відмітити, що поперечний стефанівський потік впливає на примежовий шар, приводячи до збільшення його товщини при випаровуванні (або зменшення при конденсації, коли стефанівський потік спрямований до поверхні). Це призводить до зменшення дифузійного потоку при випаровуванні (або збільшення при конденсації) у порівнянні з потоком, обчисленим без урахування впливу на примежовий шар. Зручні в розрахунках формули, що враховують вплив поперечного потоку на примежовий шар (і перенос з поперечним потоком речовини, тепла та кількості руху), отримані інтегральним методом С.С. Кутателадзе та А.І. Леонтьєвим для поздовжньо обтічної пластини при ламінарному та турбулентному примежовому шарі. Ці формули, що виражають відношення коефіцієнтів обміну за наявності та відсутності поперечного потоку, справедливі не тільки для пластини, але і, наближено, для інших тіл.

Повертаючись до розгляду наведених вище формул, зауважимо, що стефанівський потік діє і за малих величин p_{1s}/p , $p_{1\Delta}/p$. Хоча при $p_{1s}/p \ll 1$ і $p_{1\Delta}/p \ll 1$ маємо

$$\ln \frac{1 - p_{1\Delta}/p}{1 - p_{1s}/p} \approx \frac{p_{1s}}{p} - \frac{p_{1\Delta}}{p}$$

і для g_1 отримуємо вираз

$$g_1 = \frac{1}{\Delta} \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \left(\frac{p_{1s}}{p} - \frac{p_{1\Delta}}{p} \right),$$

але тепер $g_2 \neq -g_1$, а $g_2 = 0$ за рахунок дії стефанівського потоку.

При значеннях p_{1s}/p , що наближаються до одиниці, потік пари g_1 дуже сильно зростає (при збереженні $g_2 = 0$). Наприклад, у випадку випаровування ізооктану при температурі рідини 362 К, коли $p_{1s} = 0,73 \cdot 10^5$ Па, із формули з логарифмом для атмосферного тиску і для $p_{1\Delta}/p = 0$ отримуємо, що потік пари g_1 зростає в $\frac{-\ln(1 - p_{1s}/p)}{p_{1s}/p} = 1,8$ рази, а при зниженні тиску p до $0,735 \cdot 10^5$ Па – у 5 разів. За рахунок

стефанівського потоку можна забезпечити практично будь-який потік пари, який відповідає теплу, що підводиться до поверхні та витрачається на випаровування.

При виведенні рівнянь використовувався вираз для масових дифузійних потоків у $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Звісно, ту ж поправку на вплив стефанівського потоку можна отримати, використовуючи вираз для молярних дифузійних потоків у $\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Приклад 2.6. Знайти дифузійні потоки компонентів (з урахуванням стефанівського потоку) при реакції на вуглецевій поверхні $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$.

Розв'язання. У цій реакції до стефанівського потоку призводить подвоєння об'єму газової фази (гази розглядатимемо як ідеальні). Зручно скористатися виразами для молярних дифузійних потоків, при цьому вважатимемо, що термодифузія відсутня. Загальний тиск p приймаємо постійним. Нехай горіння вуглецю відбувається у повітрі. Тоді матимемо трикомпонентну суміш газів: кисню O_2 , окису вуглецю CO , азоту N_2 . Використовуючи модель квазібінарної дифузії, запишемо, відносячи індекс 1 до кисню, індекс 2 до окису вуглецю та індекс 3 до азоту:

$$g'_1 = -\frac{pD_{1-\text{сум.}}}{RT} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right) + w'_c \frac{p_1}{RT};$$

$$g'_2 = -\frac{pD_{2-\text{сум.}}}{RT} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_2}{p} \right) + w'_c \frac{p_2}{RT};$$

$$g'_3 = -\frac{pD_{3-\text{сум.}}}{RT} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_3}{p} \right) + w'_c \frac{p_3}{RT},$$

де $D_{1-\text{сум.}}, D_{2-\text{сум.}}, D_{3-\text{сум.}}$ – квазібінарні коефіцієнти дифузії компонентів у суміші, що визначаються формулою (2.10); w'_c – швидкість стефанівського потоку.

При стехіометрії реакції $g'_1 = -g'_2/2$. Крім того, потік азоту повинен дорівнювати нулю $g'_3 = 0$. Ці умови дозволяють визначити w'_c і знайти

вирази для потоків. Попередньо обчислимо квазібінарні коефіцієнти дифузії, використовуючи формулу (2.10). Нехай для визначеності $T = 1600 \text{ К}$, $p = 10^5 \text{ Па}$, склад суміші наступний: молярна частка кисню $x_1 = 0,15$, молярна частка окису вуглецю $x_2 = 0,15$, молярна частка азоту $x_3 = 0,7$. Якщо обчислити значення D_{ij} для сумішей кисню та азоту, кисню та окису вуглецю, окису вуглецю та азоту, то, використовуючи формулу (2.10), отримаємо для умов, що розглядаються: $D_{1\text{-сум.}} = 3,5 \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{2\text{-сум.}} = 3,47 \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{3\text{-сум.}} = 3,46 \text{ см}^2/\text{с}$.

Цілком припустимо ввести середнє значення $D = D_{i\text{-сум.}} = 3,47 \text{ см}^2/\text{с}$ (з ваговим коефіцієнтом 0,15 для O_2 , 0,15 для CO і 0,7 для N_2). Це значно спростить визначення w'_C і потоків. У результаті виходить:

$$w'_C = \frac{D}{1 + p_1/p} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right);$$

$$g'_1 = -\frac{pD}{RT} \frac{1}{1 + p_1/p} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right);$$

$$g'_2 = -2g'_1 = \frac{pD}{RT} \frac{2}{1 + p_1/p} \frac{d}{dx} \left(\frac{p_1}{p} \right).$$

Співмножник $1/(1 + p_1/p)$ помітно відрізнятиметься від одиниці для збагаченого киснем повітря (при цьому величина D буде дещо ближче до величини $D_{1\text{-сум.}}$, ніж у наведеній вище оцінці). Наприклад, при $p_1/p = 0,8$ отримуємо $1/(1 + p_1/p) = 0,555$ і $2/(1 + p_1/p) = 1,11$.

Приклад 2.7. Визначити коефіцієнт масовіддачі при випаровуванні з поверхні краплі. Крапля не містить розчиненого газу. Загальний тиск p у газі постійний.

Розв'язання. Грунтуючись на результатах розв'язання прикладу 2.5, можна записати для щільності потоку пари (з урахуванням стефанівського потоку) наступний вираз

$$g_1 = \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \frac{d}{dr} \ln \left(1 - \frac{p_1}{p} \right),$$

де r – поточний радіус (відстань у газовому середовищі від центру краплі). Задачу вважатимемо сферично симетричною, тобто будемо визначати середній за поверхнею краплі коефіцієнт обміну. Введемо також середню за температурою величину D_{12}/T . Повний потік пари G_1 крізь сферичну поверхню радіусу r залишається незмінним для різних r (у межах $r_k < r < r_{пл}$, де r_k – радіус краплі, а $r_{пл}$ – середній радіус умовної нерухомої газової плівки навколо краплі – приведеної плівки, в якій здійснюються молекулярні процеси переносу; поза плівкою середовище має ті ж характеристики, що і при нескінченному віддаленні від краплі):

$$G_1 = 4\pi r^2 g_1 = 4\pi r^2 \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \frac{d}{dr} \ln \left(1 - \frac{p_1}{p} \right) = const.$$

Інтегруючи цей вираз за r в межах від r_k до $r_{пл}$ і за p_1 від парціального тиску пари біля поверхні $p_{1\text{ пов}}$ до парціального тиску пари у середовищі $p_{1\text{ сер}}$ отримуємо

$$G_1 = 4\pi \frac{r_{пл} r_k}{r_{пл} - r_k} \frac{M_1 p D_{12}}{RT} \ln \frac{1 - p_{1\text{ сер}}/p}{1 - p_{1\text{ пов}}/p}.$$

Коефіцієнт масовіддачі α_D вводиться співвідношенням

$$G_1 = \alpha_D \frac{M_1 p}{RT} \left(\frac{p_{1\text{ пов}}}{p} - \frac{p_{1\text{ сер}}}{p} \right) 4\pi r_k^2,$$

де T – середня температура.

Тоді

$$\alpha_D = 2 \frac{D_{12}}{\delta} \frac{r_{пл}}{r_{пл} - \delta/2} \frac{1}{1 - p_{1\text{ пов}}/p} \frac{\ln(1 + B)}{B},$$

де $\delta = r_k$ – діаметр краплі; $B = \frac{p_{1\text{ пов}} - p_{1\text{ сер}}}{p - p_{1\text{ пов}}}$ – параметр масовіддачі

(безрозмірна величина).

Можна переписати знайдений вираз, використовуючи дифузійний критерій Нуссельта

$$Nu_D = \frac{\alpha_D \delta}{D_{12}} = 2 \frac{r_{пл}}{r_{пл} - \delta/2} \frac{1}{1 - p_{1\text{ пов}}/p} \frac{\ln(1 + B)}{B}.$$

Отже отримали вирази для α_D і Nu_D з урахуванням переносу пари зі стефанівським потоком.

В окремому випадку при $r_{пл} \gg \delta/2$ маємо

$$Nu_D = 2 \frac{1}{1 - p_{1\text{ пов}}/p} \frac{\ln(1 + B)}{B}.$$

При $B \rightarrow 0$ величина

$$\frac{\ln(1 + B)}{B} \rightarrow 1.$$

При $B \rightarrow \infty$, що має місце при $p_{1\text{ пов}} \rightarrow p$, величина

$$\frac{\ln(1 + B)}{(1 - p_{1\text{ пов}}/p)B} \rightarrow \infty.$$

Таким чином, за рахунок впливу стефанівського потоку дифузійний критерій Нуссельта та коефіцієнт масовіддачі зростають.

Якщо $r_{пл}$ несильно перевершує радіус краплі r_k , проявиться ще вплив збільшення $r_{пл}$ за рахунок дії стефанівського потоку, що послабить збільшення масовіддачі (величина $r_{пл}/r_k$ буде функцією параметра B). Відповідні розрахунки можна провести, використовуючи формули С.С. Кутателадзе та А.І. Леонтьєва, про які йшлося в прикладі 2.5. Поправки будуть суттєвими при сильному обтіканні краплі, коли відношення $r_{пл}/r_k$ несильно перевищує одиницю.

Використовуючи отримані формули для α_D і Nu_D , можна проводити розрахунки випаровування крапель у газовому середовищі. Однак для цього необхідно встановити температуру поверхні, що визначає тиск пари біля поверхні (який можна вважати рівним тиску насиченої пари). Отже, необхідно провести розрахунок теплообміну.

2.3. Задачі до розділу 2

2.1. Провести розрахунок коефіцієнта дифузії для сумішей кисень – азот, кисень – вуглекислий газ, окис вуглецю – азот, окис вуглецю – кисень при температурі 1600 К та атмосферному тиску $1,01 \cdot 10^5$ Па. Привести коефіцієнт дифузії до тиску $1,01 \cdot 10^6$ Па і $1,01 \cdot 10^4$ Па.

2.2. Провести розрахунок коефіцієнта дифузії для суміші пар ізооктану з азотом при температурах 500, 1000, 1240, 1450, 1530 і 1680 К та атмосферному тиску $1,01 \cdot 10^5$ Па.

2.3. Розрахувати теплопровідність азоту N_2 при температурах 500, 1000, 1240, 1450, 1530, 1680, 2500 і 3600 К. При обчисленні поправки Ейкена прийняти для азоту відповідно до температур $c_v = 2,6R, 3R, 3,06R, 3,15R, 3,17R, 3,22R, 3,4R, 3,46R$.

2.4. Використовуючи наведені у прикладі 2.3 формули, обчислити коефіцієнт дифузії пари алюмінію в азоті при різних температурах і тисках.

2.5. Визначити коефіцієнт приведення $A = M_{\text{сум}}/(M_1M_2)$ від масового дифузійного потоку (в системі центру мас) до молярного (в системі центру об'єму) для суміші пари ізооктану з азотом N_2 при відносному тиску (молярній частці) ізооктану p_1/p , що становить 0,1; 0,5; 0,9.

2.6. Провести розрахунок коефіцієнта дифузії пари етилового спирту C_2H_5OH в азоті N_2 при температурах 1000, 1450 і 1680 К та атмосферному тиску $1,01 \cdot 10^5$ Па.

2.7. Знайти дифузійний потік (з урахуванням стефанівського) при випаровуванні з плоскої поверхні рідкого етилового спирту. Поверхня обтікається потоком азоту. Загальний тиск атмосферний. Температура поверхні спирту 340 К, тиск насиченої пари біля поверхні $p_{1 \text{ пов}} = 0,66 \cdot 10^5$ Па. Середня температура газу в приповерхневому шарі становить 1000 К. До цієї температури віднесемо коефіцієнт дифузії пари спирту в азоті, тоді $D_{12} = 1 \cdot 10^{-4}$ м²/с (див. задачу 2.6). При розрахунку дифузійного потоку товщину приповерхневого шару Δ прийняти рівною 1 мм і 0,1 мм, вважаючи,

що азот поза приповерхневим шаром не містить пари спирту (тобто на відстані Δ від поверхні $p_{1\Delta} = 0$). Термодифузією, внесок якої дуже невеликий, знехтувати.

2.8. Провести розрахунок випаровування магнію з поверхні плоскої рідкої плівки, обтічної азотом. Загальний тиск $1,01 \cdot 10^5$ Па, середня температура приповерхневого шару 2000 К (до цієї температури віднести коефіцієнт дифузії, використовуючи результати розрахунків з прикладу 2.3). Прийняти, як і в попередній задачі, $\Delta = 1$ мм і 0,1 мм.

2.9. Провести аналогічні задачі 2.8 розрахунки для випаровування алюмінію (значення коефіцієнта дифузії пари алюмінію в азоті прийняти за даними розрахунку із задачі 2.4). Температура поверхні алюмінію дорівнює 2500 К, середня температура приповерхневого газового шару дорівнює 3000 К.

2.10. Визначити дифузійний критерій Нуссельта для краплі рідкого палива, що випаровується у нерухоме безмежне газове середовище, при $p_{1\text{сер}} = 0$ та чотирьох значеннях $p_{1\text{пов}}/p = 0,1; 0,5; 0,9; 0,99$.

2.11. Оцінити коефіцієнт турбулентного обміну $D_T = a_T = \nu_T$ при турбулентній течії в трубі (число Рейнольдса $Re > 10^4$) діаметром $d = 0,2$ м; швидкість течії w дорівнює 10 і 100 м/с; інтенсивність турбулентності $w'/w = 0,03$. Масштаб турбулентності прийняти чисельно рівним діаметру труби.

РОЗДІЛ 3

КІНЕТИКА ГОРІННЯ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ

3.1. Загальні положення хімічної кінетики

Акти хімічного перетворення відбуваються при зіткненнях молекул, тобто при достатньому їх зближенні. Для бімолекулярної реакції (типу $A+B \rightarrow C$) повне число зіткнень молекул А і В за одиницю часу в одиниці об'єму газу становить:

$$Z = \bar{u} \sigma_{AB} n_A n_B, \quad (3.1)$$

де

$$\bar{u} = \left[\frac{8kT}{\pi m} \right]^{0.5},$$

\bar{u} – середня відносна швидкість молекул за температури Т (середня теплова швидкість), м/с; $m = m_A m_B / (m_A + m_B)$ — приведена маса молекул (виводиться з виразів для пружного зіткнення частинок), кг; m_A, m_B — маса молекул А и В, кг; $\sigma_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2$ — площа перерізу взаємодії молекул, що стикаються (у найпростішому випадку молекули розглядаються як тверді сфери), м².

Для визначення числа активних зіткнень молекул Z_a , що призводять до хімічної реакції, необхідно із загального числа зіткнень молекул А і В виділити зіткнення, енергія яких більша за енергію активації Е. Для ідеального газу Z_a легко визначається на підставі закону розподілу енергій Максвелла-Больцмана. Відповідний вираз має вигляд:

$$Z_a = \bar{u} \sigma_{AB} n_A n_B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.2)$$

На практиці не всі зіткнення, за яких енергія перевищує енергію активації, призводять до хімічної реакції, тому що для перебігу реакції необхідно, щоб молекули, які зіштовхуються, були належним чином зорієнтовані між собою і ці зіткнення тривали певний проміжок часу. Тому

для розрахунку швидкості бімолекулярної реакції W в $1/(m^3 \cdot s)$ вводять імовірнісний, або стеричний, коефіцієнт P , який може змінюватися в межах від 1 до 10^{-7} . Тоді

$$W = -\frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{dn_B}{d\tau} = P\bar{u}\sigma_{AB}n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.3)$$

або

$$W = k_0 n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Величина $k_0 = P\bar{u}\sigma_{AB}$, пропорційна числу зіткнень і стеричному фактору, називається передекспоненційним множником та пропорційна \sqrt{T} , так як $\bar{u} \sim \sqrt{T}$. Добуток $k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ називають константою швидкості реакції k . Оскільки k_0 залежить від температури набагато слабкіше, ніж $e^{-\frac{E}{RT}}$, то k_0 часто вважають постійним множником, що не залежить від T .

Для визначення швидкості реакції в моль/ $(m^3 \cdot s)$ необхідно результат, отриманий за (3.3), розділити на число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

Розмірність k_0 і відповідно k залежить від порядку реакції. Для гомогенних реакцій першого порядку розмірність 1/с, для гомогенних реакцій другого порядку вона m^3/s , якщо концентрація молекул вимірюється в $1/m^3$, або $m^3/(mоль \cdot s)$, якщо концентрація буде в моль/ m^3 .

У разі однакових молекул, що стикаються ($A=B$), величини Z , Z_a і W потрібно зменшити вдвічі, оскільки в іншому разі кожне зіткнення було б враховано двічі: один раз як A з B , а інший раз як B з A , що за умови $A=B$ невірно.

Часто концентрації реагуючих речовин виражають у молях на літр (C_i). Тоді в (3.1), (3.2) та (3.3) замість n_i (в $1/m^3$) потрібно підставляти

$$n_i = C_i N_A \cdot 10^3 \quad (3.4)$$

де 10^3 — числовий коефіцієнт, що переводить літри в m^3 .

3.2. Адіабатне теплове самозаймання

Тепловиділення та саморозігрів реагуючої системи вносить істотні зміни в процес хімічного реагування. За відсутності відведення тепла від реагуючої системи (адіабатний процес) усе тепло, що виділяється в результаті хімічної реакції за час $d\tau$, йде на нагрівання суміші:

$$-Q_p W V d\tau = \rho_0 c_v V dT$$

де V – об'єм посудини, у якій протікає реакція, м³.

В адіабатному процесі внаслідок подібності полів концентрацій і температур диференціальне рівняння, що описує процес самозаймання суміші (якщо вважати його реакцією першого порядку), у безрозмірному вигляді можна записати як

$$\frac{d\theta}{d\xi} = (1 - \theta)e^{-Arr/\theta}$$

— для закритої судини:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = (1 - \theta) \frac{\theta_0}{\theta} e^{-Arr/\theta}$$

— для проточної камери з початковими умовами: $\theta = \theta_0$ при $\xi = 0$; $\theta = 1$ при $\xi \rightarrow \infty$.

Час прихованого протікання процесу між початком його (або моментом змішування реагуючих компонентів, або початком нагріву, або моментом впуску суміші в реагуючу камеру - залежно від виду експерименту) і моментом появи зовнішніх ефектів називають періодом індукції (часом індукції). Для кількісного опису цієї величини доцільно пов'язати її з якою-небудь характерною точкою процесу. У якості періоду індукції можна прийняти час досягнення максимального темпу зростання швидкості тепловиділення, тобто максимуму другої похідної температури за часом. Це представлення відповідає фізичному сенсу періоду індукції, оскільки з цього моменту починається різке збільшення швидкості реакції. Розв'язання

диференціальних рівнянь на ЕОМ дає такі значення періоду індукції з урахуванням вигорання:

для закритої судини

$$\xi_a = 0,0125 \exp \frac{Arr}{\theta_0}; \quad (3.5)$$

для проточної камери

$$\xi_a = 2 \exp \left(0,9 \frac{Arr}{\theta_0} \right). \quad (3.6)$$

Період індукції для закритої судини, розрахований аналітично без урахування вигорання (наближення Д. А. Франк-Каменецького), визначається як

$$\xi'_a = \frac{\theta_0^2 \exp \frac{Arr}{\theta_0}}{(1 - \theta_0) Arr}. \quad (3.7)$$

За досить низьких початкових температур у сумішей з малою реакційною здатністю період індукції може виявитися досить великим. Оскільки за розглянутих (адіабатних) умов підвищення температури можливе тільки за рахунок хімічної реакції, то вигорання пального буде також великим. Чим більша початкова температура або менший критерій Арреніуса, тим меншим буде вигорання. Для того щоб займання відбулося в заданий проміжок часу, з формули (3.5) або (3.6) можна знайти необхідну мінімальну початкову температуру.

Температуру, що відповідає максимуму другої похідної температури за часом, назвемо температурою займання. Вона може вважатися фізико-хімічною константою суміші, оскільки для адіабатних умов не залежить ані від початкової температури, ані від схеми організації процесу. Для займання і в закритій судині, і в проточній камері цю температуру можна обчислити за формулою:

$$\Theta_B = 0,6 \exp(0,04 Arr), \quad (3.8)$$

справедливою для сумішей у діапазоні $0,5 < Arr \leq 10$.

Температура в точці перегину температурної кривої, що відповідає максимуму тепловиділення (максимум першої похідної температури за часом), не залежить від початкової температури і дорівнює

$$\theta^* = 0,5Arr \left(\sqrt{1 + \frac{4}{Arr}} - 1 \right). \quad (3.9)$$

Якщо прийняти за період горіння час різкого зростання температури, то з деяким наближенням він визначається як

$$\xi_{\Gamma} = \frac{1 - \theta_0}{1 - \theta^*} e^{Arr/\theta^*}. \quad (3.10)$$

Як показують розрахунки (див. приклад 3.3), період горіння становить незначну частку процесу займання, так як весь процес реагування визначається переважно періодом індукції, особливо за низьких початкових температурах суміші.

3.3. Теплове займання при наявності тепловідведення

За наявності тепловідведення в доквілля процес займання різко змінюється і показники займання залежать від інтенсивності тепловідведення. Якщо в адіабатному процесі поля температур та концентрацій подібні, то за наявності теплообміну доводиться враховувати реальну картину розподілу концентрацій та температур усередині закритої судини чи проточної камери.

Система рівнянь теплового та матеріального балансів у безрозмірному вигляді для суміші (для реакції першого порядку) у закритій судині, температура стінок якої підтримується постійною, рівною початковій температурі суміші ($T_{ст} = T_0$), матиме вигляд

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\xi} &= (1 - \theta_0)\sigma e^{-Arr/\theta - \mu(\theta - \theta_{ст})}; \\ \frac{d\sigma}{d\xi} &= -\sigma e^{-Arr/\theta} \end{aligned} \right\}$$

з початковими умовами:

$$\text{при } \xi = 0 \quad \sigma = 1, \quad \theta = \theta_0; \quad \text{при } \xi \rightarrow \infty \quad \sigma = 0, \quad \theta = \theta_{\text{ст}}.$$

Тут

$$\mu = \frac{\alpha F}{V k_0 c_v \rho_0}.$$

Система рівнянь для проточної камери (при постійному тиску) відрізняється від системи рівнянь для закритої судини лише наявністю множника θ_0/θ у першому доданку правої частини рівнянь.

Аналітичний розв'язок повної системи рівнянь одержати не можна. Тож для спрощення аналізу процесу зазвичай вигорання пального період за індукції вважають зневажливо малим і не враховують. Тоді за теорією теплового вибуху Н. Н. Семенова критичний критерій тепловідведення для закритої судини визначається як

$$\mu'_{\text{кр}} = \frac{Arr(1 - \theta_0) \exp(-Arr/\theta_{\text{кр}})}{\theta_{\text{кр}}}, \quad (3.11)$$

де

$$\theta_{\text{кр}} = 0,5 Arr \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\theta_{\text{ст}}}{Arr}} \right) \quad (3.12)$$

Розв'язок системи диференціальних рівнянь чисельними методами на ЕОМ з урахуванням вигорання у період індукції дає такі значення критичного критерію тепловідводу:

для закритої судини

$$\mu_{\text{кр}} = 10 \exp\left(-0,9 \frac{Arr}{\theta_0}\right); \quad (3.13)$$

для проточної камери:

$$\mu_{\text{кр}} = 55 \exp\left(-0,95 \frac{Arr}{\theta_0}\right). \quad (3.14)$$

Порівняння значень $\mu_{кр}$, розрахованих без урахування вигоряння за індукційний період і з урахуванням його, показує, що в першому випадку це значення буде значно завищено.

Порівняння кривих зміни температури, концентрації та швидкості тепловиділення в залежності від часу показує, що займання суміші за наявності тепловідведення відбувається за більший проміжок часу, ніж за адіабатних умов ($\mu = 0$), а максимальна температура процесу зменшується порівняно з адіабатною температурою горіння.

Обробка розв'язків системи рівнянь займання показала, що відносна зміна періоду індукції практично не залежить від початкових умов та характеристик суміші і може бути визначена за формулами:

для закритої судини

$$\frac{\xi_a}{\xi_T} = 1,08 - 0,63 \frac{\mu}{\mu_{кр}}; \quad (3.15)$$

для проточної камери

$$\frac{\xi_a}{\xi_T} = 1 - 0,292 \frac{\mu}{\mu_{кр}} - 0,206 \left(\frac{\mu}{\mu_{кр}} \right)^2. \quad (3.16)$$

За виразом (3.15) можна розрахувати необхідні мінімальні розміри закритої судини з тим, щоб умови займання мало відрізнялися від адіабатних. Для цього необхідно, щоб виконувалась умова

$$\mu/\mu_{кр} \leq 0,125. \quad (3.17)$$

Максимальна температура процесу в залежності від умов тепловідведення у проміжку $0 < \mu/\mu_{кр} \leq 0,9$ визначається виразом

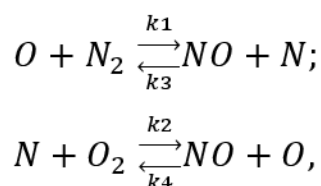
$$\theta_M = 1 - (1,75 - 0,15Arr)\theta_0 \left(\frac{\mu}{\mu_{кр}} \right)^{1,2}. \quad (3.18)$$

Застосовується як для закритої судини, так і для проточної камери.

3.4. Ланцюгові реакції

Існує велика кількість реакцій, які можуть протікати зі значними швидкостями і за порівняно низьких температур. Для таких реакцій розрахункові швидкості, знайдені за допомогою формальної кінетики, виявляються значно меншими. Це пояснюється тим, що реакції проходять проміжні стадії – найпростіші реакції з активними центрами і низькими енергіями активації. Як активні центри можуть виступати атоми речовин (наприклад, Н або О), радикали типу ОН і НО₂, перекиси типу Н₂О₂ тощо. Такі реакції називаються ланцюговими. За ланцюговим механізмом протікають, наприклад, реакції горіння водню й окису вуглецю (у кисні за наявності водяної пари), реакції утворення оксидів азоту в процесі горіння в топках парогенераторів тощо. Оскільки для всіх типів реакцій не існує нині загальних розрахункових виразів, то розглянемо ланцюговий механізм реакцій на прикладі утворення оксидів азоту. Внаслідок високої токсичності оксидів азоту дослідження, спрямовані на зниження утворення цих оксидів у процесах горіння, мають важливе значення.

Згідно з теорією Семенова – Зельдовича – Франк-Каменецького розглядається сукупність ланцюгових реакцій за участю атомарного азоту та кисню:



де k_1, k_2, k_3, k_4 – константи швидкості прямих і зворотних реакцій.

Умови рівноваги реакцій мають вигляд

$$\begin{cases} K_{p1} = \frac{C_{(NO)}C_{(N)}}{C_{N_2}C_{(O)}} = \frac{k_1}{k_3}; & K_{p2} = \frac{C_{(NO)}C_{(O)}}{C_{O_2}C_{(N)}} = \frac{k_2}{k_4}; \\ K_p^2 = K_{p1}K_{p2} = \frac{k_1k_2}{k_3k_4} = \frac{C_{(NO)}^2}{C_{N_2}C_{O_2}} = \frac{64}{3} \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^6}{RT}\right), \end{cases} \quad (3.19)$$

де K_{p1} , K_{p2} , K_p – константи рівноваги реакцій окремо та процесу загалом; дужки біля індексів концентрацій означають, що розглядаються рівноважні значення.

Будемо вважати, що азот палива, який виділяється під час його термічного розкладання, перебуває в атомарному стані і що саме він визначає розвиток зазначених ланцюгових реакцій. У першому наближенні вважаємо, що концентрація атомарного азоту ($C_{N,0}$) постійна і дорівнює його виходу внаслідок термічного розкладання. Можна вважати, що швидкість зміни концентрацій O та N менша, ніж швидкість зміни концентрації NO. Тоді матимемо

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = C_{N,0} \left[\frac{k_1 C_{N_2}}{k_1 C_{N_2} + k_4 C_{NO}} (k_3 C_{NO} + k_2 C_{O_2}) - k_3 C_{NO} + k_2 C_{O_2} - \frac{k_4 C_{NO}}{k_1 C_{N_2} + k_4 C_{NO}} (k_3 C_{NO} + k_2 C_{O_2}) \right].$$

Враховуючи, що $k_1 C_{N_2} \gg k_4 C_{NO}$, після перетворень отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{NO}}{d\tau} &= C_{N,0} \left(2k_2 C_{O_2} - \frac{k_3 k_4 C_{NO}^2}{k_1 C_{N_2}} - \frac{k_2 k_4 C_{NO} C_{O_2}}{k_1 C_{N_2}} \right) = \\ &= k_2 C_{O_2} C_{N,0} \left(2 - \frac{k_3 k_4 C_{NO}^2}{k_1 k_2 C_{N_2} C_{O_2}} - \frac{k_4 C_{NO}}{k_1 C_{N_2}} \right) = k_2 C_{O_2} C_{N,0} \left(2 - \frac{C_{NO}^2}{C_{(NO)}^2} \right). \end{aligned}$$

Якщо прийняти, що

$$\sigma_{NO} = C_{NO}/C_{(NO)} \quad (3.20)$$

– безрозмірна концентрація оксидів азоту,

$$Ho = k_2 C_{O_2} C_{N,0} \tau / C_{(NO)} \quad (3.21)$$

– безрозмірний час, то рівняння зміни концентрації оксидів азоту в безрозмірному вигляді матиме вигляд

$$\frac{d\sigma_{NO}}{dHo} = 2 - \sigma_{NO}^2.$$

Для ізотермічної топки

$$\sigma_{NO} = \sqrt{2} \frac{\exp(2\sqrt{2}Ho) - 1}{\exp(2\sqrt{2}Ho) + 1}. \quad (3.22)$$

Концентрація азоту (в моль/м³), отриманого в результаті термічного розкладання палива, дорівнює

$$C_{N,0} = \beta \frac{N^P \cdot 273}{14V_T T}, \quad (3.23)$$

де β – уточнення на ступінь конверсії азоту палива; $\beta=0,02$ для кузнецького вугілля; 0,4 для торфу в топці з амбразурами; 0,5 для мазуту.

Рівноважна концентрація оксидів азоту легко визначається з (3.19):

$$C_{(NO)} = K_p \sqrt{C_{N_2} C_{O_2}}, \quad (3.24)$$

де

$$C_{O_2} = 0,21(\alpha - 1) \frac{V^0 P}{V_T RT}; \quad (3.25)$$

$$C_{N_2} = 0,79\alpha \frac{V^0 P}{V_T RT}. \quad (3.26)$$

Час перебування продуктів згоряння в топці визначається формулою

$$\tau = \frac{V_T \cdot 273}{BV_T T}, \quad (3.27)$$

де V_T – об'єм топки, м³; B — витрата палива, кг/с.

Константу швидкості реакції k_2 для різних палив у широкому діапазоні зміни коефіцієнта надлишку повітря і температури процесу можна представити експериментальною залежністю

$$k_2 = 4,0 * 10^{19} \exp\left(-\frac{540,1 * 10^6}{RT}\right). \quad (3.28)$$

Концентрацію C_{NO} (у моль/м³) легко привести до концентрації двоокису азоту C_{NO_2} , що утворюється з NO під впливом сонячних промінів за присутності вуглеводнів у разі потрапляння NO в атмосферу:

$$C_{NO_2} = C_{NO} \frac{V_{\Gamma} \cdot 46T}{V_{\Gamma}^{сух} \cdot 273}, \quad (3.29)$$

де 46 – молекулярна маса NO_2 ; таким чином, C_{NO_2} отримуємо в $кг/м^3$.

З огляду на те, що в топках парогенераторів максимальна температура газів $T_M \approx (0,80 \div 0,87)T_a$, а температура на виході з топки $T_T'' \approx (0,70 \div 0,75)T_a$, у першому наближенні можемо вважати топку ізотермічною та приймати температуру по всій висоті топки такою, що дорівнює T_M .

3.5. Приклади до розділу 3

Приклад 3.1. Розрахувати загальне число зіткнень в одиниці об'єму за одиницю часу молекул A і B , якщо в суміші міститься $2/3$ усіх молей сорту A і $1/3$ усіх молей сорту B . Маса молекул сорту A і B відповідно дорівнюють: $m_A = 4,65 \cdot 10^{-26}$ кг, $m_B = 5,31 \cdot 10^{-26}$ кг; діаметри молекул A і B становлять: $\delta_A = 4,5 \cdot 10^{-10}$ м; $\delta_B = 3,6 \cdot 10^{-10}$ м.

Тиск у суміші $P = 1,47 \cdot 10^5$ Па, температура суміші $T = 900$ К.

Розв'язання. Загальне число зіткнень молекул за 1 с в $1 м^3$ можна визначити з виразу (3.1).

Згідно з рівнянням стану ідеального газу число молекул в одиниці об'єму i -го компонента в багатокомпонентній суміші $n_i = x_i P_{заг} / (kT)$, де x_i – молярна частка i -го компонента. Отже:

$$n_A = \frac{2}{3} \cdot \frac{1,47 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 900} = 7,89 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3};$$

$$n_B = \frac{1}{3} \cdot \frac{1,47 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 900} = 3,94 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}.$$

Переріз зіткнень

$$\sigma_{AB} = \pi \left(\frac{4,5 \cdot 10^{-10} + 3,6 \cdot 10^{-10}}{2} \right)^2 = 51,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Приведена маса молекул

$$m = \frac{4,65 \cdot 10^{-26} \cdot 5,31 \cdot 10^{-26}}{4,65 \cdot 10^{-26} + 5,31 \cdot 10^{-26}} = 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Середня відносна швидкість

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 900}{3,14 \cdot 2,5 \cdot 10^{-26}}} = 1,13 \cdot 10^3 \text{ м/с .}$$

Тепер можна визначити загальне число зіткнень

$$\begin{aligned} Z &= 1,13 \cdot 10^3 \cdot 51,5 \cdot 10^{-20} \cdot 7,89 \cdot 10^{24} \cdot 3,94 \cdot 10^{24} = \\ &= 1,81 \cdot 10^{34} \text{ (м}^3 \cdot \text{с)}^{-1}. \end{aligned}$$

Приклад 3.2. Визначити час розкладання 2%-ого йодистого водню за формулою $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ при температурі $T=750 \text{ К}$ і $n_{HI} = 0,09 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Відомо, що енергія активації $E = 186,3 \text{ МДж/кмоль}$, стеричний фактор $P=1$, а розмір молекули йодистого водню $\delta_{HI} = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Розв'язання. Під час розрахунку необхідно враховувати, що стикаються дві однакові молекули HI . Переріз зіткнень

$$\sigma_{HI} = 3,14 \times (3,4 \cdot 10^{-10})^2 = 36,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Враховуючи, що молекулярна маса чисельно дорівнює масі молекули в атомних одиницях маси (а. о.), а 1 а. о. = $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, можна визначити:

$$\begin{aligned} m_{HI} &= (M_H + M_I) \times 1,66 \cdot 10^{-27} = (1,0 + 126,9) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = \\ &= 2,12 \cdot 10^{-25} \text{ кг.} \end{aligned}$$

Тоді приведена маса молекул буде $m=1,06 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$. Тепер визначимо за формулою (3.3) швидкість хімічної реакції:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}W &= -\frac{1}{2} \frac{dn_{HI}}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 750}{3,14 \cdot 1,06 \cdot 10^{-25}}} \cdot 36,3 \cdot 10^{-20} \times \\ &\times n_{HI}^2 \exp\left(-\frac{186,3 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 750}\right) = 9,45 \cdot 10^{-30} n_{HI}^2 \text{ (м}^3 \cdot \text{с)}^{-1}, \\ -\frac{dn_{HI}}{d\tau} &\approx -\frac{\Delta n_{HI}}{\Delta \tau} = 18,9 \cdot 10^{-30} n_{HI}^2 \text{ (м}^3 \cdot \text{с)}^{-1}. \end{aligned}$$

Оскільки за умовами задачі $\Delta n_{HI}/n_{HI} = -0,02$ і $n_{HI} = 0,09 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$, то з останнього рівняння знаходимо час розкладання

$$\Delta\tau = -\frac{\Delta n_{HI}}{n_{HI}} \frac{1}{n_{HI} \cdot 18,9 \cdot 10^{-30}} = \frac{0,02}{0,09 \cdot 10^{26} \cdot 18,9 \cdot 10^{-30}} = 117,6 \approx 118 \text{ с.}$$

Приклад 3.3. Визначити основні параметри займання та горіння газової суміші в закритій судині з кінетичними характеристиками $E=105 \text{ МДж/кмоль}$, $k_0 = 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ за адіабатних умов, якщо початкова температура суміші $T_{01}=350 \text{ К}$ і $T_{02}=1000 \text{ К}$, а теоретична температура горіння $T_a=2200 \text{ К}$.

Розв'язання. А. Визначимо безрозмірні параметри:

$$\theta_{01} = \frac{350}{2200} = 0,159; \theta_{02} = \frac{1000}{2200} = 0,455;$$

$$Arr_1 = Arr_2 = \frac{105 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 2200} = 5,74.$$

Б. За формулою (3.5) знаходимо період індукції:

$$\xi_{a1} = 0,0125 \exp \frac{5,74}{0,159} = 5,96 \cdot 10^{13};$$

$$\tau_{a1} = \frac{5,96 \cdot 10^{13}}{5 \cdot 10^6} = 1,19 \cdot 10^7 \text{ с} \approx 3300 \text{ ч};$$

$$\xi_{a2} = 0,0125 \exp \frac{5,74}{0,455} = 3,76 \cdot 10^3; \tau_{a2} = \frac{3,76 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^6} = 0,753 \cdot 10^{-3} \text{ с.}$$

Отже, підвищення початкової температури суміші від температури, близької до кімнатної, до приблизно $700 \text{ }^\circ\text{C}$ призводить до зменшення періоду індукції в $16 \cdot 10^9$ разів.

В. За формулою (3.8) знаходимо температуру займання суміші:

$$\theta_{B1} = \theta_{B2} = 0,6 \exp(0,04 \cdot 5,74) = 0,755 \text{ і } T_B = 1661 \text{ К.}$$

Г. Визначимо за формулою (3.9) температуру в точці максимуму тепловиділення:

$$\theta_1^* = \theta_2^* = 0,5 \cdot 5,74 \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4}{5,74}} - 1 \right) = 0,869;$$

відповідно $T_1^* = T_2^* = T_a \theta^* = 1912 \text{ К.}$

Д. За формулою (3.10) визначимо періоди горіння:

$$\xi_{\Gamma 1} = \frac{1 - 0,159}{1 - 0,869} \exp \frac{5,74}{0,869} = 4,74 \cdot 10^3;$$

$$\tau_{\Gamma 1} = \frac{4,74 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^6} = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ с};$$

$$\xi_{\Gamma 2} = \frac{1 - 0,455}{1 - 0,869} \exp \frac{5,74}{0,869} = 3,07 \cdot 10^3;$$

$$\tau_{\Gamma 2} = \frac{3,07 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^6} = 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ с}.$$

З порівняння п. Б і Д видно, що за низьких початкових температур суміші період горіння ξ_{Γ} , становить незначну частину періоду індукції ξ_a , тобто процес займання в основному залежить від періоду індукції.

Приклад 3.4. Визначити основні характеристики займання в проточній камері циліндричної форми діаметром $\delta = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ за наявності тепловідведення в навколишнє середовище тільки через стінки камери, якщо коефіцієнт тепловіддачі від газів до стінки $\alpha = 30 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Газова суміш має такі характеристики: енергія активації $E = 125,6 \text{ МДж}/\text{кмоль}$, $k_0 = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, густина суміші $\rho_0 = 0,75 \text{ кг}/\text{м}^3$, питома теплоємність суміші $c_p = 1,9 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Температура стінок і суміші $T_0 = 750 \text{ К}$, адіабатна температура горіння $T_a = 2500 \text{ К}$.

Розв'язання. Обчислимо безрозмірні параметри:

$$\theta_0 = \frac{750}{2500} = 0,30; \quad Arr = \frac{125,6 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 2500} = 6,05.$$

Визначимо значення μ :

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\alpha F}{V k_0 c_p \rho_0} = \frac{4 \alpha \pi \delta l}{\pi \delta^2 l k_0 c_p \rho_0} = \frac{4 \cdot 30 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{(1 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot 1,9 \cdot 10^3 \cdot 0,75} = \\ &= 16,84 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

$$F = 4 \pi \delta l,$$

$$V = \pi \delta^2 l.$$

де l – довжина проточної камери.

За виразом (3.14)

$$\mu_{кр} = 55 \exp\left(-0,95 \cdot \frac{6,05}{0,3}\right) = 26,3 \cdot 10^{-8}.$$

Відношення $\mu/\mu_{кр}=16,84 \cdot 10^{-8}/(26,3 \cdot 10^{-8})=0,64$. За формулою (3.16)

знаходимо відношення $\frac{\xi_a}{\xi_r} = 1 - 0,292 \cdot 0,64 - 0,206 \cdot 0,64^2 = 0,73$. Щоб

визначити ξ_T , розрахуємо ξ_a за формулою (3.6):

$$\xi_a = 2 \exp\left(0,9 \cdot \frac{6,05}{0,3}\right) = 15,3 \cdot 10^7.$$

Остаточно

$$\xi_T = \frac{15,3 \cdot 10^7}{0,73} = 20,96 \cdot 10^7; \tau = \frac{20,96 \cdot 10^7}{5 \cdot 10^7} = 4,19 \text{ с.}$$

Таким чином, довжина проточної камери повинна забезпечувати час перебування газової суміші, не менший за 4,2 с, щоб було можливе займання.

Тепер розрахуємо за формулою (3.16) максимальну температуру процесу:

$$\theta_m = 1 - (1,75 - 0,15 \cdot 6,05) \cdot 0,3 \cdot (0,64)^{1,2} = 1 - 0,148 = 0,852;$$

$$T_m = 0,852 \cdot 2500 = 2130 \text{ K}$$

Приклад 3.5. Визначити кількість NO_2 , що утворюється під час спалювання богословського вугілля, якщо відомо, що максимальна температура процесу в топці 1653 K, коефіцієнт надлишку повітря на виході з топки 1,07. Витрата палива 10,85 кг/с, вміст азоту в паливі $N^P=0,5\%$. Теоретично необхідний об'єм повітря 2,86 м³/кг. Об'єми складових продуктів згоряння: $V_{RO_2} = 0,56$ м³/кг, $V_{N_2}^0 = 2,27$ м³/кг, $V_{H_2O}^0 = 0,60$ м³/кг. Об'єм топки становить 918 м³.

Розв'язання. За формулою для об'єму сухих газів і продуктів згоряння визначимо $V_T^{\text{сух}}$ і V_T :

$$V_T^{\text{сух}} = 0,56 + 2,27 + (1,07 - 1) \cdot 2,86 = 3,03 \text{ м}^3/\text{кг};$$

$$V_T = 3,03 + 0,60 + 0,0161 \cdot (1,07 - 1) \cdot 2,86 = 3,63 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

З (3.28) отримаємо

$$k_2 = 4,0 \cdot 10^{19} \exp \frac{540,1 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653} = 3,507 \cdot 10^2 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \alpha).$$

Для того щоб розрахувати рівноважну концентрацію окису азоту $C_{(NO)}$ за рівнянням (3.24), необхідно визначити концентрацію кисню й азоту за формулами (3.25) та (3.26) відповідно та константу рівноваги за формулою (3.19):

$$C_{O_2} = 0,21 \cdot (1,07 - 1) \cdot \frac{2,86}{3,63} \cdot \frac{9,81 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653} = 8,262 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_{N_2} = 0,79 \cdot 1,07 \cdot \frac{2,86}{3,63} \cdot \frac{9,81 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653} = 4,751 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$K_p = \sqrt{\frac{64}{3} \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653}\right)} = \frac{8}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{90 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 1653}\right) = 6,591 \cdot 10^{-3};$$

$$C_{(NO)} = 6,591 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{8,262 \cdot 10^{-5} \cdot 4,751 \cdot 10^{-3}} = 4,129 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3.$$

Визначимо з (3.23) початкову концентрацію атомарного азоту

$$C_{N,0} = 0,4 \cdot \frac{0,005 \cdot 273}{14 \cdot 3,63 \cdot 1653} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3.$$

Із (3.27) визначимо

$$\tau = \frac{918 \cdot 273}{10,85 \cdot 3,63 \cdot 1653} = 3,85 \text{ с.}$$

Тепер можемо визначити безрозмірний час, підставивши вихідні дані в (3.21):

$$Ho = \frac{3,507 \cdot 10^2 \cdot 8,262 \cdot 10^{-5} \cdot 6,5 \cdot 10^{-6} \cdot 3,85}{4,129 \cdot 10^{-6}} = 1,756 \cdot 10^{-1}.$$

Розрахуємо за (3.22) безрозмірну концентрацію окислів азоту

$$\sigma_{NO} = \sqrt{2} \frac{\exp(2\sqrt{2} \cdot 1,756 \cdot 10^{-1}) - 1}{\exp(2\sqrt{2} \cdot 1,756 \cdot 10^{-1}) + 1} = 0,344.$$

Цікаво зауважити, що без великої помилки можна вважати $\sigma_{NO} = 2Ho$.

Ця рівність справедлива, якщо $Но \ll 1$, до того ж чим менше $Но$, тим точніша рівність.

Згідно з виразом (3.20) визначимо C_{NO} , а потім за формулою (3.29) обчислимо концентрацію NO_2 :

$$C_{NO} = 0,344 \cdot 4,129 \cdot 10^{-6} = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3;$$
$$C_{NO_2} = 1,42 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{3,63 \cdot 46 \cdot 1653}{3,03 \cdot 273} = 473,8 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3.$$

За таких умов роботи топки в навколишнє середовище виділяється близько 474 мг/м^3 двоокису азоту. На кількість оксидів азоту, що утворюються в парогенераторі, сильний вплив мають коефіцієнт надлишку повітря і температура в топковій камері.

3.6. Задачі до розділу 3

3.1. Визначити швидкість реакції між молекулами А і В, якщо молярний вміст компонентів у суміші рівний, маси молекул рівні між собою, $m_A = m_B = 5,31 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, а радіуси молекул відповідно дорівнюють $r_A = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $r_B = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тиск суміші $P=10^5 \text{ Па}$, температура суміші $T=1000 \text{ К}$. Виділити частку активних зіткнень при $E=168 \text{ МДж/кмоль}$, вважаючи стеричний фактор рівним 0,7.

3.2. Визначити швидкість реакції між молекулами А і В за вмісту в суміші 20% молекул А з масою $m_A = 8,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ і 80% молекул В з масою $m_B = 3,15 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. Радіуси молекул відповідно дорівнюють $r_A = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ і $r_B = 2,12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тиск суміші $P=3 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а температура суміші $T=1500 \text{ К}$. Енергія активації $E=83,5 \text{ МДж/кмоль}$, стеричний фактор $P=0,1$. Як зміниться швидкість реакції при збільшенні температури до 2000 К ?

3.3. Порівняти швидкості реакції утворення HCl у початковий момент за реакціями $H_2+Cl_2 \rightarrow 2HCl$ (1) (простий механізм) і однієї з реакцій ланцюгового механізму $Cl+H_2 \rightarrow HCl+H$ (2), якщо $C_{Cl_2}=C_{H_2}=0,283 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, а концентрація

атомарного хлору $C_{Cl}=0,615 \cdot 10^{-9}$ моль/л, $T=600$ К, енергія активації відповідно дорівнює $E_1=167,5$ МДж/кмоль, $E_2=25,1$ МДж/кмоль, діаметр молекул відповідно дорівнює $\delta_{H_2} = 2,74 \cdot 10^{-10}$ м, $\delta_{Cl_2} = 4,5 \cdot 10^{-10}$ м. Діаметр атома хлору прийняти рівним $\delta_{Cl} = 2,3 \cdot 10^{-10}$ м. Стеричний фактор $P=1$.

3.4. Визначити швидкість реакції та час розкладання 1%-ного йодистого водню за температури $T_1=750$ К і $T_2=650$ К і концентрації $n_{HI} = 0,06 \cdot 10^{26}$ м⁻³, якщо відомо, що енергія активації $E=186,3$ МДж/кмоль, діаметр молекули HI $\delta_{HI} = 3,4 \cdot 10^{-10}$ м. Стеричний фактор $P=1$.

3.5. Визначити параметри займання і горіння в закритій судині для СО-повітряної суміші за адіабатних умов. Кінетичні параметри: $E=96,3$ МДж/кмоль, $k_0 = 7,05 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹, адіабатна температура горіння $T_a=1700+T_0$, К. Зробити висновки щодо впливу початкової температури на період індукції, температуру займання та період горіння, якщо $T_{01}=300$ К, $T_{02}=600$ К, $T_{03}=900$ К.

3.6. Для тієї самої суміші й тих самих температур, що в задачі 5-5, визначити основні характеристики займання в судині циліндричної форми діаметром $1,5 \cdot 10^{-1}$ м і висотою $1,0 \cdot 10^{-1}$ м за наявності тепловідводу через стінки у навколишнє середовище, якщо коефіцієнт тепловіддачі від газів до стінки $\alpha=14$ Вт/(м² * К), питома теплоємність суміші $c_v=1,47$ кДж/(кг * К), густина суміші $\rho_0=0,8$ кг/м³. Температура стінки судини постійна і дорівнює початковій температурі суміші.

3.7. Для СО-повітряної суміші з характеристиками, зазначеними в задачах 5-5 і 5-6, що має низьку початкову температуру ($T_0=300$ К), визначити мінімальний діаметр циліндричної судини, у якій може статися самозаймання суміші. Прийняти, що діаметр судини дорівнює її висоті.

3.8. Оцінити вплив вигорання палива за індукційний період на критичні значення критерію тепловідведення для сумішей з енергією активації $E_1=146,5$ МДж/кмоль і $E_2=83,7$ МДж/кмоль, якщо початкова температура

сумішей дорівнює температурі стінок судин $T_0=700$ К, а теоретична температура горіння сумішей $T=2100$ К.

3.9. Визначити, як впливає в закритій судині під час адіабатного процесу початкова температура на відношення ξ_a/ξ'_a , якщо $E=105$ МДж/кмоль, $T_a=2200$ К. Для розрахунків прийняти $T_{01}=350$ К, $T_{02}=800$ К, $T_{03}=1000$ К, $T_{04}=1300$ К.

3.10. Визначити розмір сферичної судини, у якій може статися самозаймання газової суміші через 0,4 с після впускання, якщо кінетичні константи дорівнюють $E=71,2$ МДж/кмоль, $k_0 = 1 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. Початкова температура суміші і температура стінок однакова і дорівнює 300 К, адіабатна температура горіння $T_a=1900$ К. Теплоємність суміші $c_v=1,88$ кДж/(кг·К), густина суміші $\rho_0=1,45$ кг/м³, а коефіцієнт тепловіддачі від газів до стінки $\alpha=11,63$ Вт/(м²·К).

3.11. Для газоповітряної суміші з кінетичними параметрами $E=104,7$ МДж/кмоль, $k_0 = 1,4 \cdot 10^{12}$, що має низьку початкову температуру $T_0=350$ К, визначити мінімальний розмір сферичної судини, у якій може статися самозаймання суміші, якщо коефіцієнт тепловіддачі від газів до стінки $\alpha=13,4$ Вт/(м²·К), питома теплоємність суміші $c_v=1,55$ кДж/(кг·К), густина суміші $\rho_0=0,95$ кг/м³, а теоретична температура горіння $T_a = 1700 + T_0$, К.

3.12. Газоповітряна суміш із тими самими параметрами та характеристиками, що й у задачі 5-11, проходить через циліндричну проточну камеру. Визначити мінімальний розмір камери, у якій може статися самозаймання суміші.

3.13. Визначити необхідну мінімальну початкову температуру суміші (енергія активації $E=83,7$ МДж/кмоль, $k_0 = 2,1 \cdot 10^6$ 1/с), щоб в адіабатній закритій судині вона зайнялася за $\tau=0,04$ с після впуску. Теоретична температура горіння суміші $T_a = 2500$ К.

3.14. За тих самих умов для газової суміші, що в задачі 5-13, визначити, як зміниться початкова температура суміші, якщо після впускання в закриту адіабатну судину вона займається:

- а) через час, удвічі менший, ніж у попередній задачі;
- б) через час, удвічі більший, ніж у попередній задачі.

3.15. Визначити розміри сферичної судини і тепловідвід, за якого процес ще адіабатний. У судині газоповітряна суміш перебуває за температури 500 К. Енергія активації $E=83,7$ МДж/кмоль, $k_0 = 2 \cdot 10^6$ с⁻¹. Коефіцієнт тепловіддачі від газів до стінки $\alpha=12$ Вт/(м²·К), питома теплоємність $c_v=1,63$ кДж/(кг·К), густина суміші $\rho_0=1,35$ кг/м³. Температура стінки судини постійна і дорівнює початковій температурі, $T = 2000$ К.

3.16. Як зміниться викид NO₂ в атмосферу, якщо коефіцієнт надлишку повітря на виході з топки $\alpha_T'' = 1,2$. Усі інші умови однакові з умовами прикладу 3.5.

3.17. Розрахувати утворення NO₂ у парогенераторі, що працює на мазуті, за умови, що $T_m=1790$ К; $\alpha_T'' = 1,05$; $B = 8,5$ кг/с; $N^p = 0,21\%$. Об'єм теоретично необхідної кількості повітря $V^0=10,61$ м³/кг; об'єм продуктів згоряння $V_T = 13,38$ м³/кг, а об'єм сухих продуктів згоряння $V_T^{сух} = 11,56$ м³/кг. Об'єм топки 1440 м³.

3.18. Як зміниться викид NO₂ в атмосферу, якщо температурний рівень у топці знизиться до 1690 К. Інші умови однакові з умовами попередньої задачі.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Акмен Р.Г. Паливо, основи теорії горіння та паливні пристрої. Навчальний посібник. Х.: НТУ «ХПІ», 2010. 95 с.
2. Єлагін Г.І. Основи теорії розвитку і припинення горіння. Збірник задач і вправ. Черкаси: ЧПБ, 2001. 63 с.
3. Єлагін Г.І., Шкарабура М.Г., Кришталь М.А., Тищенко О.М. Основи теорії розвитку і припинення горіння. Черкаси: ЧПБ, 2001. 448 с.
4. Збірник задач з теорії горіння. Під ред. Померанцева В.В. Л.: Енергоатоміздат, 1983. 152 с.
5. Костюк О.П. Паливо та обладнання для його спалювання: Навчальний посібник. Рівне: НУВГП, 2011. 121 с.
6. Кусковець С.Л., Шаталов О.С. Теорія горіння та вибуху. Практикум: навчальний посібник. Рівне: НУВГП, 2012. 209 с.
7. Кусковець С.Л., Шаталов О.С., Турченко В.О. Основи теорії горіння та вибуху: Навчальний посібник. Рівне: НУВГП, 2012. 374 с.
8. Лавренюк О.І., Баланюк В.М., Михалічко Б.М. Теорія горіння та вибуху: Навчальний посібник. Львів: ВРНВД ЛДУ БЖД, 2014. 130 с.
9. Лавренюк В.М. Теорія розвитку та припинення горіння. Навчальний посібник. Львів, 2007. 127 с.
10. Померанцев В.В. Основи практичної теорії горіння. Л.: Енергоатоміздат, 1986. 312 с.
11. Пономаренко С.М. Основи фізики горіння: Навчальний посібник. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 107 с.
12. Прокоф'єв О.І., Демчика Б.Г., Шналь Т.М. та ін. Посібник з основ теорії горіння. Л.: НУ «ЛП», 2002. 108 с.
13. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., ЛЕВЧЕНКО Б.О. Паливно-енергетичний комплекс. Стратегія розвитку: навч. посіб. Харків: НТУ «ХПІ», 2009. 400 с.