

На правах рукописи

ЛЕНИНГРАДСКИЙ КРАСНОЗНАМЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ ЛЕНИНГРАДСКОГО СОВЕТА

9194
/1133

К. А. ЖУРАВЛЕВ

" ГАЗИФИКАЦИЯ ТОПЛИВ И ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫЕ СТАНЦИИ "

/ч. I-II/

ОСНОВЫ ГАЗОСНАБЖЕНИЯ

Ленинград
1936

9194
133

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	
Введение	
Раздел I - РОЛЬ ГАЗОВОГО ТОПЛИВА В <u>ЭНЕРГЕТИКЕ</u>	
Глава I - Значение технических горючих газов.	
§ 1. Основные энергетические ресурсы человечества	1
§ 2. Получение и применение энергии	2
§ 3. Пути развития методов производства силовой энергии	3
§ 4. Пути развития газификации топлив	4
Раздел II - <u>ТЕХНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ</u>	
Глава 2. Свойства газов и газовых смесей.	
§ 5. Законы о газах	6
§ 6. Влажный газ	9
§ 7. Теплотворная способность газа	10
§ 8. Теплотворная способность влажного газа	10
§ 9. Теплоемкость влажного газа	11
Глава 3. Характеристики технич. горюч. газов.	
§ 10. Виды технических горючих газов и их свойства	12
§ 11. Качество газа	16
Раздел III. <u>АНАЛИЗ ПОТРЕБЛЕНИЯ ГАЗА</u>	
Глава 4. Характеристические показатели по производству и потреблению газа	
§ 12. Характеристические показатели по производству газа	21

Библиотека
ИМЕНИ
В. И. ДАВЫДОВА
36-31737

970 223
187

	Стр.
§ 13. Характеристика потребления газа	23
§ 14. Тепловая характеристика	24
§ 15. Экономическая характеристика	26
§ 16. Экономическая характеристика производ- ства газа с отъемом побочных продуктов	27
§ 17. Газоснабжение в энергетике городов	31
§ 18. Газоснабжение промышленности	36
§ 19. Газоснабжение коммунально-бытовых по- требителей	42
§ 20. Газоснабжение теплоэлектростанций	46
§ 21. Централизованное газоснабжение городов	53

ОГЛАВЛЕНИЕ К ЧАСТИ II

ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО ПРОЦЕССА

	стр.
Глава I. Основы теории химического равновесия	
§ 1. О тепловом эффекте реакции	57
§ 2. Химическое равновесие и максимальная по- лезная работа реакции. Уравнение для вы- числения констант равновесия газовых реакций	59
Глава 2. Химическое равновесие генераторных газов воздушного, водяного и смешан- ного.	
§ 3. Равновесие воздушного газа	62
§ 4. Равновесие водяного газа	69
§ 5. Равновесие смешанного газа	75
§ 6. Равновесие окси-газа	82
Глава 3. Основы кинетики газовых реакций	
§ 7. Основные типы реакций при газификации топлив	83
§ 8. Влияние давления на скорость реакции	84
§ 9. Влияние температуры на скорость реакции	85

	стр.
§ 10. Влияние диффузии на скорость газовой реакции	86
§ 11. Влияние поверхности на скорость ре- акции	88
§ 12. Влияние катализаторов на скорость го- рения и газификации	89
Глава 4. Скорость образования воздушного газа	
§ 13. Скорость реакции горения	89
§ 14. Дифференциальное уравнение скорости восстановления углекислоты углеродом	92
§ 15. Определение констант скоростей реакции воздушного газа	94
§ 16. Опыты Клемента Адамса и Хаскинса по определению констант скоростей образо- вания воздушного газа из кокса, антра- цита и древесного угля	98
§ 17. Константы скоростей образования воз- душного газа из торфа и сланца	101
§ 18. Упрощенное уравнение для скорости обра- зования воздушного газа	101
§ 19. Применение упрощенного уравнения ско- рости образования воздушного газа к простейшему случаю	103
§ 20. Сопоставление скорости образования воз- душного газа при различных топливах ..	106
Глава 5. Скорость образования водяного газа	
§ 21. Дифференциальные уравнения скорости образования водяного газа	107
§ 22. Приближенные дифференциальные уравне- ния скорости образования водяного газа	110
§ 23. Уравнение для вычисления констант ско- ростей образования водяного газа	114
§ 24. Увеличение объема продуктов реакции при образовании водяного газа	118

	стр.
§ 25. Вычисление констант скорости образования водяного газа по опытным данным	119
<u>Глава 6. Скорость образования смешанного газа.</u>	
§ 26. Скорость образования смешанного газа...	123
§ 27. Упрощение уравнений смешанного газа....	128
§ 28. Увеличение объема при образовании смешанного газа	130
§ 29. Скорость образования парокислородного газа /окси-газа/	131
§ 30. Увеличение объема при образовании окси-газа	134

-----0000000000-----

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

"Основы газоснабжения" и "Физико-химические основы газификации топлив", предлагаемые вниманию читателей, представляют собой первые два выпуска из курса "Газификация топлив и газогенераторные станции", читанного автором в Ленинградском Химико-Технологическом институте в 1936 г.

В дальнейшем намечается выпуск остальных частей курса: вып. III - Газификация топлив в газогенераторах, вып. IV - Очистка газа и извлечение побочных продуктов, вып. V - Дальняя газопередача, вып. VI - Основы проектирования газогенераторных станций.

Из перечисленных названий вып. V уже написан автором и издается в 1936 г. Энергоиздатом. Выход остальных частей намечается в течении 1936 года.

Специальным пособием к курсу является выпуск VII - Газогенераторный процесс в расчетах и примерах.

При составлении курса автором использован ряд сочинений, перечень которых указан в конце соответствующих разделов, и некоторые собственные работы.

Ссылки на литературу даны в тексте номерами в квадратных скобках работ, указанных в списке в конце каждого раздела.

Ленинград, 10 марта 1936 года

ЖУРАВЛЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Газификацией топлив называется процесс полного превращения в горючий газ топлива при высокой температуре посредством подвода воздуха, водяного пара или других реагентов /напр., водорода/, с оставлением в твердом состоянии лишь одной золы топлива. В отличие от других методов получения горючих газов, этот метод называют также безостаточной газификацией топлив.

Превращение твердого топлива в газ является по существу процессом получения более высокоценного топлива, чем исходный продукт.

Кроме того, процесс превращения топлива в газ обычно связан с отгонкой летучей части топлива, богатой органическими соединениями, представляющими химические продукты значительной ценности. Некоторые потери, неизбежные в процессе превращения топлива в газ, могут окупаться последующим более эффективным, в отношении коэффициента полезного действия, использованием газового топлива; эксплуатационные преимущества использования в нагревательных аппаратах газового топлива по сравнению с твердым, сами по себе в состоянии окупить специальные затраты по превращению твердого топлива в газ. Этот положительный эффект в значительной мере усиливается, когда к нему присоединяется еще реализация ряда химических продуктов, полученных при газификации.

По указанным причинам газификация приобретает особое значение в использовании местных молодых и низкосортных видов топлива.

Эти виды топлива, обычно, требуют громоздких устройств для транспорта и сжигания, неговоря уже о том, что при них недостижимы те пирометрические эффекты, чистота продуктов горения и легкость регулируемости горения, какие могут быть достигнуты при газовом топливе, и что при их непосредственном сжигании уничтожаются также и ценные органические части топлива.

При превращении топлив в процессе безостаточной газификации в высококалорийный газ создается возможность рентабельного транспорта газа по трубам на значительные расстояния, порядка сотен километров, что приводит к идее дальнего газоснабжения непосредственно с мест залегающих топлив.

Проведение этой идеи в жизнь заманчиво в том отношении, что при ее осуществлении отпадает необходимость транспорта твердого топлива и сжигания его в черте города, что, как известно, приводит к задымлению и загрязнению городов, принимающему уже и сейчас угрожающие размеры. С этой точки зрения, конечно, недопустимо и строительство газовых заводов в городах, так как газовые заводы сами являются источниками отравления не только воздуха, но и воды.

Вынесение газового завода из города на места залегающих топлив естественно приводит к централизации и

укрупнению газовых установок, связанному также и с их удешевлением.

Аналогичные возможности открываются и перед непосредственной газификацией топлив под землей в случаях, когда добыча топлива особенно затруднительна. Дальний транспорт на значительные расстояния газа при подземной газификации станет возможен, когда будет найден способ получения газа с калорийностью до 2500-3000 кал/м³. Теоретически это возможно. Получение такого газа в специальных газогенераторах сегодня является задачей принципиально и технически решенной. Несмотря почти на столетнюю давность метода газификации топлив, процесс этот, однако, чрезвычайно мало изучен ввиду особой сложности совместного течения, имеющих здесь место, тепловых и химических превращений. Это обстоятельство понуждает теорию и технику газификации оставаться в рамках элементарного эмпиризма. Лишь в последнее время возросший интерес к безостаточной газификации топлив, в особенности в связи с идеей дальнего газоснабжения, создал также и потребность в более тщательном анализе самого процесса.

Техническое оформление крупного газоснабжения нужно считать сегодня также неподготовленным. Техника безостаточной газификации до сих пор остается еще техникой малых форм. По своему современному положению она очень напоминает состояние родственной ей топочно-котельной техники лет 30 назад, с той лишь разницей, что коренные сдвиги в области газификации могут быть сделаны при общем состоянии современной техники в значительно более короткие сроки, чем это потребовалось для котлостроения.

Измлагаемый ниже курс "Газификация топлив и газогенераторные станции" имеет целью охватить основные вопросы, касающиеся теории газификации топлив и проектирования газогенераторных станций.

Часть I

О С Н О В Ы ГАЗОСНАБЖЕНИЯ

Раздел I - Роль газового топлива в энергетике

Глава I - Значение технических горючих газов

§ I. Основные энергетические ресурсы человечества.

Энергия, которой пользуется человечество для производства двигательной силы, тепла и света, получается в основном из каменного угля, нефти, природного газа, древесного топлива и воды. Главная часть энергии получается от сжигания каменных углей, в меньших количествах от использования нефти, древесного топлива и естественного газа. Лишь незначительная часть энергии получается путем использования воды.

По данным мировой энергетической конференции в 1928 г. мировое потребление топлива и гидроэнергии составляло около 2,1 млрд. т. I. Относительное распределение потребления по видам топлива можно видеть из табл. I, заимствованной из того же источника. Таким образом, 95% всей потребности в энергии покрывается за счет сжигания топлива. Из них на долю каменных углей приходится 79,3%, т.е. ~ 80%.

Таблица I.

Относительное мировое потребление отдельных видов энергии на 1928 год.

1. Каменный и бурый уголь	61,0	}	- 64,5 %
2. Прочие виды топлива	3,5		
3. Нефть и нефтепродукты			- 14,8 "
4. Естественный газ			- 12,9 "
5. Гидроэнергия			- 5,0 "

Ежегодная добыча топлива непрерывно возрастает, и ученые нашего времени неоднократно поднимали вопрос об исчислении запасов топлива и определении срока его исчерпания.

В таблице 2 приведены результаты исчисления запасов ископаемого топлива по отдельным странам на 1928 год - по данным мировой энергетической конференции.

Таблица 2.

Мировые запасы ископаемых углей в условном /7.000 кил./ эквиваленте.

Части света	Запас в млн. т.
1. Европа	719.700
2. /в том числе СССР/	/ 76.514/
3. Азия	1.488.750
4. /в том числе СССР/	/475.569/
5. Север.Америка	3.296.200
6. Южная Америка	229.680
7. Африка	53.750
8. Океания	140.140
Всего ...	5.728.220

в том числе СССР 552.083 /с новыми месторождениями на 1932 г. 640 млн. т./.

Как видно из табл. 2, общий тоннаж запасов топлива выражается цифрами, едва укладывающимися в сознании. Однако, запасы наилучших сортов природного топлива, наиболее доступных, быстро истощаются и стоимость топлива неуклонно возрастает. Некоторые крупные месторождения каменных углей в Америке, запас которых 40 лет назад был исчислен как способный удовлетворить в угле потребность 30 поколений, в настоящее время, при выросшей интенсивности выработки, в состоянии едва удовлетворить потребность одного поколения. Также обстоит дело и со многими другими месторождениями.

В отношении запасов нефти и природного газа дело обстоит еще хуже.

САСШ исчисляет свой нефтяной запас не больше, чем на 50 лет. Наивысшая точка добычи естественного газа в САСШ, полагают, уже пройдена. [2]

В связи с истощением наиболее удобных и легко разрабатываемых месторождений топлива, повсеместно возникло стремление к наиболее рациональному и эффективному использованию топлива, весьма характерное для нашей эпохи.

§ 2. Получение и применение энергии.

Главнейшим источником энергии является уголь, и поэтому проблема получения и применения энергии до сих пор теснейшим образом связана с проблемой добычи угля.

Каменный уголь был известен уже в IV веке до начала нашего летоисчисления. Начало же развития каменноугольной промышленности следует отнести к XIII веку. Однако, лишь с 1730 года, когда Авраам Дербис возродил способ плавки железной руды с применением каменного угля вместо древесного, начинается интенсивное развитие современного способа применения каменного угля.

Изобретение Джемса Нельсона в 1830 г., связанное с применением подогретого воздуха в доменных печах, вызва-

ло стремительное развитие железной промышленности и вместе с ней каменноугольной. Создание братьями Сименс в 1861 году мартеновской печи сделало возможным выработку дешевой стали. Благодаря удешевлению способа получения стали, добыча угля еще больше увеличилась /т.к. для металлургической промышленности необходим кокс/. Вместе с изобретением Джеймсом Ваттом паровой машины /1769/, вместе с ростом потребления энергии, получившим особенно сильное развитие после изобретения де-Лавала /1883/ и Парсонса /1883 г./ паровой турбины, является настоятельная потребность в постоянном увеличении добычи каменного угля.

Расход каменного угля в СССР за последние 40 лет увеличивался в год приблизительно на 6%. [2]

§ 3. Пути развития методов производства силовой энергии.

В конце XVIII века, после изобретения паровой машины, двигательная сила, необходимая для привода машин предприятий, получалась непосредственно от паровой машины через трансмиссионную передачу.

Вместе с успехами электротехники в конце XIX века, стало возможным применение электромоторного привода, имевшего однако ограниченное применение, пока после изобретения трехфазного тока и его трансформации стало возможным передавать электрическую энергию на относительно значительные расстояния. Возможность централизовать производство электрической энергии, при расширении радиуса действия станции, привело постепенно к укрупнению электрических станций.

Успехи электротехники высокого напряжения в начале XX века и точного машиностроения с одной стороны, и тенденции к использованию местных видов топлива, особенно отчетливо выявившееся в военное время в связи с испытываемым топливным кризисом, привело к строительству мощных районных электрических станций, расположенных непосредственно на местах залегания топлив, и передающих электрическую энергию по линиям высокого напряжения в промышленные центры.

Несмотря на то, что паровая турбина, служащая в качестве первичного двигателя на электрических станциях, является достаточно совершенной машиной, по сравнению с прежними паровыми машинами, тем не менее рабочий цикл машины имеет незначительный к.п.д. На лучших станциях достижим к.п.д. порядка 20% и максимум 30%. Столь относительно низкий к.п.д. обусловлен наличием значительной потери в скрытой теплоте конденсации водяных паров оставляющих машины, при наименьших температурах, достижимых средствами естественного охлаждения.

Однако, выпуская пар из машины при несколько повышенной температуре, возможно его теплоту использовать полезно для нагревательных целей, как в производственных процессах, так и для отопления жилых зданий. При этом, в силу полезного использования основной потери, к.п.д. по производству электрической энергии возрастает

до 60-70%, т.е. в 2,5-3 раза, по сравнению с методом работы с охлаждением и конденсацией паров.

Эта идея является сущностью теплофикации, в начале интенсивного развития которой мы присутствуем в настоящее время. Для осуществления этой цели необходимо комбинирование электрической станции с тепловыми потребителями. Такая электрическая станция получила название тепло-электро-централи /Т.Э.Ц./.

В силу особенности своей работы, ограниченности радиуса передачи тепла в паре и горячей воде, Т.Э.Ц. должна располагаться вблизи промышленного центра. Теплофикация, таким образом, создала тенденцию обратного возвращения электрических станций в городскую черту и поставила задачу топливоснабжения Т.Э.Ц.

§ 4. Пути развития газификации топлив.

В конце XVIII века француз Лебон и англичанин Мурдок нашли способ получения светильного газа из угля и применения его для освещения улиц и помещений. В 1836-42 г. Фабр-дю-Фором был найден способ применения доменного газа для целей отопления. Несколько лет спустя француз Эбельмену удалось сконструировать первый генератор /1841 г./. С этого времени зародилось промышленное применение горючих газов.

Производство светильного газа, благодаря наличию отбросного газового кокса, непригодного для использования в промышленности, должно было уступить область применения для освещения электрической энергии, сохраняясь лишь для использования в домашних нагревательных приборах. Постепенно и в этой области светильно-газовое производство вытеснялось коксовым газом, получаемым при коксовании углей в целях получения металлургического кокса.

Генераторный газ нашел себе широкое применение для обогрева промышленных печей и газомоторов. Однако, газомоторы были быстро вытеснены электродвигателями и генераторный газ сохранил применение в промышленных печах, наряду с нефтяным и пылевидным топливом.

Характеристика производства газа по отдельным странам представлена в табл. 3 [1].

Таблица 3.

Годовое потребление газа в некоторых странах

Г А З	Германия 1926 г.		Англия 1929 г.		СССР 1931 г.		США 1929 г.	
	млн. м ³	переработ. угля т. т.	млн. м ³	перераб. угля т. т.	млн. м ³	перераб. угля т. т.	млн. м ³	перераб. угля т. т.
1. Бытовой	3.200	8.000.000	9.400	18.500.000	100	50.000	16.400	9.000.000
2. Коксовый	10.000	27.000.000	6.000	13.900.000	2.200	7.500.000	24.000	60.000.000
3. Доменный	45.000	-	25.000	-	20.000	-	110.000	-
4. Генератор.	50.000	40.000.000	30.000	8.000.000	25.000	6.000.000	130.000	35.000.000

У нас в СССР газификация топлив получает особое значение в связи с использованием местных топлив для замены нефтетоплива в печах и топливоснабжением ТЭЦ.

Превращение низкосортных топлив на месте залегания в достаточно высокоценный газ, при одновременном использовании химических продуктов, могущих быть выделенными при этом из топлива, и передача полученного газа по трубам к промышленным потребителям и ТЭЦ, обещает весьма эффективно разрешить задачу замены нефтетоплива газом в промышленных печах и топливоснабжения ТЭЦ.

Разрешение этой проблемы лежит в будущем, может быть недалеко, в настоящее же время она находится в стадии борьбы за широкое признание.

Литература к разделу I

1. Топливоснабжение главнейших стран - под редакцией А.Г. Горелова. Энергоиздат 1932 г.
2. Р.Т. Хаслам и Р.П. Руссель - Топливо и его сжигание. Горгонефтеиздат 1934 г.
3. В.В. Дмитриев - Электрические силовые установки. Кубуч, 1929 г.
4. Г.Р. Тренклер - Газогенераторы. Энергоиздат. 1933 г.

Р а з д е л П. ТЕХНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ

Глава 2. Свойства газов и газовых смесей.

§ 5. Закон о газах.

Технические горючие газы в естественных условиях достаточно близко следуют основным законам для идеальных газов и газовых смесей.

Основной закон о газах выражается следующим уравнением /Клапейрон/, отнесенным к 1 кг. газа

$$pV = RT \dots \dots \dots /I/$$

здесь p - давление газа в физических атмосферах

$$/I \text{ Ат} = 10333 \text{ кг/см}^2 = 1,0333 \text{ ата}/$$

V - удельный об'ем газа ,

R - газовая постоянная ,

T - абсолютная температура газа .

Из этого уравнения видно, что при постоянном давлении и температуре удельные объемы разных газов относятся как газовые постоянные, т.е.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{M_1}{M_2} \dots \dots \dots /2/$$

где M — массы газов.
По закону Авогадро в равных объемах газов при одинаковых давлениях и температурах заключается равное число молей

$$n = \frac{M_1}{m_1} = \frac{M_2}{m_2} \dots \dots \dots /3/$$

где m_1 и m_2 — мольный вес газов.
Отсюда непосредственно следует

$$m_1 R_1 = m_2 R_2 = \text{const} = R \dots \dots \dots /4/$$

Где R — универсальная газовая постоянная.
Уравнение Клапейрона в обобщенном виде напишется

$$pV_m = mRT = RT \dots \dots \dots /5/$$

где V_m — объем занимаемый одним молем газа.
Этот объем для всех идеальных газов составляет $V_m = 22,41 \text{ м}^3 / \text{моль} / 0^\circ\text{C}, 760 \text{ мм. р. с.} /$.
С помощью этого соотношения удельный вес любого газа может быть выражен формулой

$$\gamma_0 = \frac{m}{22,41} \dots \dots \dots /6/$$

Легко также установить и значение универсальной газовой постоянной по уравнению /5/, подставив в него: $p = 10333$, $V = 22,41$ и соответственно $T = 273^\circ\text{K}$, причем получим:

$$R = \frac{10333 \cdot 22,41}{273} = 848 \dots \dots \dots /7/$$

Уравнение состояния для 1 моля любого газа тоже может быть написано

$$pV_m = 848T \dots \dots \dots /8/$$

Газовая постоянная любого простого газа определится формулой:

$$R = \frac{848}{m} \dots \dots \dots /9/$$

Основным законом для газовых смесей является закон Дальтона, согласно которому каждый из газов в смеси занимает объем, равный всему объему, занимаемому смесью, и находится при своем парциальном давлении, причем сумма парциальных давлений равна давлению в смеси.

Если ввести понятие о парциальном объеме, который равен объему газа, находящемуся в смеси, приведенному к общему давлению смеси, то закон Дальтона может быть

формулирован следующим образом для смеси из двух газов

$$P_1 = p \frac{V}{V_1}; \quad P_2 = p \frac{V}{V_2}; \quad P_1 + P_2 = P$$

Если известно весовое содержание отдельных газов в смеси

$$g_i = \frac{G_i}{G}$$

где G_i — вес данного газа в смеси

G — общий вес смеси,

то газовая постоянная смеси газов может быть определена по выражению:

$$R_m = \sum g_i R_i \dots \dots \dots /10/$$

Более удобно однако воспользоваться понятием об эквивалентном мольном весе смеси газов

$$m_3 = \frac{n_1 m_1 + n_2 m_2 + \dots + n_k m_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \dots \dots \dots /11/$$

Из закона Дальтона непосредственно следует, что парциальные давления газов в смеси относятся друг к другу, как числа молей, или как парциальные объемы. Обычно состав газов задается в объемных процентах или объемных долях от единицы. Тогда эквивалентный мольный вес определится ф-лой:

$$m_3 = \sum V_i m_i \dots \dots \dots /12/$$

где V_i — объемная доля i -го газа в единице объема

m_i — мольный вес i -го газа.

Тогда газовая постоянная смеси газов определится

$$R_m = \frac{848}{m_3} \dots \dots \dots /13/$$

и удельный вес смеси газов при 0° и 760 мм. р. с. выразится формулой

$$\gamma_m = \frac{m_3}{22,41} \dots \dots \dots /14/$$

В газовом деле удельный вес газа принято выражать по отношению к воздуху, приняв удельный вес воздуха за единицу.

Удельный вес газа по воздуху равен

$$S_0 = \frac{\gamma_m}{1,293} \dots \dots \dots /15/$$

где $1,293$ — удельный вес воздуха.

Приведенные зависимости значительно облегчают все расчеты с газами и смесями, так как требуется помнить только мольные веса газов, что крайне несложно.

§ 6. Влажный газ.

Технические горючие газы всегда содержат небольшое количество водяных паров; последние можно рассматривать, как газ с небольшим парциальным давлением в том случае, если они находятся в ненасыщенном состоянии.

В предельном состоянии газ бывает насыщен водяными парами; 1 м³ содержит при определенной температуре газа соответствующее этой температуре количество кг. пара γ_s кг/м³.

Если 1 м³ газа содержит количество паров γ_d кг/м³ меньше, чем γ_s , то газ не будет ими насыщен. Вес γ_d называется абсолютной влажностью, а отношение

$$\varphi = \frac{\gamma_d}{\gamma_s} \dots \dots \dots /16/$$

относительной влажностью.

Так как уравнение состояния с достаточной степенью точности справедливо и для водяного пара, то

$$\frac{p_d}{\gamma_d} = R_d T; \quad \frac{p_s}{\gamma_s} = R_d T$$

$$\varphi = \frac{\gamma_d}{\gamma_s} = \frac{p_d}{p_s}$$

где R_d - газовая постоянная для водяного пара, а для p_s и p_d следует брать из таблицы для пара значения, соответствующие температуре t газа и t -ре влажного термометра t_x .

Влажность газа изменяет величину газовой постоянной. Вычисление ее производится на основании закона Дальтона.

где p_e - парциальное давление газа.
Вес сухого газа, находящегося в 1 м³ смеси

$$\gamma_e = \frac{p - \varphi p_s}{R_e T}$$

Содержание водяных паров:

$$\gamma_d = \frac{\varphi p_s}{R_d T}$$

Для смеси

$$\gamma_e + \gamma_d = \gamma_e = \frac{p}{RT} = \frac{p - \varphi p_s}{R_e T} + \frac{\varphi p_s}{R_d T}$$

или

$$\gamma_e = \frac{p}{R_e T} \left[1 - \frac{\varphi p_s}{p} + \frac{\varphi p_s R_e}{p R_d} \right] = \frac{p}{R_e T} \left[1 - \varphi \frac{p_s}{p} \left(1 - \frac{R_e}{R_d} \right) \right] \dots (17)$$

Отсюда газовая постоянная влажного газа равна

$$R = \frac{R_e}{1 - \varphi \frac{p_s}{p} \left(1 - \frac{R_e}{R_d} \right)} \dots \dots \dots /18/$$

§ 7. Теплотворная способность газа.

Теплотворную способность газа можно вычислить, пользуясь таблицей 4.

Таблица 4.

Составные	Теплотв. способн. в кал. на 1 моль		Теплотв. способн. в кал. на 1 м ³	
	Высшая	Низшая	Высшая	Низшая
H ₂	68360	57810	3062	2580
CO	68220	68220	3043	3043
CH ₄	212576	192400	9490	8526
C ₂ H ₆	371168	338688	16570	15120
C ₂ H ₄	331744	317856	14810	14190
SO ₂	13865	13865	619	619
H ₂ S	136102	124850	6076	5593
NH ₃	149968	139148	6695	6212

§ 8. Теплотворная способность влажного газа.

Имеем V м³ влажного газа при температуре t °C и давлении p мм. р. с. и относительной влажности φ . Теплотворная способность сухого газа при 0° и 760 мм. р. с. $Q_{c(0;760)}$ кал/м³ по нижнему пределу.

Объем занимаемой в смеси сухим газом при давлении p и температуре t будет

$$V_{c(p,t)} = V \frac{p - \varphi p_s}{p}$$

тоже при 0° C будет

$$V_{c(p,0)} = V \frac{p - \varphi p_s}{p} \frac{T_0}{T}$$

Приводя к давлению 760 мм. р. с., получим:

$$V_{c(760,0)} = V \frac{p - \varphi p_s}{p} \frac{T_0}{T} \frac{p}{760} = V \frac{p - \varphi p_s}{760} \frac{273}{273 + t}$$

Объем водяных паров в V м³ смеси будет при 0° и 760 мм.

$$V_{n(760,0)} = V \frac{\varphi p_s}{760} \frac{273}{273 + t}$$

Скрытая теплота, уносимая с парами в продуктах сгорания, будет равна

$$q = V \frac{\varphi p_s}{760} \frac{273}{273 + t} \frac{18.600}{22.4}$$

Низшая теплотворная способность I и ³ влажного газа выра-
зится формулой

$$Q_{P_{в.}(0^{\circ}760)}^* = \frac{273}{273 + t} \cdot \left[\frac{Q_{oc(0^{\circ}760)}^* (P - \varphi P_s) - \frac{18.600}{22.4} \varphi P_s}{760} \right]$$

ИЛИ
$$Q_{P_{в.}(0^{\circ}760)}^* = Q_{P_c(0^{\circ}760)}^* \frac{P}{760} \frac{T_0}{T} \left[1 - \frac{\varphi P_s}{P} \left(\frac{600.18}{22.4 \cdot Q_{P_c(0^{\circ}760)}^*} + 1 \right) \right] \dots (19).$$

§ 9. Теплоемкость влажного газа.

Исходя из основного выражения для удельной теплоем-
кости смеси:

$$C_v = C_e \frac{G_e}{G} + C_d \frac{G_d}{G} \dots \dots \dots /20/$$

где C_e - теплоемкость сухого газа
 C_d - теплоемкость паров воды
 G_e и G_d - веса сухого газа и пара

и, заменяя вес отдельных компонентов, по ур-нию состояния

$$G_e = \frac{P - \varphi P_s}{R_e} \cdot \frac{V}{T}; \quad G_d = \frac{\varphi P_s}{R_d} \cdot \frac{V}{T}; \quad G = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

Подставляя в /20/, получим:

$$C_v = C_e \frac{P - \varphi P_s}{P} \cdot \frac{R}{R_e} + C_d \frac{\varphi P_s}{P} \cdot \frac{R}{R_d} =$$
$$= \frac{C_e R}{P R_e} \left[P - \varphi P_s + \varphi P_s \frac{C_d}{C_e} \frac{R_e}{R_d} \right] = \frac{C_e R}{P R_e} \left[P - \varphi P_s \left(1 - \frac{C_d R_e}{C_e R_d} \right) \right] \dots (21)$$

где
$$R = \frac{R_e}{1 - \varphi P_s \left(1 - \frac{R_e}{R_d} \right)}$$

Глава 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

§ 10. Виды технических горючих газов и их свойства.

В таблице 5 приведены краткие характеристики горю-
чих газов. Из таблицы видно, что все технические газы
содержат некоторое количество балласта, который не при-
нимает участия в горении и поэтому понижает температуру
горения и излишне увеличивает потерю тепла с уходящими
газами. Чем больше балласта в газе, тем меньше его кало-
рийность и больше удельный вес газа. Калорийность газа
и его удельный вес являются весьма важными факторами,
определяющими экономичность передачи газа по трубам. Чем
выше калорийность газа, тем меньше могут быть сечения
труб для передачи данного количества тепла в газе, и
тем меньше затрата энергии на сжатие газа. Например, при
начальном давлении сжатого газа 15 ата, необходимом для
передачи газа на расстояние около 100 км., расход энер-
гии на сжатие 1000 м³ газа составляет ок. 114,8 квч. При
обслуживании компрессоров газоморами с расходом тепла
около 3000 кал/квч., количество газа, расходуемое в га-
зомоторах, представлено в табл. 6.

Из таблицы видно, что при передаче на большое рас-
стояние низкокалорийного газа 1000 кал/м³, на работу
компрессоров надо затратить более одной трети передава-
емого газа.

/см. на стр. 13 Таблицу 5/

ТЕХНИЧЕСКИЕ ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ

Топливо	Виды газа	С о с т а в г а з а						
		CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C _n H _m	O ₂	CO ₂
К о к с Антрацит	Генерат. газ	18,0	8,0	-	-	-	-	11,0
	Смешанн. газ	28,1	13,4	1,11	-	-	0,28	1,1
	Водяной газ	42,0	49,0	0,5	-	-	-	5,0
Каменный уголь	Генерат. газ	23,0	6,0	3,0	0,2	-	-	5,0
	Смешанн. газ	28,0	12,0	3,0	0,2	-	-	3,0
	Двойной газ	35,8	49,9	5,1	0,2	-	-	5,0
	Коксовал. газ	8,0	51,0	32,0	4,0	-	-	-
	Светильн. газ	5,6	37,6	40,8	5,8	0,4	-	3,7
Т о р ф	Генерат. газ	23,0	6,0	3,0	-	-	-	5,0
	Смешанн. газ	29,12	15,97	2,47	0,40	-	0,47	6,57
	Двойной газ	33,7	44,0	6,3	0,56	-	0,75	11,7
	Швель-газ	15,3	7,3	25,0	3,2	-	0,60	45,7
Сланцы	Генерат. газ	20,2	6,4	4,2	0,6	-	0,4	10,5
	Газ низкотемпер-ной перегонки	8,5	30,0	48,7	7,42	-	-	3,0
	Газ высокотемпер-ной перегонки	14,7	25,3	25,7	15,60	-	1,9	8,1
Природный газ	Естественный газ / Пенсильвания /	0,6	22,0	67	1,0	5,0	-	0,6
	Естественн. газ / Баку /	-	0,34	92,49	4,0	-	-	0,93

Таблица 5.

N ₂	Теплотворная способность газа Q _н / 10 ⁶ , 760 / кал/м ³ по низшему пределу.	Удельный вес газа по воздуху %.	Метод получения
56,1	1296	0,85	
3,5	2580	0,55	
62,8	1140	0,92	Безостаточная газификац. воздухом в генераторах. Безостаточн. газификация воздухом с вдуван. H ₂ O в генерат. Безостат. газифик. водяным паром при периодическом воздушном дутье. Перегонка в ретортных печах газов. углей при т-ре 1000-1200°. Перегонка коксов. углей в коксовал. печах при т-ре 1200-1300°C.
53,8	1445	0,88	
4,1	2840	0,54	
3,0	4855	0,46	
6,1	5442	0,48	
63,0	1140	0,92	Газифик. воздухом в генерат. Газифик. воздухом с вдуванием H ₂ O в генераторах. Газификация водян. паром в генераторах двойн. газа с периодич. воздушн. дутьем. Сухая перегонка в печах при температуре до 600°C.
45,0	1566	0,85	
3,01	2776	0,57	
2,9	3324	1,05	
47,7	1223	0,85	В генераторах с жидким шлакоудалением. В тоннельных печах при т-ре до 600°C.
2,0	6238	0,54	
8,3	4344	0,57	
3,8	7195	0,50	В каменных печах при температуре до 1000-1200°C.
2,13	8475	0,58	

Таблица 6

Расход газа на перекачку 1 м³ газа с различной калорийностью при начальном давлении сжатия 15 ата.

1. Калорийность газа в кал/м ³	5000	3000	1000
2. Расход тепла на работу компрессоров на 1 м ³ газа в калориях	340	340	340
3. Тоже в % от теплопроизводительности газа	6,8	11,3	34

Удобство распределения высококалорийного газа, так же, как и высокий пирометрический эффект, привело в большинстве европейских стран в довоенное время к установлению стандарта теплотворной способности городского газа для бытового и мелко промышленного пользования в 5000 кал/м³ /0° и 760 мм.р.с./.

После войны во всех странах произошел отказ от стандарта 5000 кал/м³, для снабжения городов. Было доказано, что снабжение городов может быть осуществлено и более бедными газами с калорийностью 4200 кал/м³ и 760 мм.р.с./ до 3000 кал/м³/0,760/.

В Германии, в Брнне и Граце, в 1918 и 1919 г., благодаря плохому подвозу угля к этим городам, газоснабжение их временами происходило исключительно двойным водяным газом с калорийностью около 3340 кал/м³ /0,760/, получаемым из бурого угля. Двойной газ использовался как в газокалильных лампах, так и в отопительных и варочных приборах, при соответствующем подводе воздуха. [2]

При промышленном использовании газа, большую роль играет пирометрический эффект, достижимый при сжигании газа. Температуры горения газа тем выше, чем меньше продуктов сгорания образуется на единицу тепла, развиваемую при горении. Газы, обладающие меньшим негорючим балластом и большим содержанием в горючей части CO, обладают и наиболее высоким пирометрическим эффектом. В таблице 7 приведены данные о количестве расходуемого воздуха, продуктов сгорания и их начальном теплосодержании, для генераторного, водяного и коксовального газа по данным, собранным Хейлигенштедтом [3/].

Таблица 7.

Количество воздуха, продуктов горения и их начальное теплосодержание генераторного, водяного и коксовального газов.

Вид газа	Калорийность газа в кал/м ³ по низшему пределу /0°С, 760 мм/	Кол-во воздуха в м ³ /м ³	Кол-во продукт горения в м ³ /м ³	Начальное теплосодерж. продуктов горения в кал/м ³
1. Генераторный газ	1000	0,89	1,77	565
	1100	0,97	1,84	598
	1200	1,05	1,90	631
	1300	1,13	1,97	660
	1400	1,21	2,03	689
	1500	1,29	2,10	715
2. Водяной газ	2685	2,35	2,90	928
3. Коксов. газ	3800	3,87	4,60	827
	4000	4,09	4,81	832
	4200	4,31	5,02	836
	4400	4,53	5,24	840

Из таблицы можно видеть, что наибольшим начальным теплосодержанием продуктов горения обладает водяной газ, затем коксовальный и генераторный.

Температура пламени различных видов газа с предварительным подогревом воздуха и без такового по подсчетам Доннера [4/] представлена в таблице 8.

Таблица 8.

Температура пламени различных видов газа.

1. Состав газа в %	Генераторн. газ	Газ коксов. печей	Водяной газ
CO ₂	5,0	3,2	4,0
CO	24,0	6,5	41,0
H ₂	14,0	50,0	49,0
CH ₄	2,5	22,5	0,5
C _n H _m	-	1,6	-
2. Низшая теплотворная способность в кал/м ³ ...	1330	3360	2580

	Генератор. газ	Газ коксов. печей	Водяной газ
3. Вычисленная т-ра пламени в °C			
а/Газ холодный, воз- дух холодный 30% избытка воздуха	1582 1420	1850 1740	1975 1740
б/Газ холодный, воз- дух 1100°C 30% избытка воздуха	1950 1875	2360 -	2420 -
в/Газ холодный, воздух 1300°C 30% избытка воздуха	2035 1955	2450 -	2490 2315
г/Газ 1100°C, воздух 1100°C 30% избытка воздуха	2280 2160	- -	- -
д/Газ 1200 C, воздух 1300°C 30% избытка воздуха	2380 2270	- -	- -

Анализ таблиц 5, 6, 7 и 8 показывает преимущества богатых газов: светильного, коксовального, водяного и двойного над бедными газами: генераторным и смешанным. Малая эффективность передачи бедных газов приводит к необходимости сооружения газовых заводов непосредственно близ места потребления. Организация газоснабжения на бедном газе поэтому ведет к децентрализации производства газа, его удорожанию, и связана со всеми антисанитарными моментами размещения газовых заводов, дающих вредные отбросы в виде газов, подсмольной воды, близ населенных мест.

§ II. Качество газа.

Газ может считаться пригодным для пользования в самых разнообразных аппаратах, когда он тщательно очищен от всех отравляющих и загрязняющих примесей.

I. Отравляющие примеси.

Отравляющими примесями в горячем газе являются такие, содержание которых даже в ничтожном количестве в воздухе опасно для жизни. Токсическое действие метана и тяжелых углеводородов в газе весьма незначительно. Обычно примесью газов является CO₂. Воздух с содержанием CO₂ 1% можно переносить продолжительное время. Опасной концентрацией CO₂ в воздухе, вызывающей отравление, является 5-10% по объему. Наиболее сильно действующими примесями являются: окись углерода - CO; сероводород - H₂S; сернистый газ - SO₂;

пары сероуглерода - CS₂; синильная кислота HCN. Сернистые примеси могут быть выделены из газа при его очистке, некоторые же из них, как окись углерода, составляют основную горючую часть газа. Для использования газа в жилых помещениях в различных странах, установлены различные нормы предельного содержания окиси углерода в газе, колеблющиеся от 8 до 25%. Газ, предназначенный для промышленного использования, может иметь значительно более высокое содержание окиси углерода, доходящее в водяном газе до 40%.

По английскому и германскому законодательству требуется полная очистка газа от сероводорода. В техническом газе содержание сероводорода допустимо до 0,05% по объему. Общее содержание остальных сернистых соединений нормально колеблется в пределах 0,3-1,6 гр. серы на м³. Особенно тщательно должны быть очищены от серы газы, применяющиеся при обработке материалов, в которых недопустимо малейшее содержание серы, как напр., в производстве оптического стекла.

2. Загрязняющие примеси.

Загрязняющими примесями в газе являются: пыль, пары воды, пары смолы, нафталин, аммиак, уксусная кислота, составляющие большую часть примесей технических газов, получаемых из каменного и бурого угля, сланцев, торфа и дров. Содержание паров воды и нафталина в холодное время года вызывает закупоривание трубопроводов инеем и отложениями нафталина. Количество паров воды и нафталина, содержащихся в газе при различной температуре, можно видеть из таблицы 9.

Таблица 9.

Содержание паров воды и нафталина в каменноугольном

Температура газа в °C	газе /по Stedingy/	
	Содержание воды в гр/м ³	Содержание нафталина в мг/м ³
0	5	45
5	7	75
10	10	158
15	14	263
20	19	406
25	26	617
30	35	1001

Присутствие пыли и смолы в газе ведет к засорению газопроводов и контрольных и регулирующих аппаратов у абонентов, и поэтому содержание пыли и смолы должно быть возможно меньшим. Прочие примеси, как уксусная кислота, аммиак, пары воды, действуют коррозирующе на металл и поэтому также должны быть тщательно удалены.

Содержание пыли в газе при его использовании в топках допустимо до 0,5 г/м³. Для газа, подаваемого в рас-

пределительные сети и трубопроводы дальней газопередачи, во избежание повреждения регуляторов, газосчетчиков, зажигателей и газовых приборов, содержание пыли должно быть не выше 0,01-0,02 г/м³. Такая же степень очистки газа от пыли требуется и в случае его использования в двигателях внутреннего сгорания. Содержание паров воды в газе должно возможно ближе отвечать температуре точки росы 0°С. Такая степень осушки возможна при интенсивном охлаждении газов, все более находящем применение в практике городских газовых заводов. Некоторые заводы выдают в свои сети газ с содержанием паров воды от 4,1-4,9 г/м³. Содержание смол в газе желательнее не допускать выше 0,02-0,05 г/м³.

Содержание нафталина в газе нормально допустимо в пределах 0,02-0,06 г/м³, аммиака - 0,002-0,02 г/м³. В отношении допустимого содержания уксусной кислоты в газе, получаемой из торфа и дров, практикой еще не установлено достаточно надежных норм, поскольку использование этих топлив путем газификации в широком масштабе, является делом самого последнего времени.

3. Взрывоопасность газов.

Горючий газ, свободный от воздуха не взрывоопасен, однако, в процессе производства и распределения газа на газовых установках и в газовых сетях, в периоды пуска, образуются различные смеси газа с воздухом, которые при определенном процентном содержании горючих газов по об'ему в воздухе взрывоопасны.

В таблице 10 приведены содержание в % по об'ему горючих газов в смесях с воздухом, при которых смеси взрываются при соответствующих условиях.

Таблица 10.

Границы взрываемости различных газов по Kofler'y

Род газа	Граница взрываемости	
	нижняя	верхняя
Водород	4,15	75,0
Окись углерода	12,50	75,0
Метан	4,90	15,4
Этан	2,50	15,0
Пропан	2,20	7,3
Этилен	3,20	34,0
Пропилен	2,20	9,7
Ацетилен	1,50	80,5
Бензол	1,40	8,0
Толуол	1,30	6,8
Светильный газ	5,00	28,4
Коксовый газ	5,60	30,8
Водяной газ	6,90	69,5
Генераторный газ ...	20,70	73,7

Верхняя и нижняя граница взрываемости горючих газов может быть подсчитана по формуле, предложенной Лешателье /5/

$$L = \frac{100}{\frac{a}{A} + \frac{b}{B} + \frac{c}{C}} \dots \dots \dots /23/$$

где a, b, c - содержание составных частей горючих газов в % по об'ему.
A, B, C - соответствующие границы взрываемости.



Рис. 1. Границы взрываемости основных составных частей промышленных газов в зависимости от содержания балласта.

По исследованиям Jones'a /5/, присутствие инертных газов CO₂ и N₂ увеличивает в значительной мере нижнюю границу взрываемости основных составных частей промышленных газов, в зависимости от содержания балласта. Чем больше содержание балласта, тем выше нижняя граница взрываемости и уже область взрываемости. Поэтому бедные газы, вообще говоря, менее взрывоопасны, чем богатые газы.

Для смеси горючих газов с инертными, формула Лешателье не применима. В этих случаях границы взрываемости могут быть приближенно определены по способу Джонса. По этому способу соединяют окись углерода с углекислотой, водород с азотом и по кривым рис.1 находят верхнюю и нижнюю границы взрываемости компонентов смеси, и по формуле /23/ для всей смеси.

Для генераторного газа с составом:

CO - 27,3%; CO₂ - 6,2%; CH₄ - 0,7%;

N - 53,4%; H₂ - 12,4%;

находят:

$$1. 27,3\%CO + 6,2\% CO_2 = 33,5\%$$

$$2. 12,4\%H_2 + 53,4\% = 65,8\%$$

$$3. 0,7\% CH_4 = 0,7\%$$

100,0%

Отношение об'ема инертных примесей к горючим, и границы взрываемости по рис.2 составят:

Компонент и сумма объемов инертных и горючих частей газа.	Отношение объема инертной части смеси к горючей	Границы взрываемости	
		нижняя	верхняя
1. 33,5	0,2	17,0	70,0
2. 65,8	4,3	23,0	76,0
3. 0,7	0,0	5,5	14,5

По формуле /23/ нижняя граница будет равна

$$\frac{100}{\frac{33,5}{17} + \frac{65,8}{23} + \frac{0,7}{5,5}} = 20,2\%$$

верхняя граница

$$\frac{100}{\frac{33,5}{70,0} + \frac{65,8}{76,0} + \frac{0,7}{14,5}} = 71,8\%$$

Результаты теоретического подсчета по Джонсу достаточно близко совпадают с опытными определениями границ взрываемости смесей горючих газов с инертными.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ П

1. В. Шюле - Техническая термодинамика. ОНТИ 1935г.
2. De Grahe - *Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe* S 218-219.
3. В.Хейлигенштедт - Регенаторы, рекуператоры и воздухонагреватели. Metallurgizdat, 1933 г.
4. Ф.Мулерт и К.Дрыз - Технические газы, производство их и применение. ОНТИ НКТП, 1934 г.
5. Kofler - *Gas und Wasserfach* 1932 №16
Über die rechnerische Ermittlung der Explosionsgrenzen von Industriegasen.

РАЗДЕЛ III. АНАЛИЗ ПОТРЕБЛЕНИЯ ГАЗА

Глава 4. Характеристические показатели по производству и потреблению газа.

§ 12. Характеристические показатели по производству газа.

Условия отпуска газа с газовой установки в значительной степени определяют экономичность работы установки. Для сравнения работы какой-либо установки с другими и сопоставления результатов эксплуатации необходимо принять общие показатели, характеризующие условия эксплуатации установок в отношении отпуска основной продукции газа. Анализ этих показателей и их статистика явится также ценным подспорьем при проектировании новых установок. В родственной области - генерирования электроэнергии, на центральных электрических станциях чрезвычайно целесообразными оказались некоторые понятия, общие и для газовых установок, приводимые ниже. [1]

Приключенный расход есть суммированная номинальная потребность в газе всех приключенных к установке абонентов в м³ газа. Цифра эта, вследствие присоединения новых абонентов, расширений и переоборудований, с большим трудом поддается контролю.

Максимум /или пиком/ нагрузки называется наибольшая нагрузка или наибольший расход за определенный промежуток времени /величина P_{max} на рис.2/.

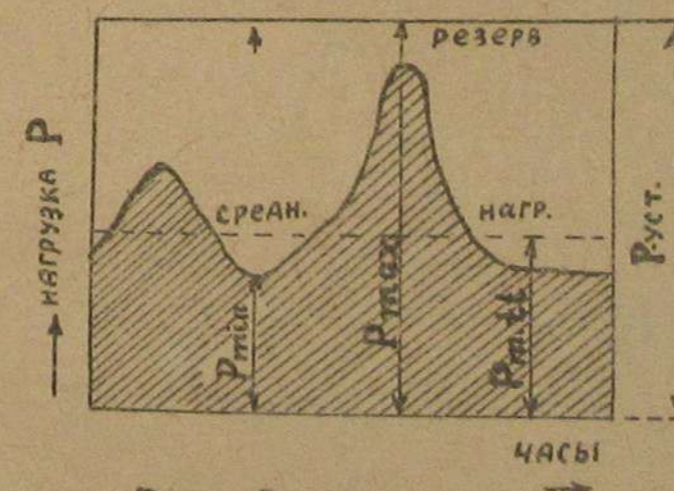


Рис. 2.

Основные характеристики графика производства и потребления.

Коэффициент нагрузки станции, m - отношение м, произведенных или отданных в сеть за определенный промежуток времени, напр. за I год, к тем м³, которые могли бы быть произведены при непрерывной нагрузке с действительно достигнутым максимумом, или, что то же, отношение средней нагрузки к максимуму

Коэффициент пользования

установки получается от деления числа м³ газа, произведенных или отданных в сеть за определенный промежуток времени, напр. за I год, на соответственный максимум в м³/час.

$$A_z = \frac{M}{P_{max}} \dots /24/$$

$$m = \frac{\text{средняя годовая нагрузка установки в м}^3}{\text{максимальная нагрузка установки в м}^3} = \frac{P_{mitt}}{P_{max}} \dots /25/$$

Коэффициент загрузки абонента - отношение взятого за определенный промежуток времени расхода газа к тому расходу, который был бы взят, если бы все приключенные приборы были длительно нагружены полностью, или, что тоже, отношение среднего потребленного расхода в м³:

- а/ к максимуму абонента,
- в/ к приключенному расходу абонента.

Соответственно с этим различаются: коэффициент загрузки, отнесенный к максимуму, и коэффициент загрузки, отнесенный к приключенному расходу. Коэффициент одновременности есть отношение действительно возникшего максимума в сети к сумме всех максимумов, могущих иметь место у отдельных абонентов.

Коэффициент эксплуатации основных агрегатов установки, f, есть отношение суммы часов, проработанных агрегатами, принимавшими участие в эксплуатации, к той сумме часов, в течение которых могли бы работать все установленные агрегаты, при равновеликих по номинальной производительности агрегатах, и в течение одного и того же промежутка времени.

$$f = \frac{\text{общая продолжительность работы всех агрегат. в часах}}{\text{наибольшая возможная продолжит. работы всех аггр. в час}}$$

поскольку все агрегаты равновелики. Если же агрегаты обладают различными мощностями P₁, P₂, P₃ и продолжительность работы каждого из них составляет t₁, t₂, t₃, ..., то

$$f = \frac{P_1 t_1 + P_2 t_2 + \dots + P_n t_n}{t(P_1 + P_2 + \dots + P_n)} \dots /26/$$

Если промежуток времени избирается один год, то

$$f = \frac{\sum P_i t_i}{8760 \sum P_i} \dots /27/$$

Если все агрегаты равновелики и если число их Z, то

$$f = \frac{\sum t}{Z \cdot 8760} \dots /28/$$

Для проектов коэффициент эксплуатации выводится из положенной в основу проекта диаграммы потребления. На его величину существенно влияет число тех агрегатов, которые должны одновременно работать во время максимума.

Коэффициент использования установки n, есть отношение среднего расхода к установленной производительности, или что тоже, отношение произведенных м³ к тем м³, кото-

рые могли бы быть произведены при полной и продолжительной нагрузке всех агрегатов. Таким образом, на коэффициент использования влияет об'ем наличного резерва, и этот коэффициент изменяется скачкообразно при всяком увеличении числа агрегатов. Когда установка работает нагруженная полностью, без резерва, то коэффициент использования уравнивается с коэффициентом нагрузки

$$n = \frac{\text{средняя годовая нагрузка установки в м}^3}{\text{установлен. общая производительность установки в м}^3} = \frac{P_{mitt}}{P_{уст.}} /29/$$

или в долях года: $A'_2 = \frac{M}{P_{уст.}} \dots /30/$

Коэффициент резерва установки z есть отношение установленной производительности к максимальному расходу

$$z = \frac{P_{уст.}}{P_{max}} \dots /31/$$

Коэффициент рекомендуется выбирать всегда > 1. Например, коэффициент резерва 1,4 означает, что сверх максимума еще имеется резервная мощность в 40%.

§ 13. Характеристика потребления газа.

Каждая категория потребителей отличается характером изменения потребления газа по часам суток, по суточному, по месячному и по годовому расходу газа.

Изменение потребления газа изображается графически в прямоугольной системе координат, где на оси ординат наносится расход в единицах продукта в единицу времени, а по оси абсцисс время в выбранных единицах. За единицу времени принимается час, хотя в некоторых случаях за единицу времени могут быть приняты сутки и месяц.

Для суточного графика период времени 24 часа, а для годового 8760 часов. В обоих случаях эти интервалы делятся на меньшие части, на минуты и секунды, однако расходы надписываются отнесенными к часу.

Наносимые на график расходы представляют средние за выбранный интервал времени, поэтому изображаются постоянными в течение интервала и весь график получает ступенчатую форму. Операции с таким графиком удобнее, как при построении, так и при планировании его, которое может быть осуществлено простым суммированием ординат. В тех случаях, где требуется особенно наглядно представить характер изменения расхода, наносят ординаты в середине интервала и соединяют конечные точки плавной кривой. Если в суточном графике расположить ординаты по порядку убывания, то получим суточный график по продолжительности. Точно таким же образом может быть представлен и годовое график. При построении годового графика обычно исходят из зимнего и летнего суточного графика, считая, что каждый из них остается неизменным в течении полгода.

Кривая, характеризующая нагрузку, имеет колеблющийся характер с обычно ясно выраженным максимумом. Площадь графика, очерченная кривой нагрузки и осью ординат пред-

ставляет собой суточную выработку. Деля эту суточную выработку на 24 часа, получим среднюю нагрузку. Чем меньше средняя нагрузка отличается от максимальной, тем в общем случае плотнее график и равномерней нагрузка. Плотность графика может быть характеризована еще иначе. Деля суточную выработку на максимум, получим число часов работы максимума, или иными словами, то число часов, при котором вырабатывается или потребляется действительное суточное количество, в случае если бы нагрузка была максимальной. Если суточную выработку обозначим через M , а максимум нагрузки через P_{max} , то продолжительность работы максимума определится коэффициентом α для зимнего и β для летнего дня из выражения

$$\alpha = \frac{M_z}{P_{max_z}} \dots \dots \dots /32/$$

$$\beta = \frac{M_l}{P_{max_l}} \dots \dots \dots /33/$$

Чем больше коэффициент использования /а также пользования/ графика нагрузки, тем большее количество энергии в том или ином виде может выработать установка, при данной установленной мощности. С увеличением выработки, стоимость единицы продукция уменьшается, или иными словами установка работает тем экономичнее, чем выше коэффициент использования по графику ее нагрузки.

Точно также сравнение экономичности двух действующих установок может производиться только при равных коэффициентах использования. Из сказанного выше ясно, что характер нагрузки, или ее график суточный или годовой, является одним из факторов, определяющим экономичность работы установки.

§ 14. Тепловая характеристика.

Тепловая характеристика показывает изменение расхода топлива с изменением нагрузки, или, что то же самое, производительности установки. Для теплосиловых установок, в том числе и для газовых установок расход топлива с возрастанием нагрузки, по данным опыта, возрастает линейно, и часовой расход топлива с изменением нагрузки меняется по выражению:

$$V_t = a + bP_t \dots \dots \dots /34/$$

Графически эта зависимость изобразится прямой, если откладывать по оси абсцисс часовую производительность при какой либо нагрузке, а по оси ординат соответствующий расход топлива /рис.3/.

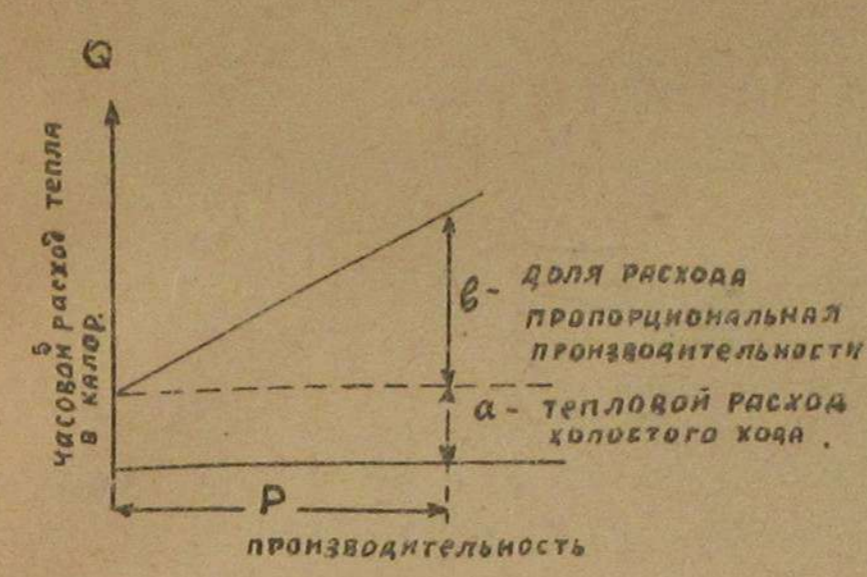


Рис. 3.

топливная или тепловая характеристика.

Величина "а" представляет собой расход топлива, когда производительность установки равна нулю, или расход топлива на холостой ход. Для газогенераторных установок эта величина значительно больше, чем для других теплосиловых установок, что объясняется большими потерями генераторов на холостой ход и сильным понижением к.п.д. при уменьшении нагрузки. Т.о. расход топлива состоит из двух частей: постоянной "а", независимой от нагрузки части и прямопропорциональной нагрузке - "в". Постоянный расход "а" может быть отнесен к единице установленной номинальной часовой производительности установки. Мы обозначим его через a' . Переменный расход "в" может быть также отнесен к единичной часовой производительности.

Тогда годовой расход топлива при выработке M м³ газа в год определится выражением:

$$V_r = a' P_{уст. 8760} + b' M \dots \dots \dots /35/$$

Заменяя: $M = P_{mitt} 8760$

получим: $V_r = a' P_{уст. 8760} + b' P_{mitt} 8760$

Деля правую и левую часть равенства на годовую выработку M или, что то же, на величину $P_{mitt} 8760$, получим средне-годовой расход топлива на 1 м³ газа

$$V_m = a' \frac{P_{уст.}}{P_{mitt}} + b' = \frac{a'}{n} + b' \dots \dots \dots /36/$$

Из последнего равенства можно непосредственно заключить, что при прочих равных условиях, средне-годовой расход топлива тем больше, чем меньше коэффициент использования установки. Если известна тепловая характеристика, то суточный расход может быть определен по графику нагрузки, при помощи построения показанного на рис.4.

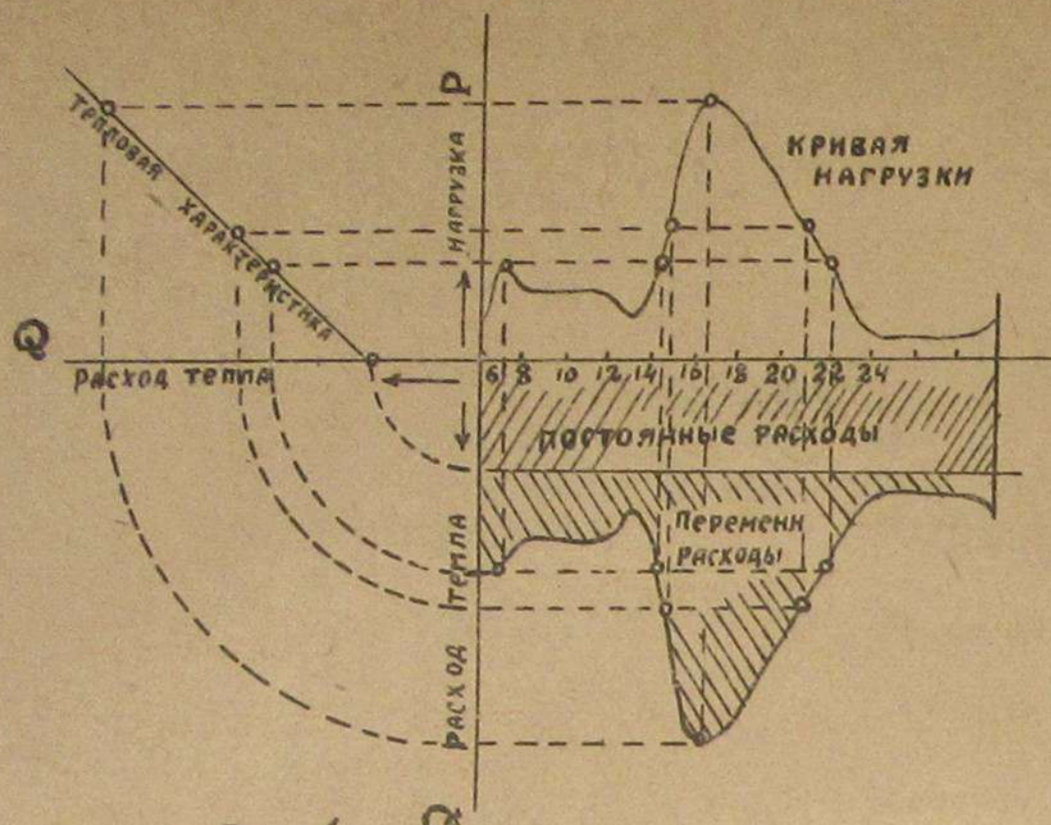


Рис. 4. Тепловая характеристика и суточный расход тепла.

§ 15. Экономическая характеристика.

Экономическая характеристика представляет собой изменение стоимости эксплуатации с изменением нагрузки. Все эксплуатационные расходы могут быть с достаточным приближением распределены на постоянные расходы, независящие от количества производимого продукта в единицу времени, и переменные расходы, прямо пропорциональные производительности. Таким образом, изменение стоимости эксплуатации с изменением нагрузки также определится линейным выражением.

Стоимость часовой эксплуатации выразится ур-нием

$$K_t = A + b P_t \dots \dots \dots /37/$$

Здесь A - постоянные расходы в час,
 b - переменные расходы на единицу часовой производительности
 P_t - часовая производительность.

К постоянным расходам относятся расходы на административно-хозяйственный персонал и управление, отчисления на амортизацию, ремонт оборудования и все относящиеся сюда налоги и начисления.

К переменным расходам относятся топливо, материалы / вода, пар, энергия, реактивы, смазочные материалы / и цеховой персонал.

Величину постоянных расходов, отнесенную к единице номинальной часовой производительности, обозначим через a .

$$a = \frac{A}{P_{уст}}$$

Годовые расходы по выработке M м³ продукции составит

$$K_r = a P_{уст} 8760 + b M$$

или

$$K_r = a P_{уст} 8760 + b P_{mitt} 8760.$$

Отсюда стоимость единицы продукции определится выражением

$$K_o = \frac{K_r}{M} = \frac{K_r}{P_{mitt} 8760} = \frac{a P_{уст}}{P_{mitt}} + b = \frac{a}{n} + b \dots \dots /37/$$

Если известна экономическая характеристика, то суточные расходы могут быть определены по графику нагрузки тем же методом, как и суточный расход топлива /рис.4/.

§ 16. Экономическая характеристика производства газа с отъемом побочных продуктов.

Стоимость получения 1 м³ газа имеет выражение:

$$K_o = \frac{a}{n} + b$$

где a - постоянные расходы, независящие от нагрузки
 b - расходы, пропорциональные нагрузке
 n - коэффициент использования.

Стоимость получения газа складывается из следующих составляющих:

1. Расход на топливо

$$K_m = \frac{a' f}{n} + b'$$

где величина a' и b' аналогичны a и b в первой формуле.

f - коэффициент эксплуатации.

При непрерывной работе всех генераторов в течение года, можно считать коэффициент эксплуатации равным единице.

2. Капитальные и постоянные расходы.

$$K_k = \frac{A}{8760 \cdot P_{уст} n} = \frac{a''}{n}$$

где a'' - постоянные расходы, отнесенные к установленной производительности 1 м³ газа в час.

3. Переменные эксплуатационные расходы на ток, воду, реактивы для очистки газа и пр. - b'' на м³.

4. Выручка за побочные продукты K_n на 1 м³.

Последняя величина зависит только от нагрузки и будет вычитаться из переменной части характеристики. Получим:

$$K_o = \frac{a' f + a''}{n} + b' + b'' - K_n = \frac{a}{n} + b \dots \dots /38/$$

где

$$a = \frac{a' f + a''}{n}; \quad b = b' + b'' - K_n.$$

Если обозначим g_a - постоянной, g_v - переменный расход топлива на 1 м^3 газа, K - стоимость топлива, то окончательная характеристика напишется:

$$K_0 = \left[\frac{a'' + g_a k t}{n} \right] + [g_v k + v'' - K_n] \dots / 38a /$$

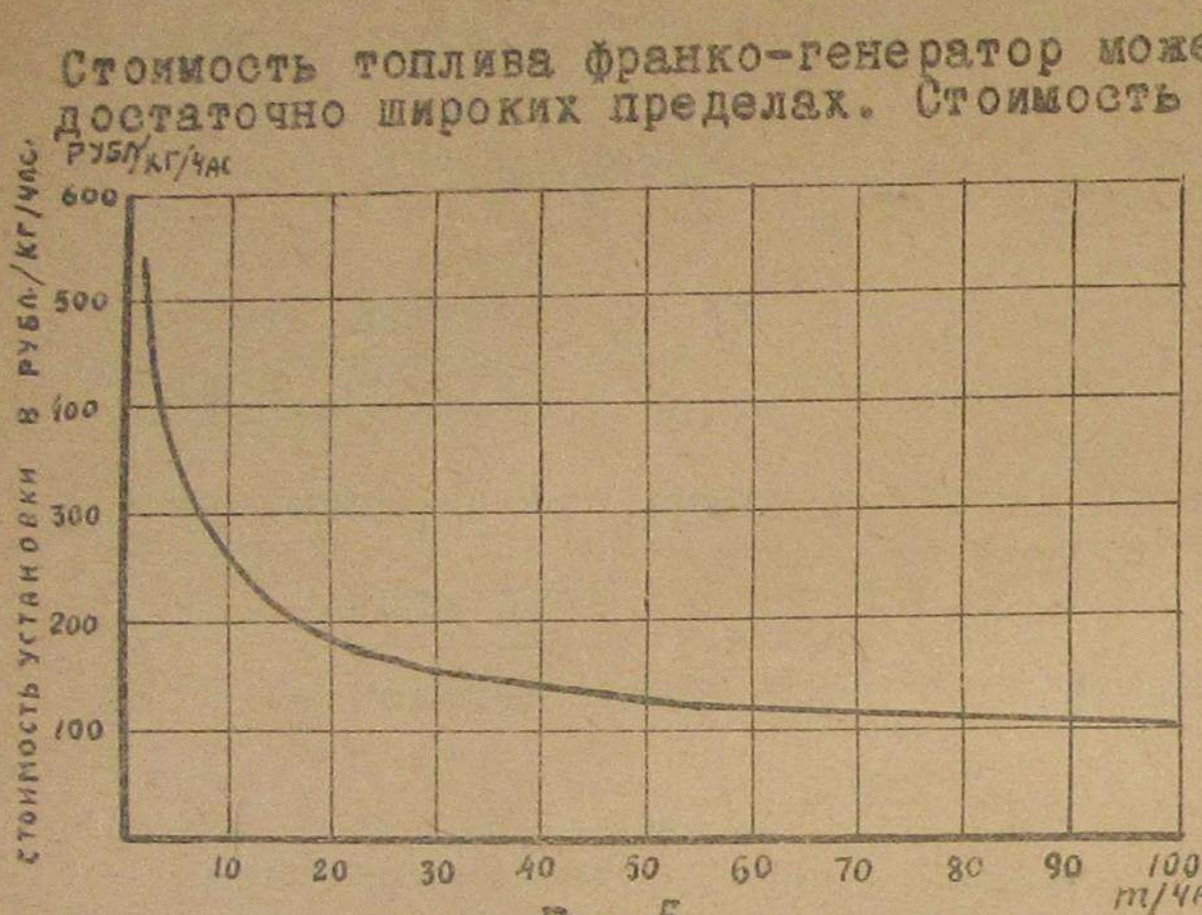


Рис. 5.

производительность газогенераторной станции в тоннах топлива в час.

Стоимость топлива франко-генератор может изменяться в достаточно широких пределах. Стоимость газогенераторных установок также изменяется в зависимости от мощности в пределах от 500 до 100 руб. на установленную мощность 1 кг. в час . На рис. 5 представлена приблизительная зависимость между стоимостью газогенераторной установки и ее производительностью.

В таких же широких пределах, в зависимости от выходов и цен может колебаться

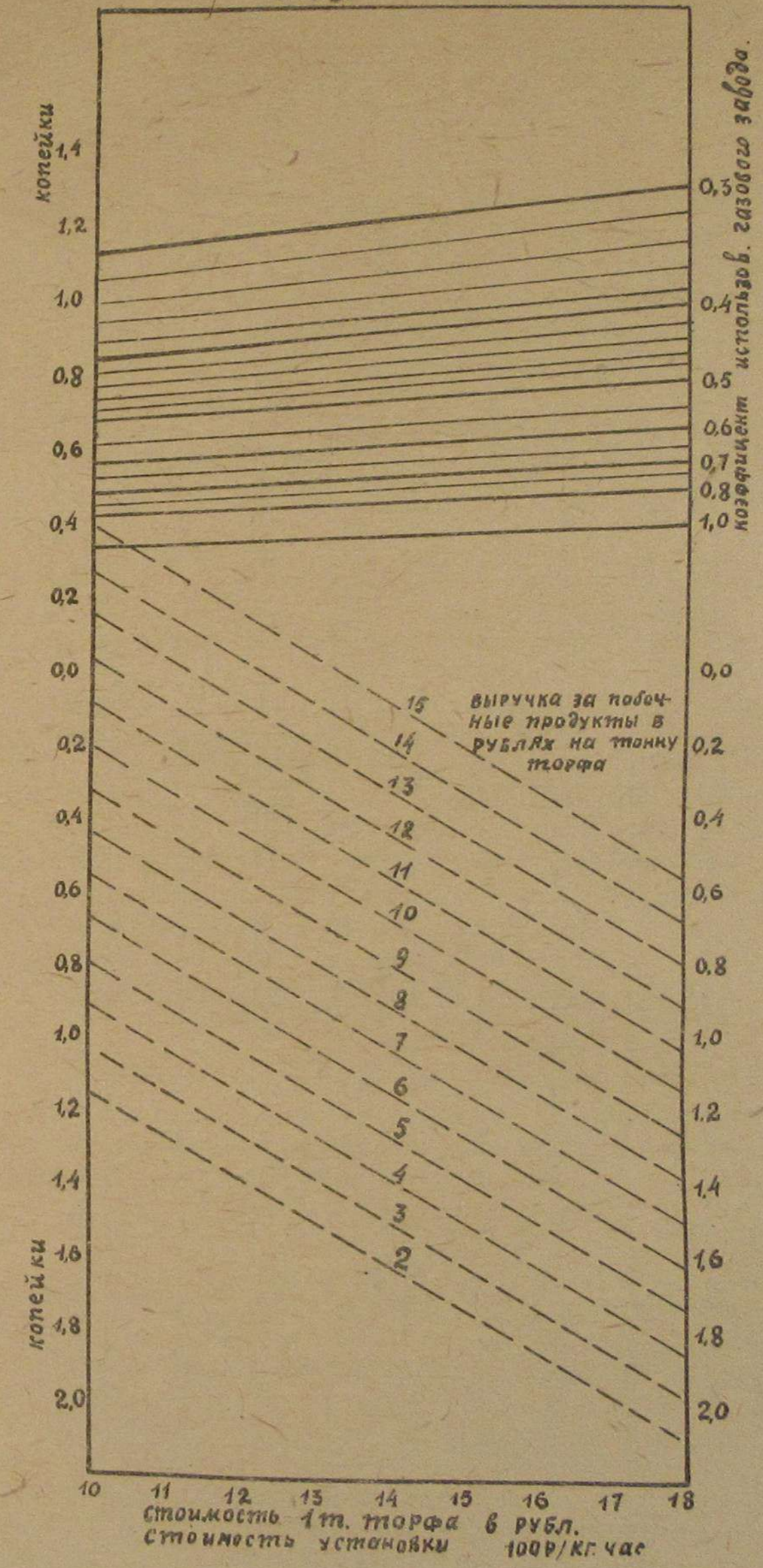
также и выручка за побочные продукты. На рис. 6 и 7 для примера представлена диаграмма для определения стоимости получения двойного газа из торфа в зависимости от стоимости торфа, выручки за побочные продукты и коэффициента использования газового завода при стоимости оборудования 100 р. и 140 р. на установленную мощность 1 кг. в час .

Стоимость газа по этой диаграмме определится отрезком, отсекаемым на ординате соответствующей стоимости торфа двумя прямыми, отвечающими данному коэффициенту использования и выручке за побочные продукты.

Из диаграммы можно сделать следующие выводы:

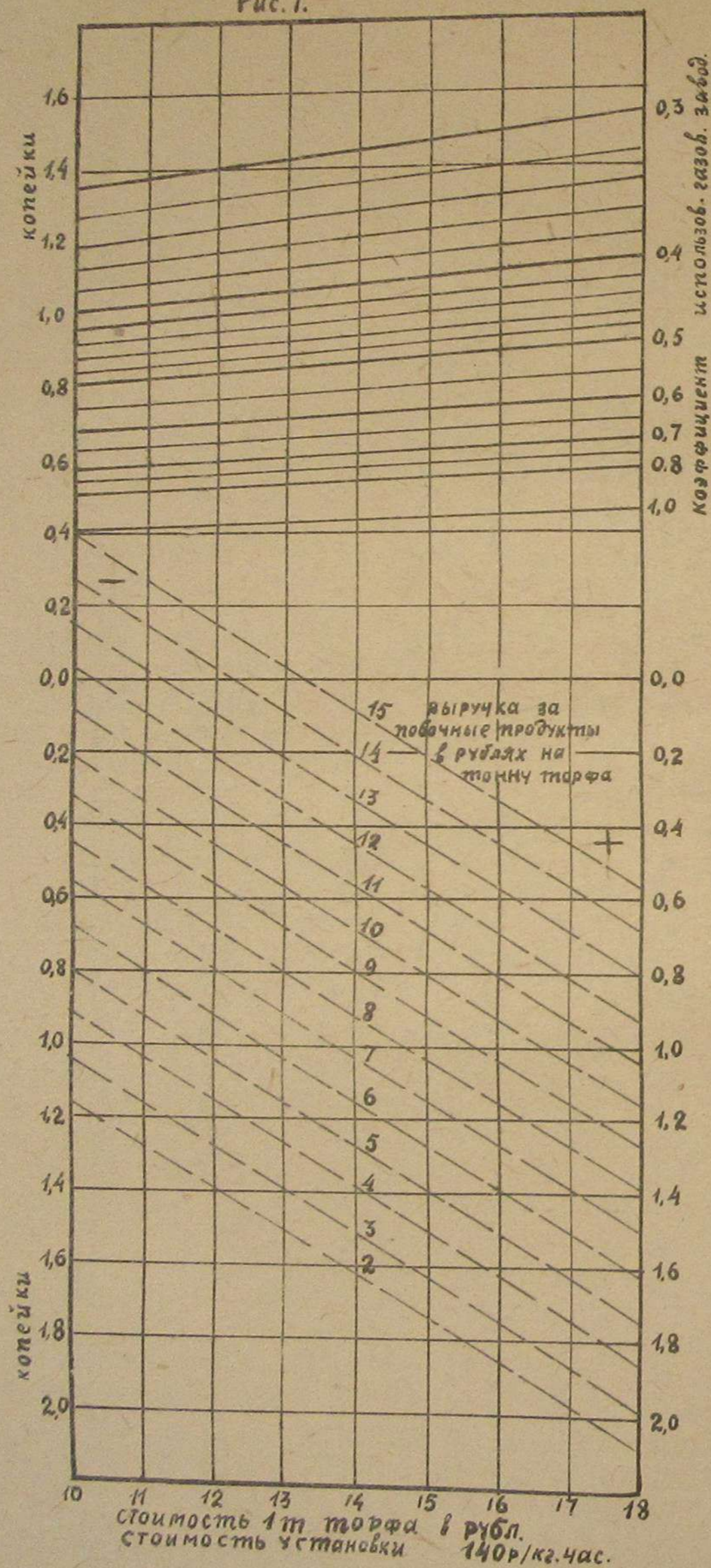
1. Стоимость сооружения незначительно влияет на стоимость газа.
2. Большое влияние на стоимость газа оказывает коэффициент использования газового завода. С этой точки зрения желательна возможная централизация производства газа и увеличение коэффициента использования путем обслуживания от одного газового завода возможно широкого круга потребителей. При выравнивании суточной нагрузки газгольдерами, коэффициент использования газового завода приближается к значению 0,6-0,7.
3. Сильное влияние на стоимость газа оказывает стоимость топлива, причем стоимость газа увеличивается пропорционально стоимости топлива.

Рис. 6.



стоимость 1 т. торфа 6 рубл.
стоимость установки 100 р./кг. час

Рис. 7.



4. Решающее значение для экономики генерирования газа является выручка за побочные продукты. При достаточно высоких выручках за побочные продукты и низкой стоимости топлива, газ может быть получен с нулевой стоимостью.

Предлагаемые диаграммы позволяют с удобством, без пересчетов, устанавливать для каждого частного случая стоимость генерирования газа.

§ 17. Газоснабжение в энергетике городов.

Необходимые для жизни города и его промышленности, тепло и сила воспроизводятся в разнообразнейших установках, начиная от простых печных приборов и мелких двигателей и кончая системами районных отоплений, крупных промышленных печей и мощными электрическими и теплофикационными станциями. Во всей массе потребителей топлива в городе можно выделить три основные группы: быт, промышленность и производство электрической и механической энергии.

В каждой группе, в свою очередь, можно выделить следующие категории: в быту - отопление жилых помещений, приготовление пищи, стирка, глажение, бани, ванны, души и иные виды мелких бытовых расходов. В промышленности потребление топлива в основном распределяется на высокотемпературные процессы в промышленных печах и варочные и отопительные технологические процессы с применением пара низкого давления и горячей воды до 100-120°C. Энергетическое хозяйство города в целом имеет относительно невысокий полезный эффект, который может быть охарактеризован некоторым условным к.п.д., представляющим отношение теоретически необходимой затраты тепла на процессы нагревания, плавления, отопления и т.п. к действительному расходу тепла в топливе. Для городов различного типа и величины энергетический к.п.д. очень невелик, составляет от 6 до 18%.

Путем коренной реконструкции энергетического хозяйства городов, возможно повысить этот к.п.д. до 34-35%, что следует рассматривать как предел, при современном состоянии техники. Причина столь низкого значения к.п.д. энергетического хозяйства города в целом лежит в относительно низком значении к.п.д. отдельных составляющих процессов. В таблице II приведены к.п.д. отдельных устройств и приборов для использования топлива.

В зависимости от преобладания тех или иных категорий потребителей в энергетическом хозяйстве города, и типа отопительных устройств и силовых установок, возможны довольно широкие колебания величины общего энергетического к.п.д. города. Примерное распределение потребления топлива по различным категориям потребителей для крупного промышленного города в довоенное время, при хаотическом развитии энергохозяйства, представлено в таблице 12.

Таблица II.

Коэффициент полезного действия различных приборов и устройств, использующих тепловую энергию.

Наименование устройств	К.п.д. в %	Примечание
I. Приборы для пищевого приготовления:		
1. Плиты на твердом топливе....	6-10	[3]
2. Плиты на твердом топливе с учетом обогрева помещений..	20-30	/ориентировочно/
3. Керосинка	30	
4. Керосиновый примус	50	
5. Газовые плиты	65-85	
П. Отопительные устройства		
6. Утермарковские печи	20-40	[3]
7. Голландские печи	25-45 до 60	
8. Изразцовые печи и печи длительного горения	45-93	
9. Водогрейные котлы	45-55 до 80	
10. Газовые печи	85-90	
III. Промышленные печи		
11. Вагранки для ковкого чугуна	3,5	[3]
12. Кузнечные горны	4-11	
13. Кузнечные горны с рекуперацией	до 16	
14. Керамические печи	13-26	
15. Стекланые печи	13-24	
16. Мартеновские печи	13-24	
17. Нагревательные печи	20-34	
IV. Силовые установки		
18. Паровые двигатели, обслуживающие местный заводской транспорт	3-5	по исследованиям проф. М.Н. Левицкого для г. Петрограда в 1916 г.
19. Мелкие паровые двигатели...	5-8	
20. Двигатели внутреннего сгорания.	20-34	
21. Мелкие электрические станции	8-12	
22. Крупные конденсационные электростанции	17-32	
23. Электростанции с бинарными циклами	34-38	[9]

Производство электрической и механической энергии характеризуется значительными отбросами тепла в отработанном паре и воде. Пути рационализации энергохозяйства города лежат во всемерном вытеснении мелких первичных двигателей на фабриках и заводах, с заменой их приводом от электромоторов, питаемых от центральных электрических станций; в комбинировании производства тепловой и электрической энергии на базе промышленных, технологических

и отопительных процессов; в централизованном теплоснабжении бытовых потребителей низкотемпературным теплом для отопления зданий, стирки, бань, горячей водой от теплосиловых станций. [3] [4].

В наименьшей степени поддаются рационализации промышленные высокотемпературные процессы в печах по условиям технологических процессов, при которых необходим высокий нагрев материалов, а потому и значительные потери с газами, покидающими печи, в большинстве случаев при температурах более высоких, чем температура материала и связанные с высокими температурами потери на излучение. Применение газа в промышленных печах, позволяет полностью вытеснить использование для этих целей мазута и нефти и устранить полностью дымообразование, в особенности имеющее место при работе печей на твердом топливе.

Загрязнение воздуха твердыми частичками и сернистыми соединениями, определяемое весом выпадающих из воздуха частиц и сернистых соединений /SO₂/, в течение года на единицу поверхности, по отчетам некоторых английских городов составляет до 182 т/год км² твердых частичек и 41 т/год км² сернистых соединений. [10]

Убытки, причиняемые загрязнением воздуха городскому хозяйству в Соединенных Штатах, составляют ежегодно свыше 100 миллионов долларов, [11], для английских городов - около 52 миллионов рублей. [7]

Борьба с дымообразованием привлекает все большее внимание в Европейских и Американских городах. Все большее число установок снабжается специальными устройствами по улавливанию летучей золы и обессериванию газов, достаточно громоздкими в сооружении и дорогими в эксплуатации. Газовое топливо, при идеальной чистоте продуктов горения, позволяет полностью устранить эту проблему.

Таблица 12

/см. на стр. 34/

Распределение потребления топлива
по категориям потребителей в крупном промышленном
г о р о д е

Категории потребителей	% от общего потреб.	Ориентировочные значения к.п.д.	Потери в окружающую среду и с дымов. газами
	%	%	%
I. БЫТОВЫЕ ПОТРЕБИТЕЛИ			
1. Приготовление пищи...	12,00	(6 летом 24 зимой)	9,30
2. Стирка белья	4,50	(6 летом 24 зимой)	3,49
3. Б а н и	1,30	40	0,76
4. Отопление зданий	12,20	30	8,54
И Т О Г О по быт.потр.	29,98	-	22,09
II. ПРОМЫШЛЕННОСТЬ			
5. Промышленные печи....	18,00	20,0	14,40
6. Заводские отопительные устройства	8,80	50,0	4,40
7. Заводский транспорт..	2,10	3,2	2,03
ИТОГО по промышл.потр.	28,90	-	20,83
III. ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТР. и МЕХАНИЧ.ЭНЕРГИИ			
8. Двигатели внутреннего сгорания на заводах	1,10	21,50	0,87
9. Мелкие паровые двигат. на заводах	26,00	5,30	9,02
10. Электр.станц.при зав-х	5,50	8,40	1,74
11. Центр.электр.станции	8,50	9,75	2,67
ИТОГО по пр-ву электр.и механической энергии..	41,10	-	14,30
И Т О Г О	100,00	-	57,24

Т а б л и ц а 12.

Потери с охлаждающей водой и отработанным паром	Полезное использование в % от общего потребления	Полезное потребл. в % от общего полезного потреблен.	Примечание
%	%	%	
-	(0,72 1,98х/	3,83	х/На обогрев помещений
-	(0,27 0,74х/	1,44	
-	0,52	2,70	Энергетический к.п.д. по бытов.потребител.
-	3,66	33,90	
-	7,89	41,87	
-	3,60	19,08	Энергетический к.п.д. по промышл.потребит.
-	4,40	23,27	
-	0,07	0,35	
-	8,07	42,70	
мало	0,23	1,24	Энергетич.к.п.д.по производству электр.и механич.энергии
15,60	1,38	7,35	
3,30	0,46	2,44	
5,00	0,83	4,40	
23,90	2,90	15,43	$= \frac{2,90}{41,10} = 7,1\%$
23,90	18,86	100,00	

Из приведенного в таблице 12 примерного баланса потребления тепла в городе, можно установить, что полезное потребление тепла по огневым процессам в быту составляет около 1,0% от общего потребления в промышленных печах, считая, что половина их, по условиям технологического процесса, может быть переведена на газовое топливо, полезное потребление около 2,0%, полезное тепло в электроэнергии 2,97% и для целей отопления в быту и промышленности $1,98+0,74+0,52+3,66+4,40 = 11,30\%$ и, полагая при газоснабжении всех указанных категорий, к.п.д. по пищеприготовлению 0,60, промышленных печей 0,20, по производству электрической энергии на ТЭЦ - 0,60, и тепла с учетом потерь в теплосетях 0,65, получим представленные в таблице 13 соотношения между расходами газа по категориям потребителей, при предельном развитии газоснабжения. В отличие от прошлого развития газоснабжения городов в направлении бытового газоснабжения, газоснабжение "будущего" является по преимуществу техническим. Особенностью развития газификации городов СССР является использование для газификации местных видов топлива. Безостаточная газификация местных видов топлива на месте их залегания, в технически высококалорийный газ, приближающийся к низшему стандарту по калорийности городского газа в 3200 кал/м³ и дальняя передача этого газа по газопроводам в города, открывают перспективы наиболее совершенного технически и санитарно-гигиенически, топливоснабжения городов будущего.

Таблица 13.

Относительные размеры потребления газа промышленностью, бытом и ТЭЦ при полном развитии газоснабжения.

Потребители	Полезное использов. в % от общего потребления до рационализации	К.п.д. после рационализ. при газоснабжении	Потреблен. газа в % от общего потребл. до рационализации	Относител. размеры потребления газа в % с округл.
1. Огневые процессы в быту....	1,00	0,60	1,66	5,0
2. Промышл. печи..	1,80	0,20	9,00	27,0
3. Т Э Ц :				
а/производство энергии	2,97	0,60	4,95	68,0
б/произв-во тепла	11,30	0,65	17,35	-
	Итого по ТЭЦ		22,30	
И Т О Г О ...	-	-	32,95	100

§ 18. Газоснабжение промышленности.

В начале нашего столетия единственным широко распространенным топливом для промышленных печей был уголь. Стоимость топлива составляла настолько малую долю общих расходов на нагрев, что до последнего времени предпочитали строить простые, недорогие печи с дешевым обслуживанием, и относительно низким коэффициентом полезного действия. Стремление к улучшению качества продукции, сокращению расхода топлива в печах, снижению брака, уменьшению себестоимости и облегчению условий труда, заставило отдельные отрасли промышленности уделять вопросам выбора рода топлива и его экономии все большее внимание. Наиболее удобным топливом для замены каменного угля и жидкого топлива для отопления печей является газ. Употребление генераторного газа, добываемого из угля для отопления печей металлургических заводов, стало в настоящее время весьма обычным. Для печей кузнечных и для термической обработки, уголь и генераторный газ применяются редко и обычно эти печи работают на нефти, светильном газе или электричестве. Использование жидкого топлива в стационарных установках, при все возрастающем значении его для некоторых видов транспорта, не может быть признано рациональным с народно-хозяйственной точки зрения и может быть с успехом заменено газом. Применение газа в крупной промышленности весьма разнообразно: газ может быть использован для отопления металлургических печей, коксовых, цементных, в керамической, стекольной и химической промышленности, в известкообжигательных, кирпично-обжигательных печах, в паровых котлах и пр.

Газ не применим только в случаях, когда необходимы особо высокие температуры, как в производстве карбида кальция, карборунда, графита, или где нужно вести обогрев в малых объемах. В этой области прочное положение занимают электропечи, несмотря на крупные затраты, связанные с их установкой. Несмотря на успех газового отопления печей в отдельных отраслях, широкое использование газа в промышленности в настоящее время только нарождается и газовое отопление еще не подверглось всестороннему изучению с технической и экономической стороны. По данным отдельных исследователей, перевод некоторых печей на газовое топливо с каменного угля, дает возможность достигнуть, за счет улучшения условий горения, значительного сокращения расхода тепла.

По исследованиям Альбрехта [6] печи для обработки металла, для нагрева железной части весом 500 кг. до температуры 900°С, потребовалось:

при топке углем	446000кал.
" " светильным газом с естественной тягой	272000кал.
" " генераторным газом	245520кал.
" " светильным газом с сжатым воздухом	163500кал.

При решении вопроса о выборе рода газа для отопления печей, имеет значение - необходимая температура газов в рабочем пространстве печей, легкость и удобство регулирования, скорость подема температуры, равно как и санитарно-гигиенические условия использования газа.

В таблице № 14 приведены данные о необходимых температурах в рабочих пространствах различного рода печей.

Из рассмотрения свойств горючих газов, можно прийти к заключению, что для получения длительных низких температур следует применять газы, богатые азотом, для достижения длительно высоких температур в больших печах, применим всякий газ, но газы с большим содержанием азота должны сжигаться в сильно нагретом состоянии при высоком подогреве воздуха. Для достижения попеременно высоких и низких температур в малых печах применимы только богатые газы. Так как для промышленных печей светильный газ слишком дорог и температура пламени часто недостаточна, то в этих случаях применим двойной и водяной газ, который может дать температуру пламени на 200°С выше, чем светильный.

Таблица 14.

Температура в рабочих пространствах печей [5]

В и д п е ч и	Температура в рабочем пространстве печи в °С.
1. Печи для отпуска закаляемой стали	до 150
2. Сушила для опок и шпек	150-550
3. Отпуск быстрорежущей стали	550-750
4. Печи для закалки, отжига и цементации	750-950
5. Закалка, отжиг, цементация, нагрев для горячей обработки металлов	950-1050
6. Нагрев дляковки, штамповки, прессования, прокатки, закалки высокоуглеродистой стали, отжиг специальной стали	1050-1200
7. Нагрев для сварки железа	1200-1400
8. Плавильные печи	1200-2000
9. Стекло-плавильные печи	1400-1700

10. Шахтные печи для обжига извести	1000-1200
11. Печи для обжига кирпича	1300-1400
12. Шахтные печи для обжига шамотной глины	1200-1250
13. Горны для обжига шамотных изделий	1200-1350

Для газоснабжения малых и больших печей, далеко отстоящих друг от друга, и при периодической работе топок, применимы только богатые газы, как вследствие отсутствия необходимости к малопроизводительному в этих условиях нагреву воздуха, так и благодаря возможности централизованного газоснабжения на дальнее расстояние. Особое значение в этом случае имеет водяной и двойной водяной газ, наиболее дешевый из всех богатых газов, так как получается при безостаточной газификации топлива, так и благодаря чистоте, легкости зажигания, равномерного нагрева, легкости регулировки температуры, бездымной эксплуатации, простоте и дешевизне оборудования печей, так как камеры для подогрева газа отпадают, ничтожной стоимости оборудования печей, и более высокой степени полезного использования тепла. Преимущества водяного и двойного газа выступают особенно ярко, если им противопоставить итоги отопления печей углем и генераторным газом /таблица 15/.

Таблица 15.

Основные недостатки работы печей при отоплении углем и генераторным газом по сравнению с отоплением водяным газом.

Отопление углем	Отопление генерат. газом
1. Невысокий полезный эффект	1. Зажигание недостаточно быстро
2. Большие потери в топливе	2. Медленное возрастание т-ры
3. Продолжительное зажигание	3. Частое образование дыма
4. Неустойчивое нагревание	4. Дорогая и тяжелая конструкция печей.
5. Тяжелая регулировка хода печи	5. Ограниченная способность к регулировке.
6. Невозможность сильной форсировки.	6. Дорогое переустройство печей.
7. Много уноса и недожег.	7. Незначительно повышенная мощность.
8. Сильное дымо и пылеобразование.	
9. Дорогой подвод топлива.	
10. Отвоз шлаков и золы.	
11. Ограниченная производительность.	

Для выяснения расхода газа по отдельным видам печей, в табл. 16 приводятся данные о расходе тепла в калориях на единицу продукции, в типичных печах по американским источникам /5/. Цифры эти относятся к печам, работающим на различных видах топлива и могут служить лишь для ориентировочных расчетов. Точные расходы тепла при работе специально на различных родах газа могут быть получены на основе испытаний действующих печей, которые в настоящее время еще не достаточно широко производились.

Таблица 16.

Расход топлива в типичных печах.

Калории на 1000 кирпичей

I. Печи для обжига кирпича.

1. Обжигательная печь непрерывного действия Гофмана	1000000-1200000
2. Обжигательная печь <i>Риевон</i>	1480000-2330000
3. Обжигательная печь Стафорд-Лайра	1200000-1600000
4. Непрерывная туннельная печь Бунера	800000-1000000

II. Плавильные печи

Калорий на тонну

а/ для железа и стали

1. Пудлинговые печи	3500000
2. Мартеновские печи на природном газе	1400000-1550000
3. Мартеновские печи на генераторном газе	1750000-2300000
4. Мартеновские печи на нефтяном топливе	1650000
5. Основные печи	2650000
6. Кислые печи	2750000
7. Печи с естественной тягой для ковкого чугуна	2200000
б/ для меди	
8. Отражательные печи	1050000
в/ для олова	
9. Плавильные печи	4850000

III. Печи для нагрева металлов

1. <i>Bucheling</i>	1400000-1750000
2. Нагревание слитков	565000-635000
3. Нагревание слитков	700000-1060000
4. Печи непрерывного действия для нагрева болванок	350000-530000
5. Печи непрерывного действия /холодные слитки/	380000-565000
6. Печи д/подогрева холодных болванок	500000-700000
7. Калильные печи	350000-450000
8. Бандажные печи	1130000
9. Печи для колес	2120000
10. Печи для отжига листов железа	700000
11. Печи для прокатки жести	630000
12. Печи для изготовления заклепок	320000
13. Л у ж е н и е	35000

IV. К о в к а

1. Ковочные печи для нагрева болтов или для отдельных небольших поковок	1500000-1750000
2. Ковка болванок	1000000-1250000
3. Ковка болванок /регенеративные печи/	700000-1000000

V. Отжиг латуни.

1. Печи для отжига латуни	300000-400000
---------------------------------	---------------

VI. Печи для термической обработки.

1. Печи для обжига цемента	1150000-1250000
2. Закалочные печи	500000-750000
3. Отжигательные печи	380000-500000

Расход газа на единицу продукции может быть также подсчитан по коэффициенту полезного действия печей, некоторые данные, о которых приведены в таблице. Промышленное потребление газа характеризуется относительным постоянством, как в течение года, так и по часам суток.

Кроме стеклоплавильных печей, в которых процесс имеет продолжительность меньшую суток, и обжигательных горнов, где процесс продолжается трое суток, расход газа даже и в отдельных печах отличается достаточной равномерностью.

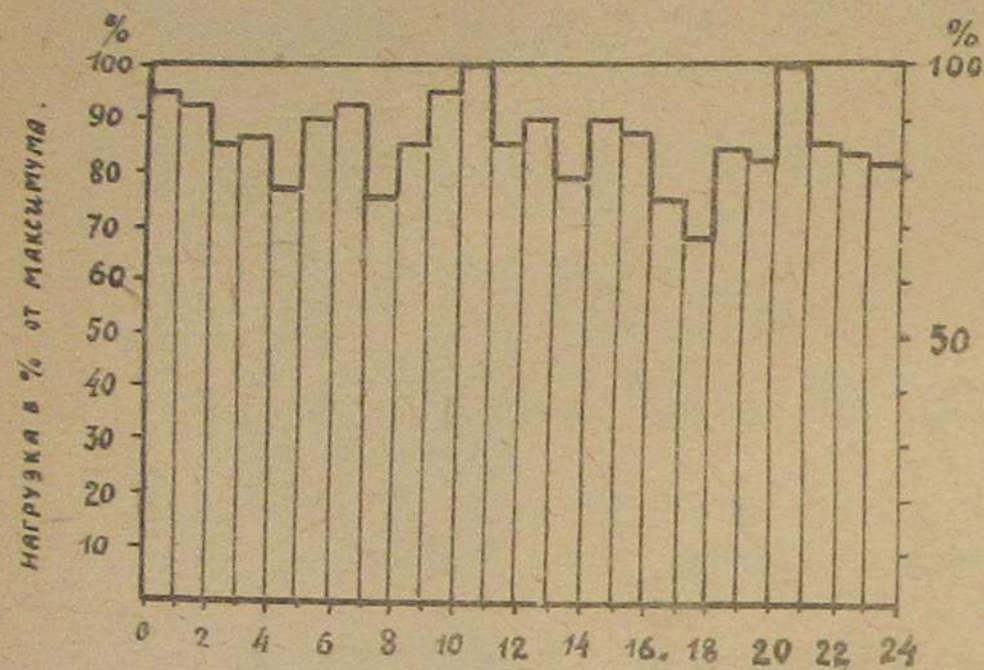


Рис. 8.

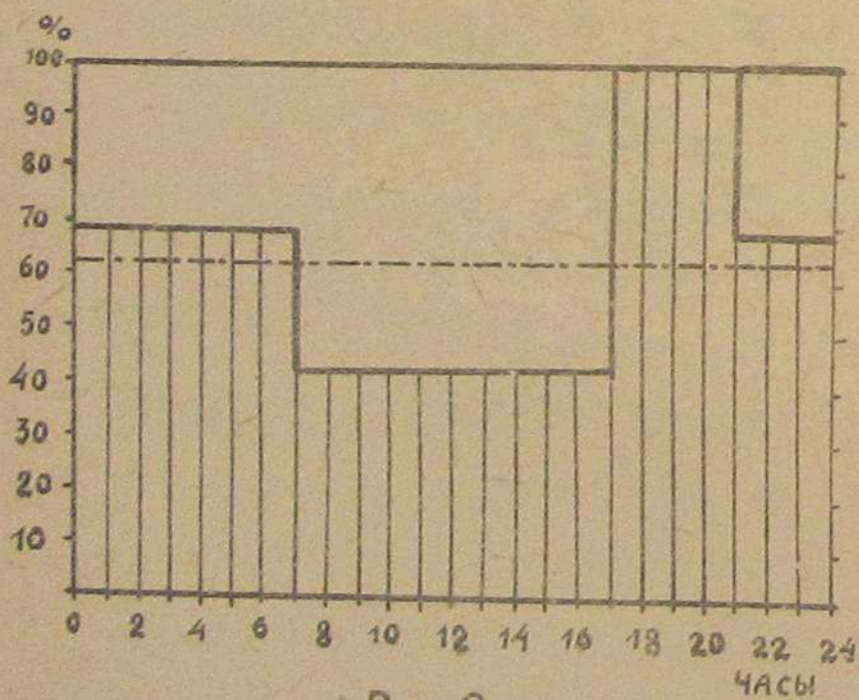


Рис. 9.

На крупных заводах, при нескольких одновременно работающих печах, при несовпадении периодов работы, суточный график почти приближается к прямой. На рис./8/ представлен график расхода топлива мартеновскими печами для одного крупного металлургического завода.

На рис./9/ представлен график расхода газа на заводе средней величины со стеклоплавильным цехом.

При централизованном газоснабжении суммарный график ряда заводов с различными производствами приближается к прямой, благодаря несовпадению отдельных пиков. При чисто промышленном потреблении газа, среднесуточный расход его остается почти постоянным в течении года.

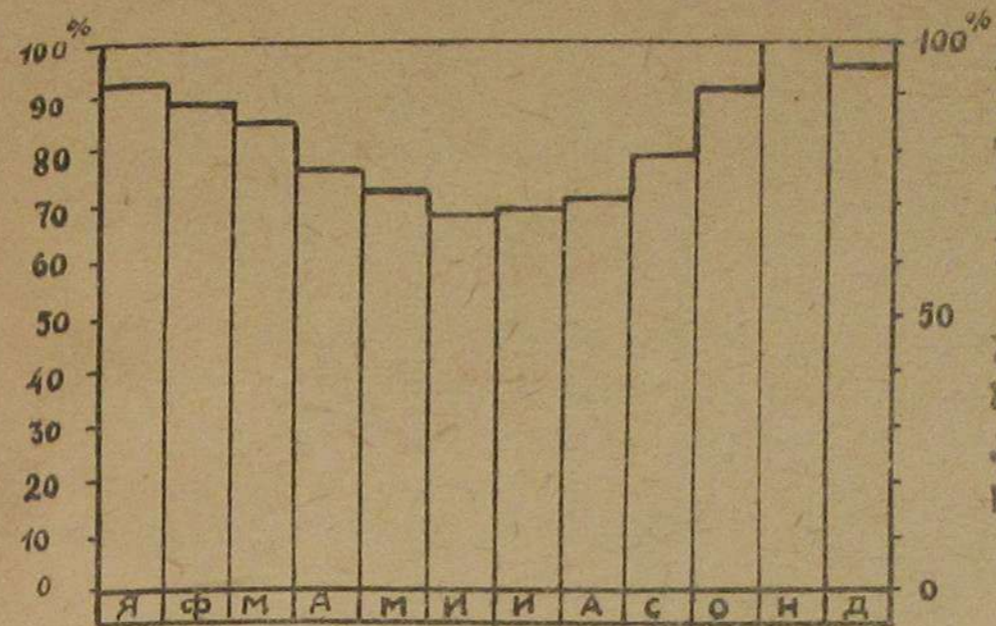


Рис. 10.

На рис./10/ представлено изменение среднесуточного расхода нефте топлива для одного крупного металлургического завода.

Среднесуточный расход топлива в летнее время в этом случае составляет 66% от максимального в зимнее время.

§ 19. Газоснабжение коммунально-бытовых потребителей

Газ в коммунально-бытовом секторе может иметь весьма многочисленное применение: приготовление пищи и горячей воды в индивидуальных квартирах, в столовых, ресторанах и фабриках-кухнях, отопление помещений, механическая стирка и глаженье, хлебопечение, производство холода, мусоросжигание и в мелких нагревательных приборах бытового назначения. Количество газа, потребляемого в городах в год на жителя будет зависеть от того, насколько широкую область применения находит себе газ в коммунально-бытовом потреблении.

Поэтому нормы расхода газа в год на одного жителя, для различных городов Европы и Америки, колеблются в широких пределах - см. таблицу 17. [7]

Таблица 17.

Расход газа на одного жителя крупнейших центров

Берлин	170 м ³	Нью-Йорк	300 м ³
Кельн	100 "	Чикаго	270 "
Гамбург	100 "	Филадельфия	200 "
Лондон	400 "	Бостон	280 "
Бирмингем	300 "	Канзас	485 "
Глазго	200 "	Лос-Анжелос	450-500 м ³

Легко определить, что расход газа только для отопления сможет достигнуть для северных городов 800-1000 м³ на жителя в год, при калорийности газа около 4200 кал. на м³. При удовлетворении всех потребностей только газом норма расхода на жителя в год приблизилась бы к 1500-2000 м³/год жителя.

Однако такие нормы расхода газа никогда не смогут

быть достигнута и причиной к этому является:
 1. Развитие районного отопления и теплофикация, которые исключают применение газа для целей отопления и горячего водоснабжения, оставляя для него исключительное место в тех районах городов, которые почему либо не могут быть охвачены теплофикацией или централизованным теплоснабжением.

2. Широкая электрофикация быта, где электрическая энергия находит применение, как для целей пищевого приготовления, так и в мелких бытовых нагревательных приборах, как утюги, грелки и т.п.

В особенности благоприятные предпосылки к замене газа электроэнергией в индивидуальном бытовом потреблении создаются при производстве электроэнергии по теплоэлектрическому методу /расходом тепла в 1200-1300 кал/квт. При этом газ и электричество приблизительно равноценны по расходу топлива на полезно потребляемую калорию у абонентов. Электрическое оборудование значительно дешевле мелко разветвленной газовой проводки и газового контрольно-измерительного оборудования. Обобществление процессов пищевого приготовления, механизация и централизация таких бытовых процессов, как стирка и глажение, в значительной мере сокращают потребление тепла для этих целей в индивидуальных хозяйствах, где остается относительно небольшой расход для целей легкого пищевого приготовления и иных мелких бытовых операций.

Общее решение вопроса о выборе газа и электрической энергии в индивидуально бытовом секторе не может быть предложено. В каждом частном случае, вопрос этот подлежит специальному анализу с учетом всех условий пользования газом и электроэнергией.

По нормам Союза работников Газового и Водопроводного дела [12], в Германии к "городскому" газу предъявляются следующие требования.

Нормальный газ, получаемый на газовых заводах, должен иметь высшую теплотворную способность от 4000 до 4300 кал/м³. Эта теплотворная способность может достигаться только путем примешивания горючих газов, но не чрезмерной примесью газов богатых углекислотой и азотом /дымовые газы, генераторный газ/.

Плотность смешанного газа не должна превосходить 0,5, содержание негорючих газов /углекислоты и азота/ в смешанном газе и в светильном не должно превосходить 12%. Точность определения содержания инертных газов < 0,2%. Содержание кислорода ни в коем случае не должно превышать 0,5% и обычно быть не выше 0,2% по объему. Требуется крайне высокая степень очистки от H₂S, NH₃ и смолы.

Содержание аммиака в газе должно быть не выше 0,5 г/100 м³. Для надежности работы газопроводов, содержание нафталина в газе не должно превосходить на 100 м³ - 5 гр., где p - начальное давление в ата. Необходимо, чтобы газовый завод обеспечивал постоянство теплотворной способности, плотности и давления. Колебания в величине теплотворной способности не должны превосходить:

а/ ± 25 кал. по абсолютной величине; б/ ± 75 кал. по результатам измерений. Допустимые колебания величины плотности газа: а/ по абсолютной величине $\pm 0,012$; б/ по результатам измерений $\pm 0,015$. Плотность газа определяется отношением плотности сухого газа к плотности сухого воздуха при 0°С и 760 мм. р. с. /Константа

$$K = \frac{\text{высшая теплотворная способность}}{\text{плотность}} \dots /39/$$

не должна отклоняться больше, чем на 1,5%.

Нормы расхода газа на пищевое приготовление еще нельзя считать установившимися. Расход газа на пищевое приготовление зависит как от ассортимента приготовляемых блюд, числа одновременно приготовляемых рационов, так и от характеристики газовых приборов, типа и свойств кухонной посуды, опытности обслуживающего персонала, методов пищевого приготовления и иных факторов. В литературе имеются данные многочисленных исследователей о расходе газа и электроэнергии на пищевое приготовление, как на отдельные блюда, так и на завтрак, обед и ужин. По исследованию Блума и Таутенгана [13], расход газа с калорийностью 3600 кал/м³ по нижнему пределу, на приготовление обеда для семьи в 4 человека, составляет 86,89 литров на обед на человека, а электроэнергии 0,235-0,256 квт. На основании своих опытов Блум выводит, что соотношение между расходом газа и электроэнергией при изготовлении отдельных блюд колеблется в пределах 1:2 до 1:8, в зависимости от рода и количества изготовляемых блюд. Результаты произведенных исследований показали, что при изготовлении на газовой кухне или на плитке для варки, одного ужина или обеда в холостом хозяйстве, 1 м³ газа с калорийностью 3600 кал/м³ по нижнему пределу заменяет от 4,5 до 5 квт. электроэнергии, а при использовании того же прибора на каждодневные нужды целого хозяйства, 1 м³ газа может заменить от 3,5 до 3,8 квт. При изготовлении на плите с применением духовки 1 раз в неделю, 1 м³ заменяет от 3,3 до 3,6 квт., а при использовании духовки два раза в неделю от 3,1 до 3,4 квт. Без точного знания приборов и способов их употребления Блум предлагает исходить из расчета 1 м³ газа /3600 кал/м³/ соответствует около 3,5 квт. /

По лабораторным опытам, проведенным группой работников Ленинградского Научно-Исследовательского Института Коммунального Хозяйства в Ленинградском Политехническом Институте в 1931-32 г., для приготовления завтрака, обеда и ужина на условную семью в 4 человека надлежит затратить: на приготовление завтрака, куда входит приготовление чая, кипячение молока, варка овощей, подогрев твердой пищи, около 155 л. газа /3600 кал/м³ по нижнему пределу/ или 39 л./чел. На обед 510 л. или около 127 л. на человека и на ужин около 110 л. или 28 л./на чел., а всего около 194 л. газа на 1 человека. Нормы расхода газа широко колеблются в зависимости от условий

пользования, поэтому при определении возможных расходов газа при проектировке газоснабжения города, необходимо подвергнуть выбор нормы расхода газа на I жителя на пищеприготовление тщательному анализу. То же самое относится и к остальным потребителям коммунального сектора, в котором надо в отдельных случаях разграничить роль энергоносителей, электрической энергии, пара, горячей воды и газа, для чего необходимо подробное ознакомление с энергетикой этих потребителей [3].

Суточное потребление газа на коммунально-бытовые нужды характеризуется большой неравномерностью.

На рис. /II/ представлен график суточного расхода газа на коммунально-бытовые цели и освещение для небольшого немецкого города.

Коэффициент пользования суточным максимумом 14 часов.

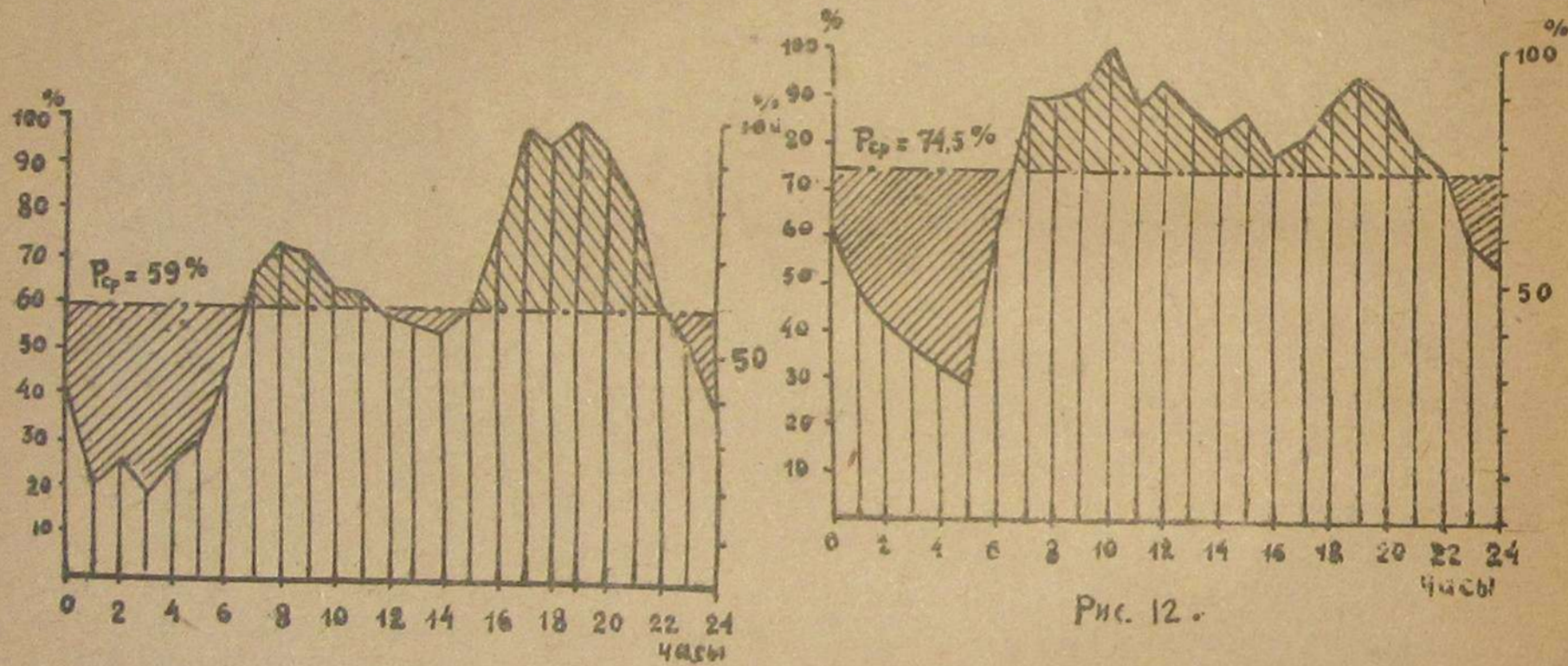


Рис. 11.

Рис. 12.

На рис. /12/ представлен график расхода газа, в зимний день, для города Кельна в Германии, с относительно развитой промышленной нагрузкой, составляющей около 50%

всего потребления и с бытовыми потребителями, имеющим около 25% расхода на отопление. Коэффициент пользования суточным максимумом по графику 18 часов. Годовой график расхода газа на бытовые нужды и мелкую промышленность характеризуются также значительной неравномерностью. График годового расхода газа представлен на рис. /13/, по данным о расходе газа для небольшого немецкого города.

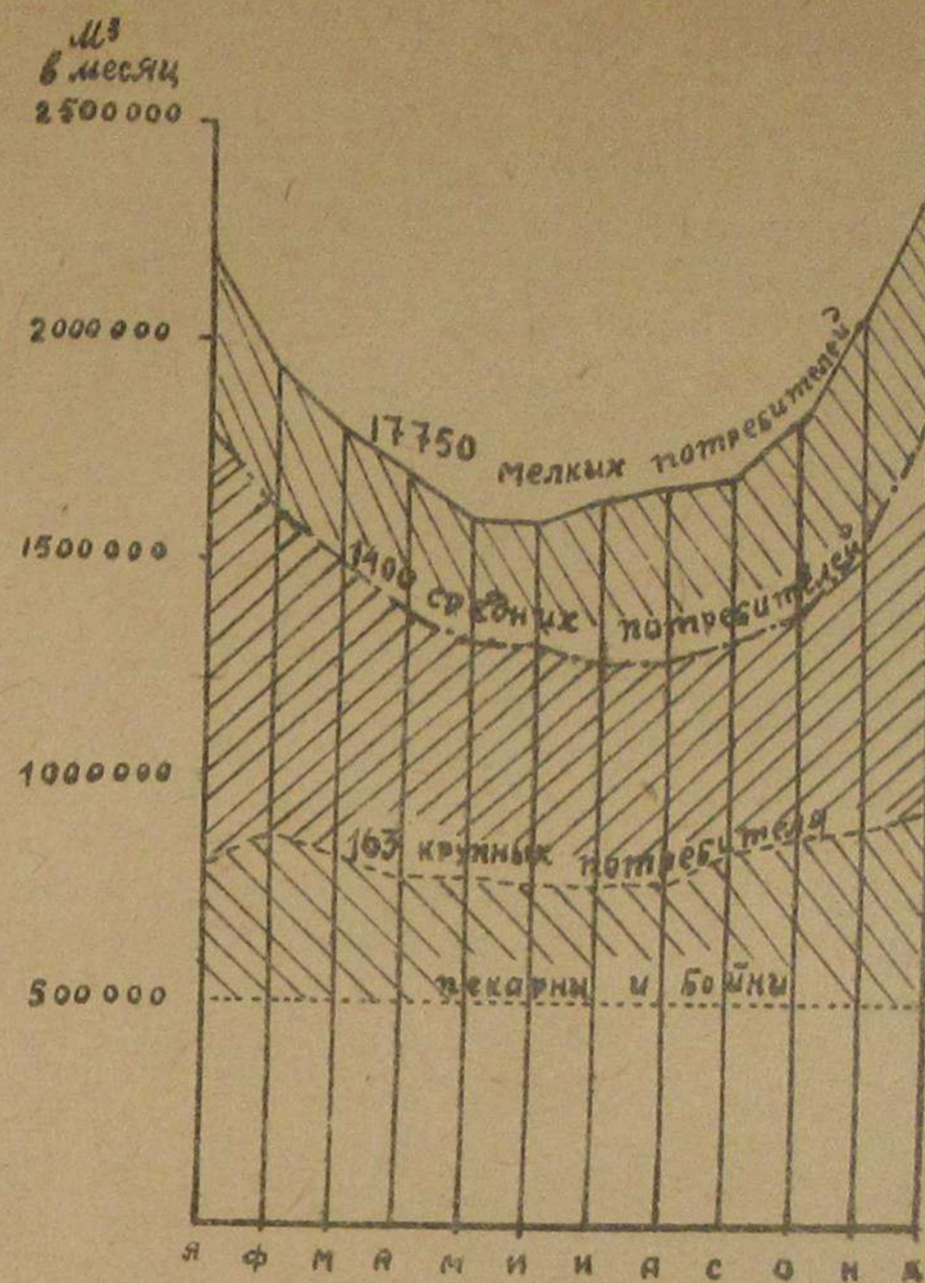


Рис. 13.

§ 20. Газоснабжение теплоэлектростанций.

Современные тенденции производства электрической энергии, вместе с выработкой пара и горячей воды для технологических процессов и отопления, вследствие ограниченности радиуса передачи пара и горячей воды, приводит к расположению теплоэлектростанций близ центров теплового потребления. Даже при значительных радиусах передачи тепла, теплоэлектростанции вынуждены располагаться в лучшем случае на окраине города. В целом ряде случаев теплоэлектростанции, как вследствие сложившегося исторически расположения тепловых абонентов, так и географических особенностей города, должны будут располагаться непосредственно в заселенных кварталах города.

Снабжение твердым топливом подобных станций встречает ряд серьезных затруднений, как в части транспорта, так и хранения топлива и удаления очаговых остатков. При работе на местных, в особенности многозольных и многосернистых топливах, теплоэлектростанции явились бы источниками интенсивного задымления и запыления города и отравления атмосферы сернистыми газами, нанося значи-

тельный материальный ущерб городскому хозяйству. Сооружение специальных устройств для улавливания сернистых соединений требует наличия источников естественного водоснабжения и значительных капитальных затрат. Все затруднения этого рода наилучшим образом разрешаются при снабжении теплоэлектроцентралей газом. При производстве газа на крупных газогенераторных станциях технического высококалорийного газа, с использованием побочных продуктов, вполне возможно получать на теплоэлектроцентрали газ по стоимости, не превосходящий стоимости твердого топлива за равный тепловой эквивалент $1/16$. Задача транспорта местного топлива к теплоэлектроцентрали разрешается путем сооружения дальней газопередачи с месторождения топлива. Газовые заводы при этом располагаются на месте добычи топлива.

Однако, эффект применения газового топлива на теплоэлектроцентралях далеко не ограничивается разрешением транспортных затруднений и обеспечением бездымного горения, удовлетворяющего всем санитарно-гигиеническим требованиям.

Газовое топливо позволяет значительно повысить производительность котельных агрегатов, добиться громадного сокращения поверхностей нагрева и полной автоматичности работы, недостижимых при других видах топлива, кроме жидкого, применение которого в стационарных установках исключается.

Газовое топливо издавна находило себе применение, как добавочное топливо котельных. Известны многочисленные конструкции топок, работающие на жидком топливе и газе, пылеугольном топливе и газе и на одном газе. В особенности изобилует такими установками САСШ, используемая для целей отопления котельных некоторых электрических станций, естественный газ.

По теплотехническим свойствам газовое отопление является наилучшим топливом для котельных, вследствие возможности сжигания почти с теоретическим расходом воздуха, легкой регулируемости, интенсивности горения и чистоте продуктов горения. По лучеиспускающей способности продукты горения богатых газов, таких как коксовый и водяной, превосходят лучеиспускание продуктов горения, бурных каменных углей и генераторного газа.

При высоких температурах 1600°C газовое излучение составляет 31-33% от излучения черного тела, при 1400°C , около 40%.

При наличии в пламени мелких взвешенных твердых частиц, пыли или частичек углерода, получающегося хотя бы при распаде тяжелых углеводородов с образованием сажи, темное газовое пламя делается светящимся. Излучение светящегося пламени может стать столь же большим, как излучение абсолютно черного тела. Дент и Тома [14] исследовали излучение темного и светящегося пламени доменного газа, при одинаковом подводе тепла и постоянной температуре пламени. Чтобы сделать пламя светящимся, к доменному газу добавлялся бензол. Излучение светящегося пламени при этом составляло четырехкратное из-

лучение темного пламени. Богатые газы с большим содержанием тяжелых углеводородов, естественный, светильный, коксовый газ, горят светящимся пламенем с интенсивностью лучеиспускания, приближающейся к излучению пылеугольного факела. Водяной газ горит несветящимся пламенем и в этом случае усиление его излучающей способности возможно достигнуть путем незначительной присадки элементарного углерода в форме какого-либо жидкого тяжелого углеводорода /напр., смолы/. Поэтому сжигание газа может происходить, как это и осуществляется на практике, в котлах тех же конструкций, которые применяются для факельного горения.

Использование газа под котлами нормальной конструкции дает значительный эффект в сокращении общей кубатуры котельной, в особенности при сравнении с котельной, работающей на твердом топливе.

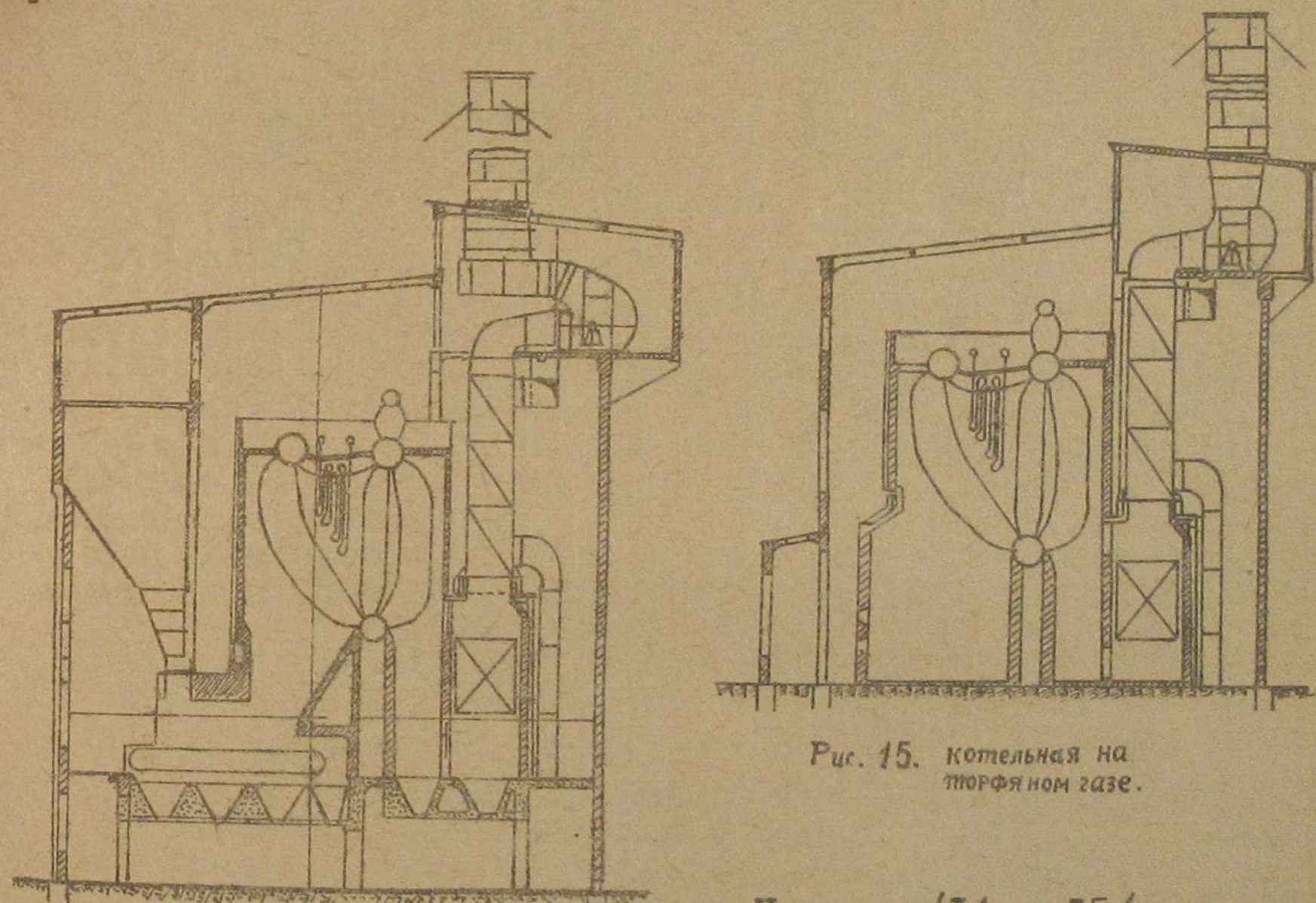


Рис. 14. Котельная на кусковом торфе.

Рис. 15. Котельная на торфяном газе.

На рис./14 и 15/ даны разрезы по котельным одинаковой мощности на твердом топливе и газе. Кубатура газовой котельной составляет около 60% кубатуры котельной на твердом топливе. Такое сокращение в кубатуре достигается устранением при газовом отоплении бункерной галлерей, механических решеток и зольного подвала. При сравнении с котельной, работающей на многозольном или сернистым топливе с соответствующими устройствами для улавливания пыли и сернистых газов, сокращение кубатуры котельной на газе будет еще значительней.

Однако метод непосредственного сжигания газа под котлами нормальных конструкций не использует ценных преимуществ газового топлива, лежащих в возможности значительного увеличения скорости газов и коэффициента теплопередачи при сжигании газа в топках под давлением. До последнего времени максимальные скорости дымовых газов в газоходах котлов не превышали 20-25 м/сек. Для очень больших значений числа Рейнольдса от $2 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^5$, Прандтль установил вторую критическую скорость, при которой при внешнем обтекании тел обнаруживается внезапное уменьшение коэффициент сопротивления примерно в 4 раза. При этом, по видимому, ламинарный слой газа, являющийся плохим проводником тепла и тормозящим теплопередачу, турбулизируется. При турбулизации пограничного слоя коэффициенты теплопередачи сильно возрастают, превышая в 5-6 раз наблюдаемые для конвекционных ходов котельных агрегатов нормальной конструкции. Это явление использовано в настоящее время в новых конструкциях высокоскоростных котлов. Примером конструкции подобного рода является котел Велокс фирмы Браун Бовери для газа и жидкого топлива с топкой под давлением, работающий при скоростях газов около 200 м/сек. Коэффициент полезного действия такого агрегата неизменен при всяких нагрузках в пределах от 1/4 до 1/1.

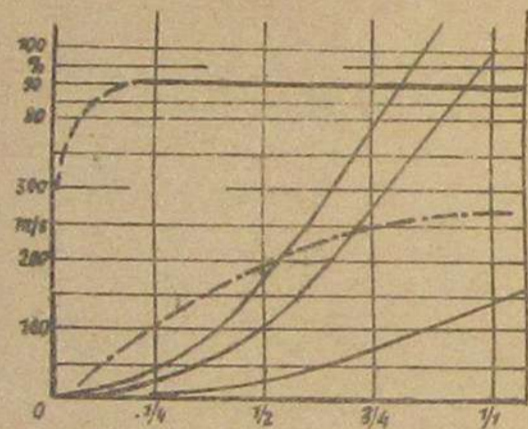


Рис. 16. Зависимость к.п.д. котла Велокс от нагрузки.

Характеристика агрегата представлена на рис. /16/. Испытание котла Велокс, для давления 25 ата при т-ре перегрева 350°C , в условиях длительной эксплуатации, по сообщениям специалиста, построившего его, дало значительное коэффициента полезного действия 91,6%. С^{те}м пара, отнесенный к поверхности испарителя, составлял $500\text{кг}/\text{м}^2\text{ч}$.

Пуск аппарата с постоянным давлением из холодного состояния до под^ема рабочего давления требует всего от 5 до 6 минут. Благодаря исключительно высокой удельной производительности, агрегат имеет очень небольшие размеры. Для его установки требуется площадь более, чем в два раза меньшая той, которая требуется для установки дизеля той же производительности.

На рис. /17/ представлено сравнение площади и кубатуры, необходимой для установки двух двухтактных Дизельмоторов по 7500 кв.каждый и паротурбинной установки, состоящей из двух паровых турбогенераторов мощностью по 8000 кв.каждый.

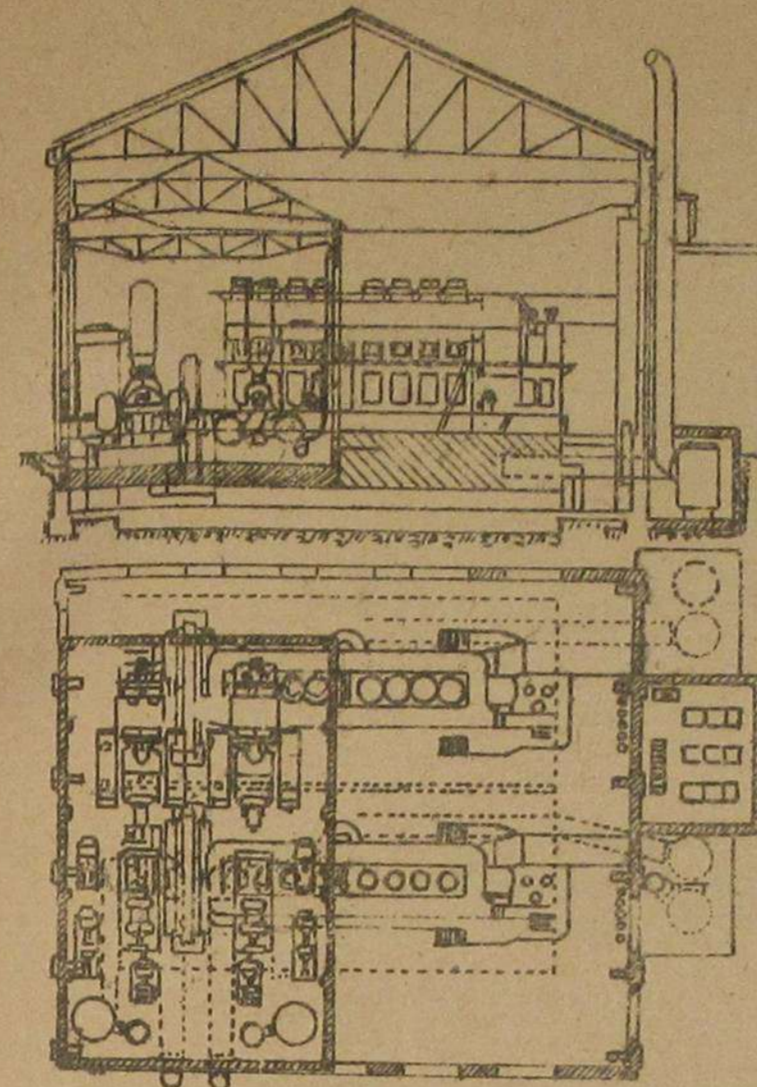


Рис. 17. сравнение площади и кубатуры.

По данным Браун-Бовери для одной судовой установки вес металла котельного агрегата Велокс, включая и все его вспомогательные механизмы, составляет от 1,5 до 2 кг. на один кг. генерируемого пара. Вес металла в нормальных конструкциях судовых котлов на 1 кг. генерируемого пара составляет от 6 до 8 кг.

В последнее время фирмой А.Е.Ф. разработан новый тип высоко-скоростного котла, подробных сведений о котором еще не имеется. Ничтожная занимаемая площадь и кубатура, крайне малый вес агрегатов, высокая экономичность, полная автоматичность работы, несомненно открывают перед высокоскоростными котлами широкие перспективы в недалеком будущем, в качестве агрегатов для теплоэлектроцентралей.

Профессор Ф.Мюнцгер [16] приводит следующие результаты сопоставления предложений крупных германских фирм по сооружению электрических станций с высокоскоростными и нормальными котлами. Стоимость базисной угольной станции 200000 кв.-180 марок/кв.

пиковой станции на 5000 кв. с высокоскоростными котлами	131	---
пиковой станции на 15000 кв. с высокоскоростными котлами	84	---
пиковой дизельной станции на 5000 кв	199	---
пиковой дизельной станции на 15000 кв	195	---

Эксплуатационные расходы на новый тип установки А.Е.Ф., работающей на нефти, согласно расчетам Мюнцгера, ниже чем на пиковой дизельной установке примерно на 25%.

Несмотря на всю новизну вопроса, в ряде случаев сооружения теплоэлектроцентралей на ограниченной площади участка, должна быть включена в рассмотрение возможность применения высокоскоростных котлов на газовом топливе.

Графики суточного потребления топлива теплоэлектростанций отличаются большим разнообразием, в зависимости от характера тепловой и электрической нагрузки. Обычно график расхода топлива не записывается на станциях, где ведется только учет отпуска электрической энергии. Кривые суточного отпуска электроэнергии для ряда электростанций известны в литературе. Из всего обилия имеющегося материала могут быть выделены достаточно характерные графики, в зависимости от характера потребления энергии - для осветительных, силовых, тяговых или смешанных потребителей. Графики расхода пара, идущего на выработку электроэнергии, имеют более сглаженный характер, чем электрические графики, благодаря инерции паровых котлов, а графики расхода топлива, еще более сглаживаются по причине инерции топок.

Ниже приводятся некоторые типовые графики нагрузки по электрической энергии, тепловой нагрузки для целей отопления и промышленной технологически-отопительной нагрузки.

На рис. 18 представлен типовой график осветительной нагрузки, за зимний день, причем ординаты графика выражены в % от максимума. Суточный коэффициент нагрузки для этого графика составляет ок. 0,34; коэффициент = 8 часов.

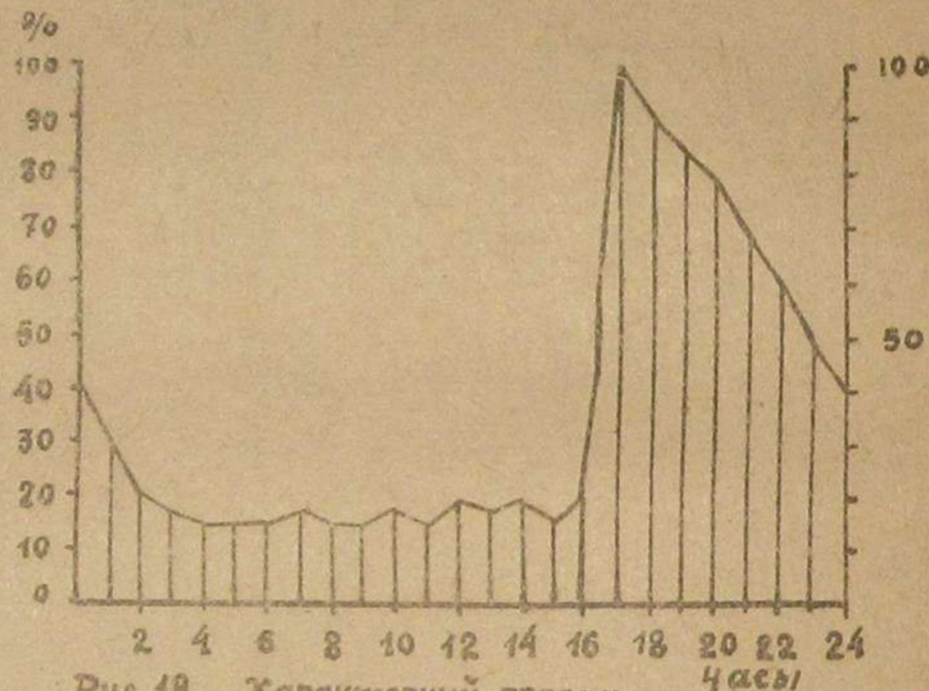


Рис. 18. Характерный график осветительной нагрузки. $\Delta = 8 \text{ ч} = 0,34$

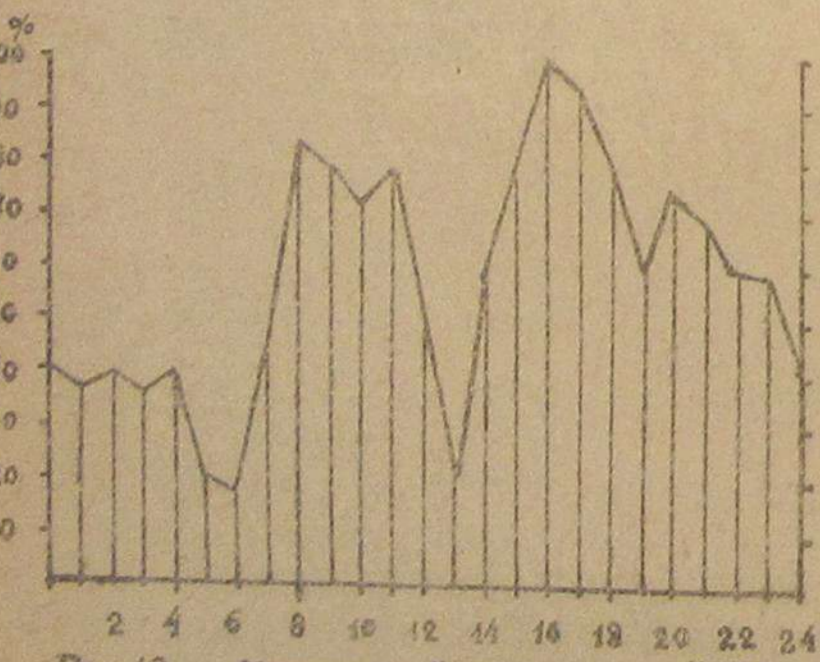


Рис. 19. Характерный график промышленной электрической нагрузки. $\Delta = 16,5 \text{ ч} = 0,69$

На рис. 19 представлен характерный график электрической промышленной нагрузки. На графике можно различить три отдельных пика, - утренний, дневной и вечерний. Коэффициент нагрузки подобного рода графиков составляет от 12 до 17 часов.

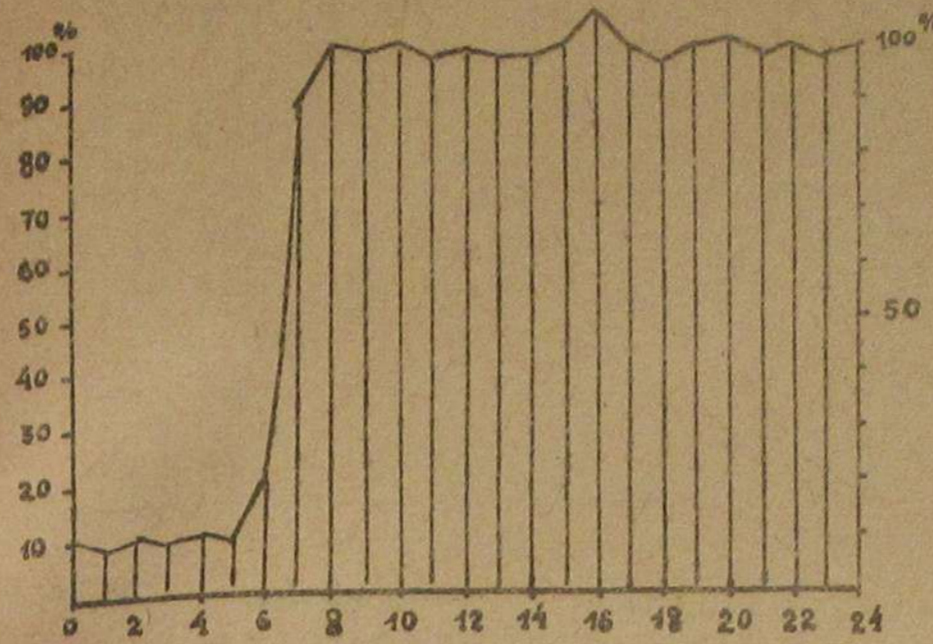


Рис. 20. Характерный график нагрузки электрического трамвая (тяги)

На рис. 20 представлен характерный график нагрузки электрического трамвая /тяги/, имеющего коэффициент нагрузки $\Delta = 18 \text{ часов}$, или 0,75%. Графики этого рода могут иметь коэффициент нагрузки при ночном движении до 20 часов.

В недавнее время практиковалось сооружение отдельных станций для обслуживания различных категорий потребителей; в настоящее время к станциям присоединяются все абоненты, что позволяет достичь большей плотности графика нагрузки и, благодаря несовпадению отдельных максимумов, достигнуть уменьшения общей установленной мощности. Суммарный график комбинированный график к чисто промышленному графику при трехменной работе.

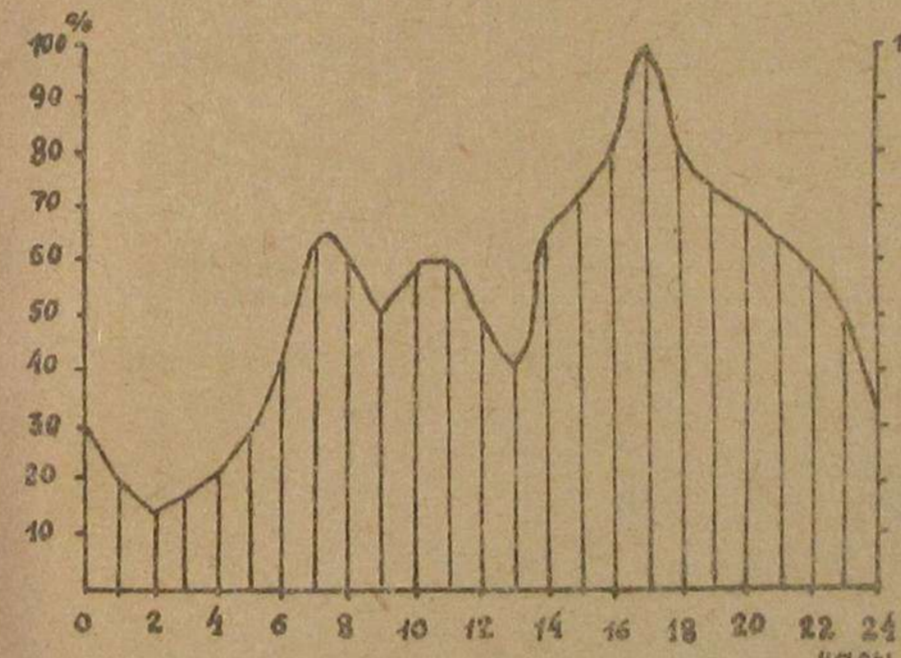


Рис. 21. Характерный график комбинированной электрической нагрузки: (свет+сила+тяга)

График расхода на выработку электрической энергии на Т.Э.Ц. пара в общих чертах следует за электрическим графиком, но помимо этого Т.Э.Ц. расходует пар для производства тепла и представляет собой общий график расхода пара на Т.Э.Ц. и примерно будет комбинированной нагрузки свет + сила + тяга представлен на рис. 21.

Коэффициент нагрузки графика составляет от 12 до 16 часов, что значительно превышает коэффициент нагрузки осветительного графика и приближает комбиниро-

дет характеризовать также и расход топлива /в нашем случае - газа/. Тепловой график Т.Э.Ц. складывается из графика расхода тепла на отопление и расхода тепла на технологические цели. Последний расход характеризуется весьма разнообразными графиками, и требует предварительного детального изучения.

На рис. 22 представлена отдача тепла на отопление города для одной из Т.Э.Ц. [4], при некоторой средней температуре наружного воздуха. При более низкой температуре увеличивается продолжительность натопки и график приближается к прямой. Часто при расчетах расхода тепла на отопление, за отопительный график принимают прямую параллельную оси абсцисс. Графики технологического расхода тепла отличаются большим разнообразием и не для всех производств еще

изучены.

Однако, при централизованном снабжении большого числа различных предприятий этот график все более приближается к двум прямым, первый с ординатой ок. 50% в промежуток времени от 23-7 ч. и с ординатой ок. 100% в промежуток времени от 7-23 ч.

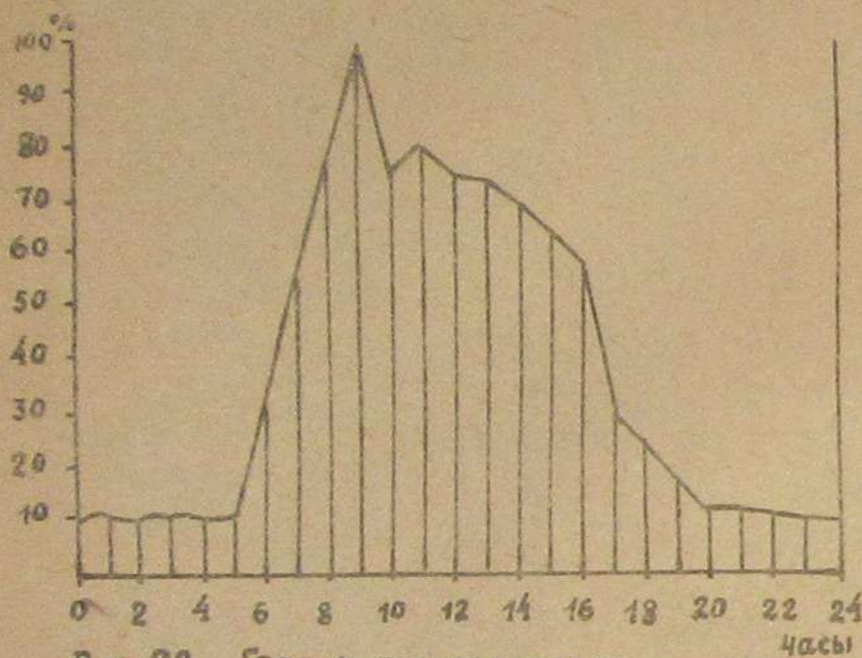


Рис. 22. График расхода тепла на Т.Э.Ц. на отопление.

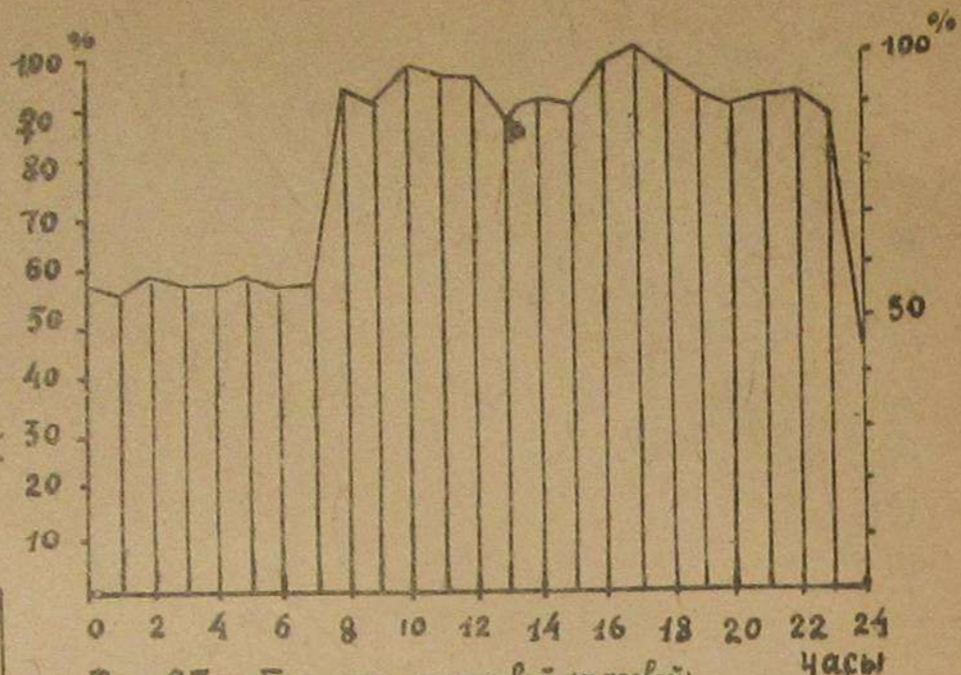


Рис. 23. График тепловой (паровой) теплоэлектростанции.

Суммарный график тепла в паре для производства электрической и тепловой энергии представлен на рис. 23, из которого можно видеть, что расход тепла /или топлива/ на Т.Э.Ц. за сутки достаточно равномерен / $\alpha = 21$ час/.

§ 21. Централизованное газоснабжение городов.

Потребность в газе городских потребителей может быть покрыта как отдельными мелкими установками, так и от крупного централизованного газового предприятия.

Централизация производства газа имеет следующие значительные преимущества: установленная мощность на централизованном заводе меньше, чем сумма установленных мощностей при отдельных мелких установках, так как при централизации производства газа, газовый завод получает возможность работать по более плотному графику нагрузки. Вследствие разновременности наступления максимумов у отдельных абонентов, максимум нагрузки меньше суммы максимумов у отдельных абонентов. Централизация производства газа содействует укрупнению газовых заводов и увеличению их производительности, благодаря чему становится экономически выгодна дальняя передача газа и вынесение газовых заводов за пределы городской черты на места залегания местных видов топлива, что немало содействует повышению санитарно-гигиенического состояния города.

Укрупнение газовых производств делает возможным полное улавливание и использование химических продуктов из газа при его очистке, мало выгодное при небольших масштабах производства. В значительной мере сокращается общий объем сооружений для аккумулирования газа. Наконец, возможность применения крупных агрегатов на газовых заводах при централизации производства позволяет значительно снизить первоначальные затраты на сооружение.

Все эти положения блестяще оправдали себя в строительстве крупных конденсационных электростанций. Газовая техника далеко еще не использовала всех возможностей в этом направлении.

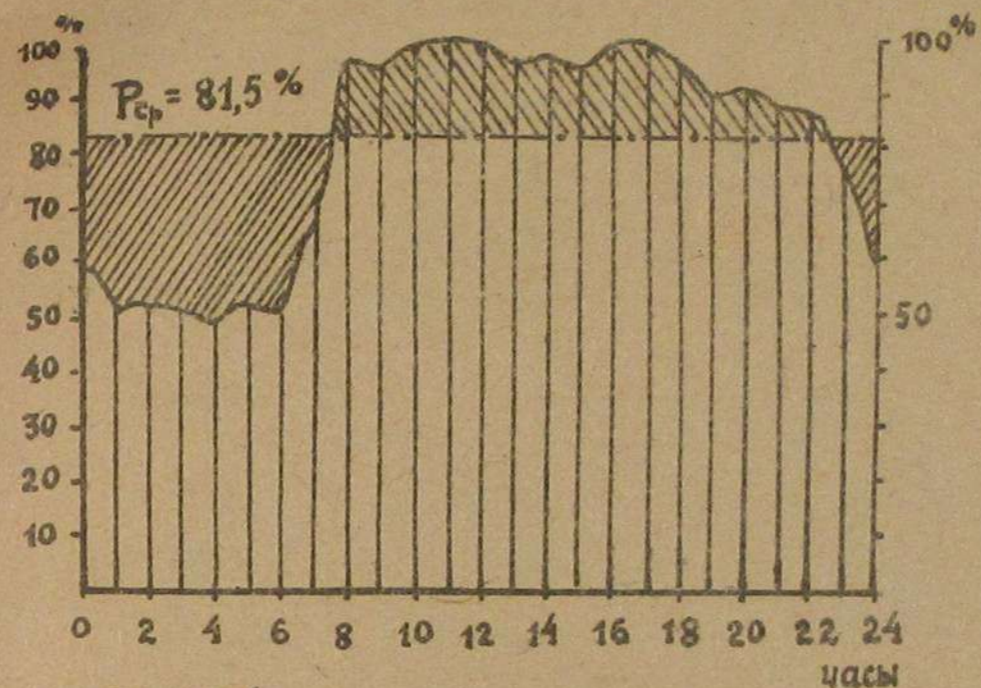


Рис. 24. График потребления газа крупным промышленным городом.

Общая нагрузка при централизованном газоснабжении определяется суммированием графиков нагрузки отдельных абонентов. Чем больше преобладает промышленная нагрузка на печи, тем ровнее график. На рис. 24 представлен суммарный график потребления газа крупным промышленным городом, с расходом газа на теплоэлектростанциях, в промышленных печах и на бытовые нужды по проектным материалам. Средняя нагрузка составляет 0,815 от максимальной и коэффициент пользования максимумом 19,5 часов. Емкость газ-

гольдера для выравнивания суточной нагрузки по графику составляет около 11% суточного потребления.

Благодаря возможности аккумулирования газа в газгольдерах, производительность газового завода и газопередачи может быть выбрана не по максимальной часовой нагрузке, а по средней. Количество потребляемого газа меняется как по часам суток, так и по месяцам. Мощность системы для газоснабжения должна быть выбрана по наибольшему среднесуточному расходу. Наиболее равномерное потребление газа в течении года имеют технологические процессы.

Потребление тепла на отопительные цели имеет сезонный характер, с сильным снижением потребления тепла к весеннему и осеннему периоду, и полным прекращением в летнее время. Теплоэлектростанции чисто отопительного характера имеют резко седлообразный характер годового графика расхода топлива, который несколько смягчается в случаях, когда в летнее время теплоэлектростанция вырабатывает электрическую энергию по конденсационному циклу.

Характер годового потребления газа для крупного промышленного города с распределением по основным категориям потребителей представлен на рис. 25.

График имеет сильно веерообразную форму. Коэффициент пользования максимумом по графику составляет 0,73 или около 6400 часов в год, что несколько ниже, чем коэффициент пользования газовых заводов, обслуживающих чисто промышленных абонентов и достигающего 7200 часов в год. Следует, однако, заметить, что при раздельном газовом отоплении зданий и газоснабжении электростанций, глубина седла графика еще больше увеличится и коэффициент нагрузки завода будет приближаться к 5000 часам в год. Снабжение газом комбинированных энергетических установок, производящих тепло и электроэнергию, поэтому выгоднее, чем обслуживание газом раздельных отопительных и генерирующих электростанций.

При реальном проектировании газоснабжения необходимо предварительный сбор материалов о нагрузках и их графиках, которые обычно для крупных потребителей, а также Т.Э.Ц., существуют.

Для ознакомления с методом анализа абонентов и объективного составления графиков, за неимением специальной литературы по газовому делу в этой области, интересующихся отношением к методам, применяемым при проектировании центральных электрических станций.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ III.

1. Г.Клигенберг - Сооружение крупных электростанций. Изд.С.З.Обл.Промбиро ВСНХ. 1927.
2. В.В.Дмитриев - Основы проектирования центральных электрических станций. 1923 г.
3. В.В.Дмитриев - Электрические силовые установки. Кубуч. 1929 г.
4. В.В.Дмитриев - Основные вопросы теплофикации городов. Энергоиздат. 1934 г.

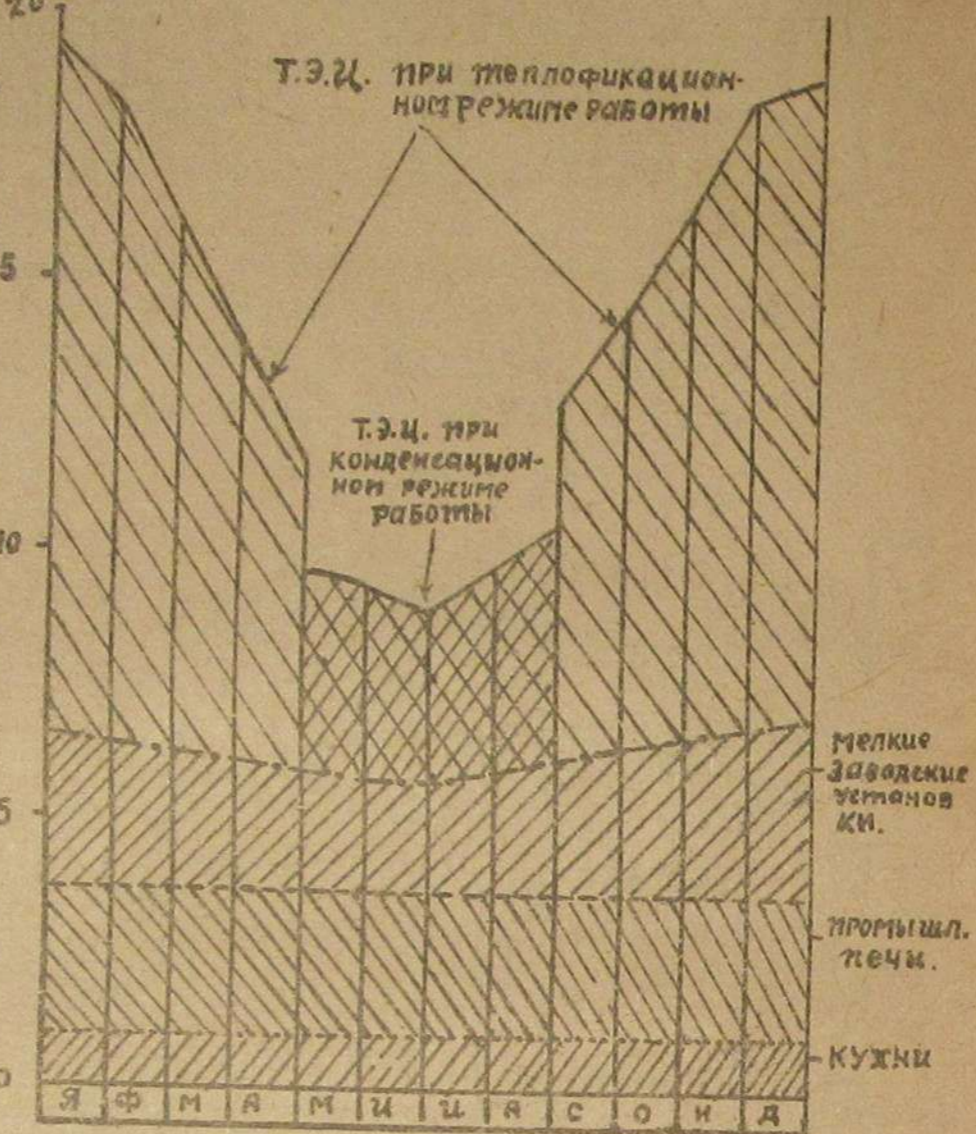


Рис. 25. Распределение расхода газа по месяцам для крупного промышленного города.

5. Р.Т.Хаслам и Р.П.Руссель - Топливо и его сжигание. Горгеонефтеиздат. 1934 г.
6. Ф.Мулерт К.Дрюэ - Технические газы, производство их и применение. ОНТИ, НКТП. 1934 г.
7. М.Х.Шахназаров - Естественный газ, его добыча и утилизация. ОНТИ. Нефтеиздат. 1932.
8. М.Х.Шахназаров - Газификация городов. ОНТИ. 1934 г.
9. Н.И.Дунаевский - Бинарные циклы. ОНТИ. 1934 г.
10. J. Kershaw - Engineer № 4073. 1934 г. Реферат в журнале "Энергетическое обозрение", теплотехнический выпуск № 10, 1934 г.
11. J. Egloff. Chicago - Отчет № 236 - Второй мировой энергетической конференции в Берлине.
12. Kalender für Gas und Wasserfach - 1932 Teil II S.325.
13. Blum - Vergleichende Kochversuche mit Gas und Elektrizität. Gas und Wasserfach 1933 № 26, 27, 28.
14. Lent und Thomas - Versuche über die Eigenstrahlung der Gase. Mitteilung № 65 der Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute Verl. Stahleisen. Düsseldorf.
15. Giesing - Gas zur Energieerzeugung Gas und Wasserfach 1933, № 32.
16. F. Münzinger - "E.T.Z." № 12, 1934. Реферат в журнале "Энергетическое обозрение", теплотехнический выпуск № 7. 1934 г. "Новые пути к дешевой пиковой мощности".

-----00000000-----

ЧАСТЬ II

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗОГЕНЕРАТОРНОГО ПРОЦЕССА

Глава I. Основы теории химического равновесия.

§ I. О тепловом эффекте реакций.

Скрытая теплота, выделяющаяся или поглощаемая при химических реакциях, протекающих при постоянном объеме или при постоянном давлении, при постоянной температуре реакции, определяется выражением

Hv = - (dQ/dn)v } /1/
Hp = - (dQ/dn)p }

где n - число превращающихся молей при реакции, а Q - выделяющееся или поглощаемое количество теплоты. Между собой оба тепловых эффекта связаны, доказываемым в термодинамике, уравнением:

Hp = Hv - [(du/dv)t + p] (dv/dn)p /2/

где (du/dv)t - изменение внутренней энергии вещества при изменении объема при постоянной температуре.

Для газовых реакций с идеальными газами [(du/dv)=0] - это уравнение дает

Hp = Hv - ΔnRT /3/

где n - число прореагировавших молей. Тепловой эффект реакции не зависит от пути реакции, что составляет содержание известного, и весьма важного в теории генераторного процесса, закона Гесса /1840 г./, который гласит "если заставить систему в первый раз переходить непосредственно из состояния I в состояние 2, а второй раз по ряду промежуточных ступеней, то появляющийся при непосредственном превращении тепловой эффект равен сумме эффектов, наблюдаемых при отдельных промежуточных реакциях".

Зависимость теплового эффекта от температуры определяется законом Кирхгофа /1858 г./, который выражается следующими уравнениями:

(dHv/dT)v = Σn1cv1 - Σn2cv2 } /4/
(dHp/dT)p = Σn1cp1 - Σn2cp2 }

или:- "температурный коэффициент теплового эффекта равен разности сумм теплоемкостей исходных веществ и сумм теплоемкостей получающихся веществ".

Если обозначить исчезающие моли Σn1 знаком -, а прибывающие Σn2 знаком +, то общий вид уравнения Кирхгофа будет

dH/dT = -ΔΣC /5/

При вычислении температурного коэффициента теплового эффекта надлежит пользоваться точными многочленными выражениями для теплоемкостей газов.

Если воспользоваться многочленным выражением для теплоемкости

C = a + bT + cT^2 + dT^3 /6/

и составить -ΔΣC, то легко проинтегрировать уравнение Кирхгофа и получить зависимость теплового эффекта от t-ры

H = H0 + αT + βT^2 + γT^3 + /7/

где H0 - тепловой эффект реакции при t-ре абсолютного нуля, коэффициенты α, β, γ равны соответственно

α = Σa1 - Σa2, 3γ = Σc1 - Σc2, 2β = Σb1 - Σb2, 4δ = Σd1 - Σd2 и т.д.

Так как величина H0 неизвестна и не может быть вычислена, пользуясь выражением для теплоемкости по ф-ле /6/, то в ф-лу 7 вводится экстраполированное значение H0, определяемому по выражению

H0' = Ht - ∫0^t ΔΣC dt /8/

где Ht - тепловой эффект реакции при какой-либо t-ре, а ΔΣC - правая часть уравнения Кирхгофа. Соотношения 5,6,7 имеют исключительно важное значение в приложениях.

§ 2. Химическое равновесие и максимальная полезная работа реакции. Уравнения для вычисления константы равновесия газовых реакций.

Согласно принципу динамического равновесия, равновесие химических реакций определяется равенством скоростей прямых и обратных реакций, по которым одновременно протекает данное химическое превращение.

Согласно закону действующих масс /Гульдберг и Вааге 1867 г./, скорость реакции, равная производной от концентрации по времени, пропорциональна произведению концентраций действующих масс. Коэффициент пропорциональности является константой скорости реакции. Когда скорости прямой и обратной реакции равны, наступает видимое равновесие, при котором видимая скорость изменения равна нулю, т.е. если при взаимодействии веществ a, b ... по прямой реакции возникают вещества c, d ...

K1 Ca Cb ... = K2 Cc Cd /9/

Где Ca, Cb ... Cc, Cd - концентрации веществ, определяемые числом молей в единице объема. Очевидно, что при равновесии

Ca Cb ... / Cc Cd ... = K2 / K1 = Const = Kc /10/

где Kc - есть константа, называемая "константой равновесия".

Так как уравнение 9 справедливо для реакции, протекающей при постоянной t-ре, то его называют иногда уравнением изотермии реакции.

При составлении выражения для константы равновесия пишут уравнение реакции так, чтобы положительный тепловой эффект находился в правой части стехиометрического ур-ния, в числителе левой части ур-ния помещаются концентрации исходных, а в знаменателе образующихся веществ /Нерст/. Концентрации веществ могут быть выражены через парциальные давления по ур-нию Клапейрона

Ca = Pa / RT, Cb = Pb / RT и т.д.

тогда получим

Kp = Kc (RT)^nu /11/

где nu - равно разности числа молей в левой и правой части стехиометрического уравнения реакции при nu = 1 Kp = Kc

В курсах термодинамики выводится следующее уравнение для максимальной полезной работы газовой реакции /или свободной энергии при постоянном давлении/

N = RT { ln (Pa^a Pb^b / Pc^c Pd^d) - ln (Pa'^a Pb'^b / Pc'^c Pd'^d) } /12/

где Pa, Pb, Pc, Pd - парциальные давления компонентов в начале реакции, Pa', Pb', Pc', Pd' - тоже при химическом равновесии, a, b, c, d - число реагирующих молей по стехиометрическому уравнению реакции.

Из уравнения /12/ непосредственно можно заключить, что когда реакция достигла равновесия, дальнейшее совершение полезной работы реакцией невозможно и что при этом полезная работа реакции обращается в нуль. Это значит, что состояние равновесия соответствует наибольшей полноте завершения реакции.

Очевидно, что и состав равновесной газовой смеси является в реакциях образования горючих газов наилучшим предельным составом газа.

Изучение равновесия генераторных газов позволит установить те идеальные предельные составы газов, которые, очевидно, в практике недостижимы. Знание равновесных составов газов может поэтому служить хорошим критерием при оценке полученных при испытаниях анализов. Ур-ние 12 обычно записывается в виде

N = RT { ln (Pa^a Pb^b / Pc^c Pd^d) - ln Kp } /12a/

Если воспользоваться ур-нием Гельмгольца

N = H + T (dN / dT) /13/

и подставить в него выражение N и dN / dT - по ур-нию /12/ получим знаменитое уравнение Вант-Хоффа

- d ln Kp / dT = H / RT^2 /14/

являющееся исходным ур-нением для получения зависимости константы равновесия для данной газовой реакции от t-ры. Подставляя в ур-ние /14/ вместо H его выражение на основании ур-ния Кирхгоффа /7/, нетрудно получить след. ур-нение:

ln Kp = - Ho / RT + a ln T / R + beta T / R + gamma T^2 / 2R + ... + C' /15/

где C' - некоторая интеграционная константа. Это ур-ние называется уравнением Габера.

Для вычисления константы равновесия при любой температуре по ур-нию Габера, необходимо знание теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, и константы равновесия при какой либо одной t-ре, полученной из опыта. Тогда из ур-ния /15/ может быть определена константа интегрирования C', причем вместо Ho в ур-ние 15 может быть введена величина Ho', вычисляемая по ур-нию /8/, для чего необходимо также и знание теплового эффекта реакции при той же температуре, при которой определялось выбранное значение константы равновесия.

Нернст упростил вычисление константы равновесия из ур-ния Вант Хоффа, предложив общую эмпирическую формулу для молекулярных теплоемкостей газов

$$C_p = 3,5 + 1,5n + \alpha T \dots\dots\dots /16/$$

где n - число атомов в молекуле,
 α - постоянная для каждого газа.

Исходя из ф-лы /16/ может быть по ур-нию Кирхгоффа /5/ найдена зависимость теплового эффекта от т-ры, а затем эта зависимость может быть подставлена в ур-нение Вант Хоффа, которое после интегрирования и введения десятичного логарифма, даст

$$\lg K_p = \frac{H_T}{2,3RT} + \frac{3,5}{R} \left(\frac{T_1}{2,3T} + \lg T \right) + \frac{\sum \alpha}{4,6R} \left(T + \frac{T_1^2}{T} \right) + \sum C_0 \dots\dots /17/$$

где H_T - тепловой эффект реакции при какой либо температуре /напр., комнатной/

$\sum C_0$ - условные химические константы.

Значения условных химических констант для некоторых веществ даны в таблице I.

Таблица I.

Условные химические константы

H ₂	1,6	H ₂ O	3,6
N ₂	2,6	H ₂ S	3,0
O ₂	2,8	SO ₂	3,3
CO	3,5	SO ₃	2,9
CO ₂	3,2	NH ₃	3,3

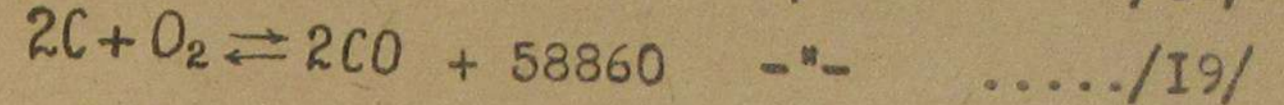
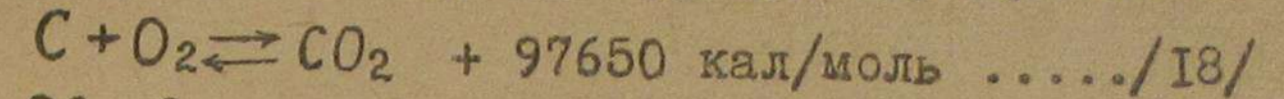
В заключение заметим, что ур-ния 12, 14, 15 и 17 справедливы и для гетерогенных реакций, в которых участвует твердая фаза, так как парциальная упругость твердой фазы P_s остается неизменной в течении реакции и из ур-ния /12/, как легко видеть, выпадает.

При значительных давлениях ур-ние 12, 14 и вытекающие из них будут справедливы при введении в них фугетивностей или летучестей, вместо парциальных давлений. При низких давлениях разность между парциальным давлением и фугетивностью ничтожна и ею можно пренебречь.

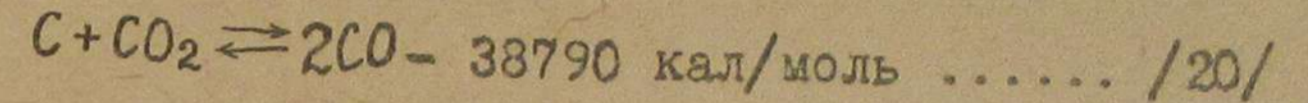
Глава 2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ ГЕНЕРАТОРНЫХ ГАЗОВ, ВОЗДУШНОГО, ВОДЯНОГО и СМЕШАННОГО.

§ 3. Равновесие воздушного газа.

Воздушный газ при кислородном дутье образуется по реакциям



Доля участия той и другой реакции зависит от температуры. Реакция /18/ преобладает при низкой, реакция /19/ при высокой температуре. Вычитая /18/ из /19/, получим



уравнение, которое связывает совместное течение обеих реакций.

Равновесие реакции /20/ весьма важно, как в технике получения воздушного, так и водяного и смешанного газов. Константа равновесия реакции /20/, выраженная через парциальные давления компонентов, определяется уравнением

$$K = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

Для определения константы равновесия воспользуемся формулой Нернста /17/. Для подсчета константы равновесия по формуле /17/ имеем следующие данные:

$$H_T = - 38790 \text{ кал при } T_1 = 273^0\text{K}$$

теплоемкости $C_{pCO_2} = 8,68$

$C_{pCO} = 6,58$

химические константы для CO₂ - 3,2
для CO - 3,5

$$\sum_{i=1}^n C_p = - 8,68 + 2 \cdot 6,58 = + 4,48$$

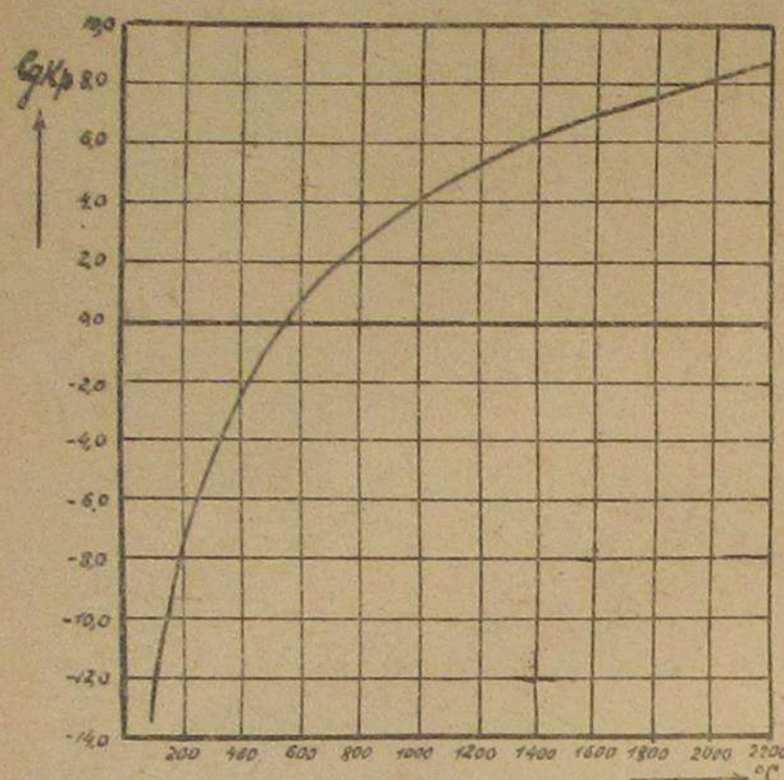
$$3,5 + \sum \alpha \cdot 273 = 4,48 ; \sum \alpha = \frac{4,48 - 3,50}{273} = 0,0036$$

$$\sum C_p = - 3,2 + 2,35 = 3,8$$

Формула Нернста в численном виде напишется

$$\lg K_p = - \frac{38790}{2,3 \cdot 1,986 \cdot T} + \frac{3,5 \cdot 1}{1,986} \cdot \frac{273}{2,3T} + \lg T + \frac{0,0036}{4,6 \cdot 1,986} \cdot \frac{273^2}{T} + \frac{3,8}{T}$$

После вычисления и приведения подобных членов получим

$$\lg K_p = -\frac{8221}{T} + 1,76 \lg T + 0,000392T + 3,8 \dots \dots \dots /21/$$


Зависимость константы равновесия воздушного газа по формуле Нернста от температуры представлена в таблице 2 и графически на рис. 1.

Таблица 2

Зависимость константы равновесия воздушного газа от температуры, подсчитанная по формуле Нернста.

t °C	100	200	300	500	800
$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	4,88 · 10 ⁻¹⁴	4,26 · 10 ⁻⁹	7,45 · 10 ⁻⁶	9,55 · 10 ⁻²	3,08 · 10 ²
lg Kp	-13,312	-8,37	-5,128	-1,02	2,489

t °C	1200	1500	1800	2200
$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	1,6 · 10 ⁵	3,5 · 10 ⁶	4,12 · 10 ⁷	5,92 · 10 ⁸
lg Kp	5,204	6,543	7,615	8,772

Вычисление равновесных выходов воздушного газа по константам равновесия производится следующим образом: В реакции $C + CO_2 = 2CO$, положим, образовалось в 1 об'еме смеси x об'емов CO. Тогда об'ем $CO_2 = 1-x$. Давление в системе P. Парциальные давления:

$$P_{CO} = Px \quad ; \quad P_{CO_2} = P(1-x)$$

Тогда

$$K_p = \frac{P^2 x^2}{P(1-x)} = P \frac{x^2}{1-x} \dots \dots \dots /22/$$

Можно расчет выходов произвести иначе. Положим, образовалось 2x молей CO, при этом исчезло x молей CO_2 и об'ем $CO_2 = 1-x$. Об'ем всей смеси = $1-x+2x = 1+x$. Тогда:

$$P_{CO} = P \frac{2x}{1+x} \quad ; \quad P_{CO_2} = P \frac{1-x}{1+x}$$

$$K_p = \frac{4P^2 x^2 (1+x)}{(1+x)^2 P(1-x)} = \frac{4Px^2}{1-x^2} \dots \dots \dots /23/$$

уравнения /22/ и /23/ идентичны.

В самом деле из пропорции $\frac{x}{2x} = \frac{1}{1+x}$ получим $x = \frac{2x}{1+x}$
 $1-x = 1 - \frac{2x}{1+x} = \frac{1-x}{1+x}$
 вставляя в уравнение /22/, получим: $K_p = \frac{4Px^2}{1-x^2}$

Выражение /23/ однако в данном случае удобнее, так как дает для x формулу, удобную для вычислений

$$x^2 = \frac{K_p}{4P + K_p} \dots \dots \dots /24/$$

об'ем CO в смеси

$$CO\% = \frac{2x}{1+x} \cdot 100$$

Результат вычислений при p = 1 Атм. сведен в таблицу 3.

Равновесный состав воздушного газа при различных температурах по ф-ле Нернста

t °C	100	200	300	500	800	1200	1500	1800	2200
CO%	2,2 · 10 ⁻⁷	9,2 · 10 ⁻²	0,3	13,2	100	100	100	100	100
CO ₂	100	100	99,7	86,8	0	0	0	0	0

Из рассмотрения таблицы 3 можно заключить, что при температуре ниже 500°C образуется только почти одно CO_2 , а при t-рах свыше 800°C одно CO. Как увидим ниже, формула Нернста дает весьма приближенное решение. Равновесие воздушного газа было специально изучено

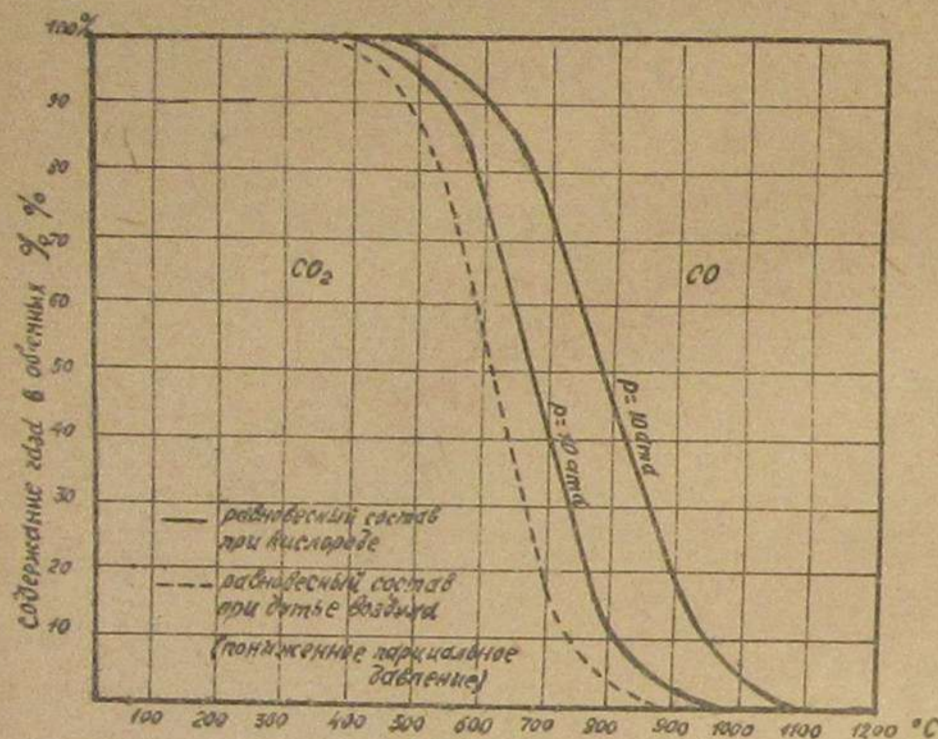
Будуаром, а также Н.Юшкевичем /3/ /4/.

Опытные значения K_p , определенные Будуаром, выражаются ур-нием:

$$\ln K_p = \frac{21000}{T} + 21,4 \dots \dots \dots //25/$$

Формула Будуара при введении десятичного логарифма пишется:

$$\lg K_p = \frac{9118}{T} + 9,292 \dots \dots \dots 926/$$



Результаты вычислений равновесного состава воздушного газа в интервале 400-1200°C сведены в таблице и представлены графически на рис.2.

Таблица 4.

Константы равновесия и равновесный состав воздушного газа при температурах от 400-

-1200°C, подсчитанные по формуле Будуара:

t °C	400	500	600	700	800	900	1000
K_p	7,08.10 ⁻⁵	3,16.10 ⁻³	6,9.10 ⁻²	0,83	6,3	33,1	135
CO %	0,84	5,35	23,50	58,50	87,6	97,1	99,1
CO ₂ %	99,16	94,65	76,50	41,50	12,4	2,9	0,9

t °C	1100	1200
K_p	456	1320
CO %	99,8	100
CO ₂ %	0,2	0

В действительности при газификации кокса воздухом вместе с кислородом поступает азот. При постоянном давлении прибавление азота вызовет разведение смеси, уменьшение парциальных давлений и, следовательно, смещение равновесия. Константа равновесия при этом не меняется, поскольку азот в равновесие не входит.

Парциальное давление CO

$$P_{CO} = P \frac{2d}{1+d+3,76}$$

$$P_{CO_2} = P \frac{1-d}{1+d+3,76}$$

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{4P^2 d^2 (1+d+3,76)}{(1+d+3,76)^2 P(1-d)} = \frac{4Pd^2}{(1-d)(4,76+d)} \dots (24)$$

при p = 1 Ати.

$$K_p = \frac{4d^2}{4,76-3,76d-d^2}$$

Для определения d получим уравнение

$$d^2/I + \frac{4}{K_p} / + 3,76d - 4,76 = 0 \dots \dots \dots //25/$$

Процентный состав газа определяется из формул:

$$CO\% = \frac{2d}{4,76+d} \cdot 100$$

$$CO_2\% = \frac{1-d}{4,76+d} \cdot 100$$

Результаты подсчета сведены в таблице 5.

/Табл.5 см. на стр.67/

Таблица 5

Равновесный состав воздушного газа при воздушном дутье:

t° C	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
K _p	7,08.10 ⁻⁵	3,16.10 ⁻³	6,9.10 ⁻²	0,83	6,3	33,1	135	456	1320
CO%	0,38	2,50	10,2	25,40	31,70	34,20	34,72	34,72	34,72
CO ₂ %	20,62	19,50	14,8	6,75	1,76	0,35	0,0	0,0	0,0
N ₂ %	79,00	78,00	75,00	67,85	66,63	65,45	65,28	65,28	65,28
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
CO в % от (CO ₂ +CO)	1,8	11,3	41,0	79,0	95,0	99	100,0	100,0	100

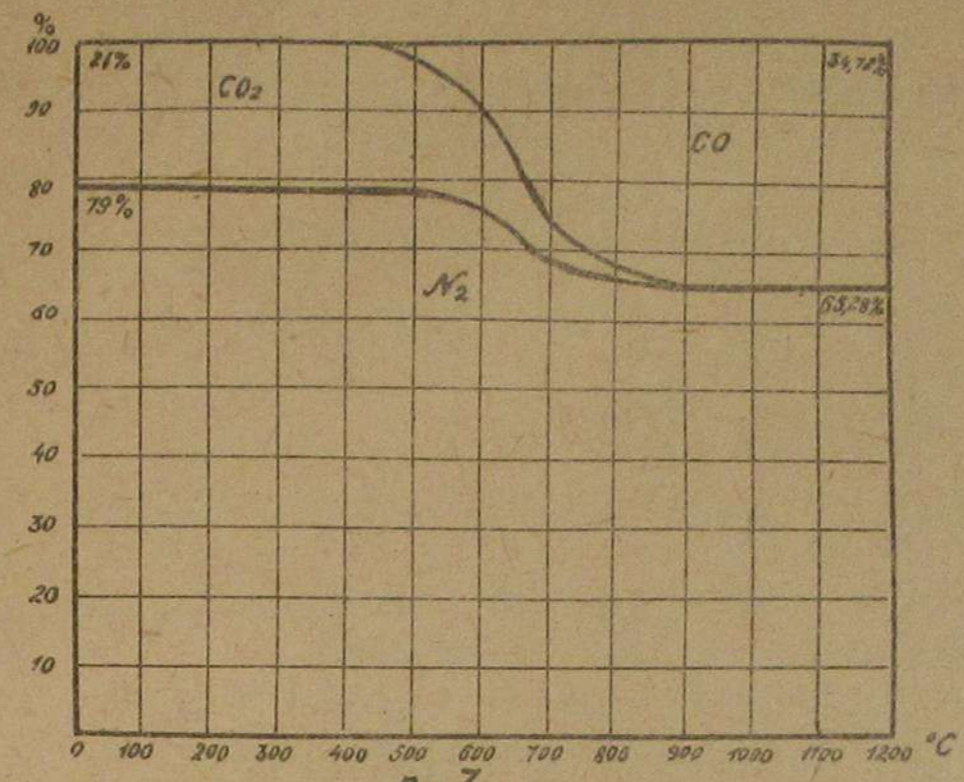


Рис 3. Равновесный состав воздушного газа при различных температурах.

На рис./3/ представлен равновесный состав воздушного газа с учетом азота воздуха по данным таблицы 5.

Как видно из таблицы 5, относительное содержание CO при тех же температурах при понижении парциального давления в присутствии азота выше, чем при реакции с кислородом. Процентное содержание CO относительно общей суммы CO + CO₂ без азота нанесено также для сопоставления на рис./2/ пунктирной линией. При понижении давления равновесие сдвигается

вправо. Легко учесть влияние повышения давления. При этом расчет необходимо вести по формуле /24/

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + 4P}$$

В таблице 6 приведен результат подсчета равновесия состава при p = 10 Атм. при реакции с кислородом.

Таблица 6

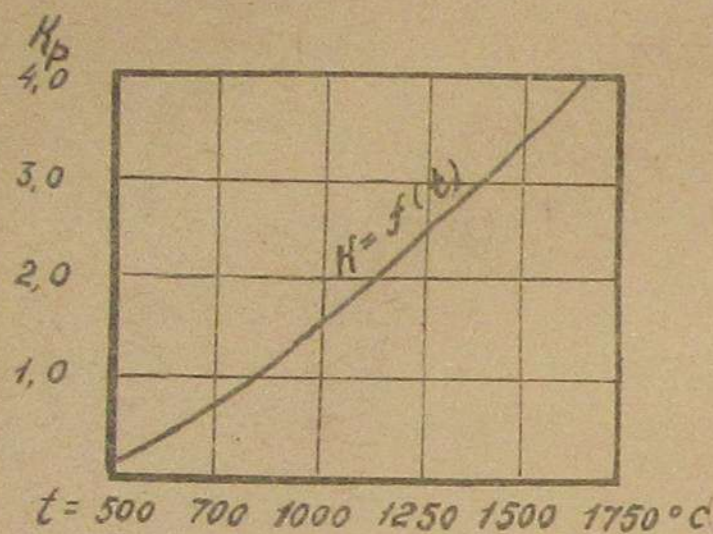
Равновесный состав воздушного газа при реакции с кислородом при p = 10 Атм.

t° C	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
K _p	7,08.10 ⁻⁵	3,16.10 ⁻³	6,9.10 ⁻²	0,83	6,3	39,1	135	456	1320
CO%	0,266	1,77	8,0	24,9	54,0	80,0	93,5	98,0	99,5
CO ₂ %	99,734	98,23	92,0	75,1	46,0	20,0	6,5	2,0	0,5

Результат подсчета нанесен также на рис./4/. Повышение давления уменьшает содержание CO, или иными словами двигает равновесие влево, что находится в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

Подобно предыдущему случаю равновесия воздушного газа, определим равновесный состав водяного газа при различных температурах в интервалах через 100°, для чего нам нужно знать в этих интервалах значение K. Для K принимаем значения, определенные Будуардом и приведенные в таблице 4. Для подсчета константы равновесия водяного газа через намеченные интервалы, воспользуемся уравнением Габера [15], которое в численном виде при подстановке значения величин теплового эффекта реакции и коэффициентов при теплоемкости продуктов имеет выражение [1]

$$K_p = \frac{10120}{RT} + \frac{1,81 \ln T}{R} - \frac{4,45 \cdot 10^{-3} T}{R} + \frac{6,8 \cdot 10^{-7} T^2}{R} + 0,272 \quad \dots /33/$$



Значения константы равновесия, подсчитанные по этому уравнению, несколько отличаются от известных данных, полученных Ганом [5], представленных на рис. 4 и в таблице 7.

Таблица 7

Зависимость постоянной равновесия реакции

водяного газа от температуры по Гану.

t °C	600	800	936	1100	1400	1600
$K_p = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}}$	0,372	0,916	1,570	1,972	2,076	3,820

Результаты всех подсчетов сведены в таблице 8.

Таблица 8

Равновесный состав водяного газа

t °C	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$K_i = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	0	$1 \cdot 10^{-10}$	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	0,83	6,3	33,1	135	456	1320
$K = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}}$	0	0,015	0,057	0,144	0,292	0,506	0,698	1,10	1,45	1,83	2,20
$C = \frac{K_i}{K}$	0	$6,65 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	1,64	9,03	30	93	249	600
CO %	0	$7 \cdot 10^{-5}$	0,3	2,5	11,4	29,4	44,0	48,5	49,5	50,0	50,0
H ₂ %	0	1,0	25,7	43,5	48,6	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
CO ₂ %	0	0,5	12,7	20,5	18,0	11,3	3,35	0,60	0,774	0	0
H ₂ O %	100	98,5	61,3	34,0	22,0	9,5	2,65	0,90	0,326	0	0

По полученной таблице построен график на рис. 5, из которого можно наглядно видеть изменение равновесного состава газа с возрастанием температуры. Раньше всего происходит образование водорода, начиная с 300°C. При 700°C содержание водорода достигает предельного в 50%. Вместе с появлением водорода начинает выделяться углекислота, примерно, в половинном количестве. Наивысшее содержание углекислоты получается при 500°C в 20,5%, причем еще 34%

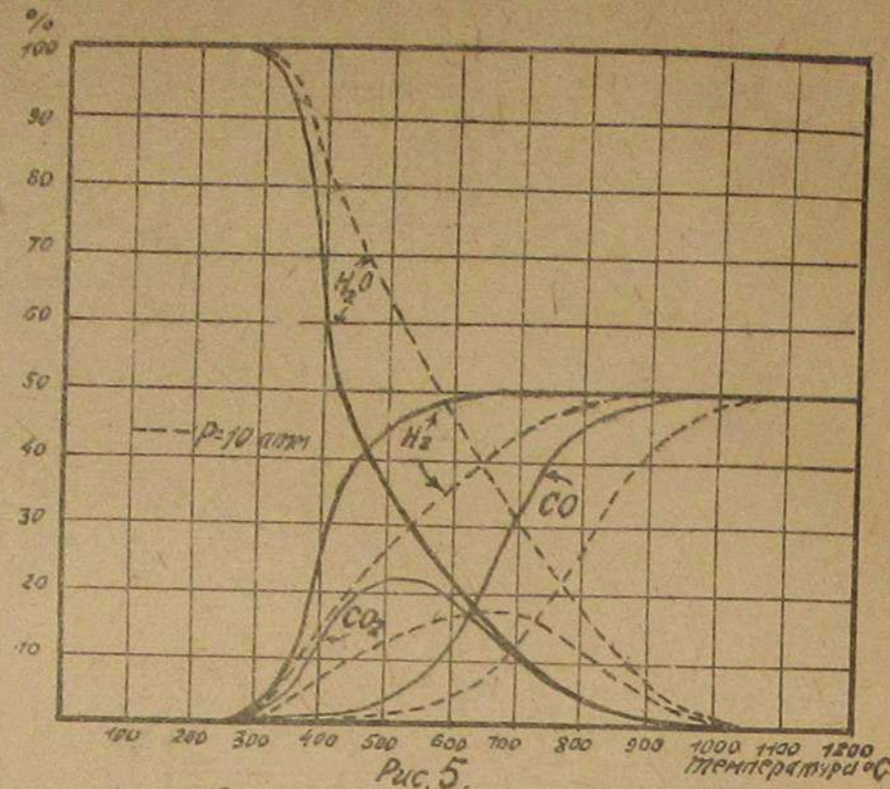


Рис. 5. Равновесный состав водяного газа.

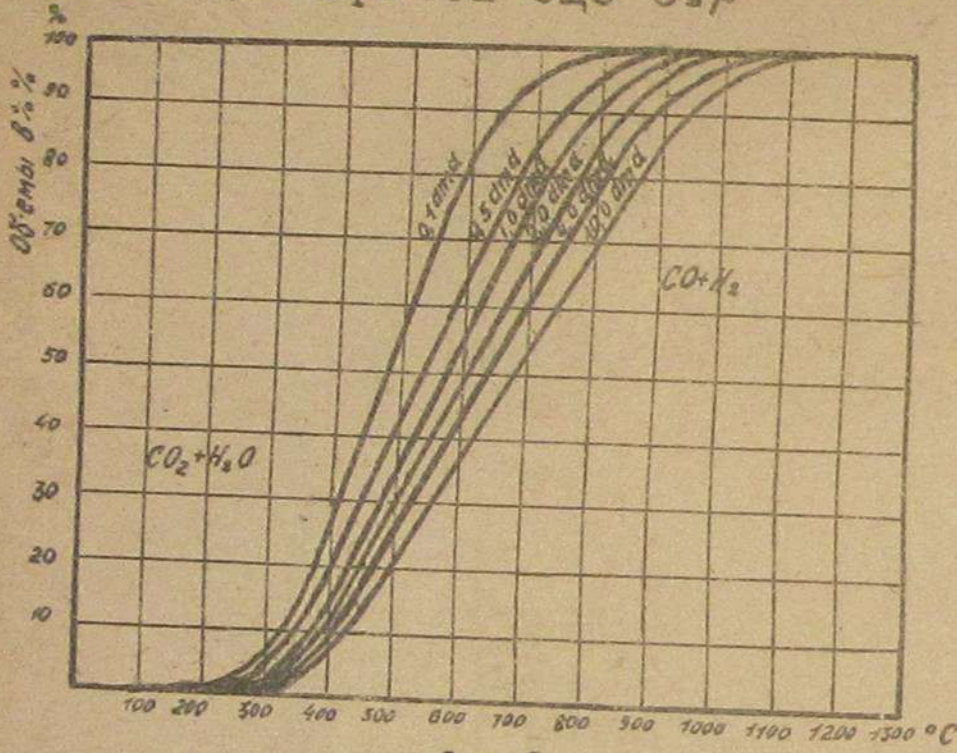


Рис. 6.

Содержание горючих в равновесном водяном газе при различных давлениях в зависимости от температуры.

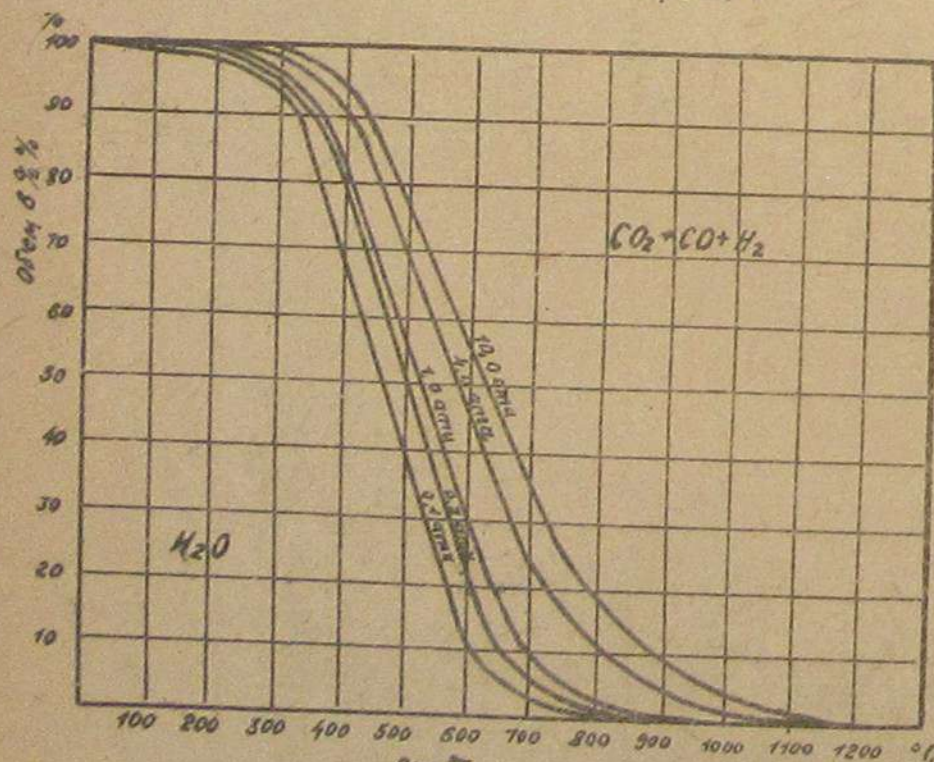


Рис. 7.

Содержание неразложившегося пара в равновесном водяном газе при различных давлениях в зависимости от температуры.

пара остается неразложившимся и образуется 4,3,5% водорода и 2,5% окиси углерода. Образование окиси углерода происходит позже всего, причем при 400°C имеются только следы и заметное образование начинается только с 500°C. Количество неразложившегося пара и содержание углекислоты быстро уменьшается, начиная с 700°C при одновременном увеличении выходов окиси углерода и водорода, достигая наивысших значений при 1000-1100°C.

С помощью Ф-лы /32 можно подсчитать равновесный состав водяного газа при увеличении или уменьшении давления. Результаты подобных подсчетов представлены на рис. 6 и 7, на которых приведено содержание горючих в газе при различных давлениях, в зависимости от температуры и степени разложения водяного пара.

Результаты подсчета изменения равновесного состава водяного газа с изменением t-ры при p = 10 атм представлены в таблице 9.

Таблица 9

Равновесный состав водяного газа

при p = 10 атм.

t °C	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$K_1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	1.10 ⁻¹⁰	7.08.10 ⁻⁵	3.16.10 ⁻³	6.9.10 ⁻²	0.83	6.3	33.1	135	456	1320
$K = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}}$	0.015	0.057	0.144	0.292	0.506	0.698	1.10	1.45	1.83	2.20
$C = \frac{K_1}{K}$	6.65.10 ⁻⁹	1.24.10 ⁻³	2.2.10 ⁻²	2.36.10 ⁻¹	1.64	9.03	30	93	249	600
CO %	1.5.10 ⁻⁵	0.07	0.6	3.25	11.50	25.5	40.0	48.50	49.0	50
H ₂ %	0.46	13.90	24.6	33.85	43.50	46.1	49.6	50.00	50.0	50
CO ₂ %	0.23	6.90	12.0	15.3	16.0	10.3	4.8	0.60	0.174	0
H ₂ O %	99.31	79.13	62.8	47.6	29.0	18.1	5.6	-0.90	0.326	0

Данные таблицы 9 нанесены на рис. 5 пунктирными линиями. Из сопоставления кривых при $p = 1$ Атм. и $p = 10$ Атм. видно, что увеличение давления сказывается на увеличении процента неразложившегося пара. Максимум выделения CO сдвигается на 700°C и по абсолютной величине несколько снижается выделение CO, начинающееся в интервале $500-600^{\circ}\text{C}$.

Полное разложение паров воды достигается лишь при 1200°C .

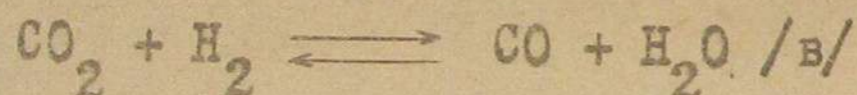
С термодинамической стороны повышение давления сказывается неблагоприятно на процессе.

§ 5. Равновесие смешанного газа.

При реакции углерода топлива со смесью воздуха и пара происходит образование, так называемого, смешанного газа. Добавление водяного пара к воздуху преследует цели понижения температуры в зоне реакции, слишком высокой в процессе получения воздушного газа. Кислород, содержащийся в воздухе, реагирует по уравнению воздушного газа, что приводит к равновесию реакции



пары воды реагируют с углеродом топлива и продуктами воздушного газа по уравнениям водяного газа



Все явление происходит так, что кислород пара и воздуха реагирует по уравнению /а/, причем получающиеся продукты находятся в равновесии по реакции водяного газа.

Присутствие азота воздуха понижает парциальное давление составляющих газов и сдвигает равновесие влево. Значение константы равновесия при этом меняться не должно, так как азот в равновесие не входит.

Возьмем 1 моль смешанного газа

$$\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 = 1$$

Допустим, что в 1 моли смеси образовалось x молей CO; y молей CO_2 ; z молей H_2 .

Количество образовавшегося водорода находится в определенном отношении с количеством ушедшего из паров воды кислорода $/O_2/n$

$$O_{2n} = \frac{z}{2}$$

Количество кислорода из воздуха, участвующее в реакции

$$O_{2в} = /y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2} - /$$

Количество азота в смеси будет

$$\text{N}_2 = 3,76 /y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2} - /$$

Количество паров воды в смеси

$$\text{H}_2\text{O} = 1 - x - y - z - 3,76(y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2}) = 1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z$$

Парциальное давление находящихся в равновесии газов

$$P_{\text{CO}} = px$$

$$P_{\text{CO}_2} = py$$

$$P_{\text{H}_2} = pz$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = p(1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z)$$

Константа равновесия

$$K = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} = \frac{x(1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z)}{yz} \dots /34/$$

Парциальные давления CO и CO_2 связаны константой равновесия воздушного газа

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{p^2 x^2}{py} = \frac{px^2}{y}$$

Неопределенной является величина Z .

Введем в расчет величину ξ .

$$\xi = \frac{\text{об}^{\text{ем}} \text{воздуха}}{\text{об}^{\text{ем}} \text{пара}}$$

Эта величина является вполне определенной для заданного процесса.

Имеем

$$\xi = \frac{4,76 N}{3,76 N_2 + N_2\text{O}} \dots /35/$$

Подставляя в формулу /34/ выражения для N_2 , H_2 и H_2O , получим уравнение для определения Z .

$$\xi = \frac{4,76(y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2})}{z + 1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z} = \frac{4,76y + 2,38x - 2,38z}{1 - 2,88x - 4,76y + 1,88z}$$

и далее

$$4,76y + 2,38x - 2,38z = \xi - 2,88\xi x - 4,76\xi y + 1,88\xi z$$

Приводя подобные члены, найдем

$$Z = \frac{x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi}{2,38 + 1,88\xi} \dots /36/$$

При $\xi = 0$ имеем процесс водяного газа и формула /36/, как легко видеть, превращается:

$$Z = \frac{2,38x + 4,76y}{2,38} = x + 2y$$

что мы имели в случае водяного газа.

При $\xi = \infty$ имеем процесс воздушного газа.

При этом формула /36/ превращается:

$$Z = \frac{2,88 + 4,76y - 1}{1,88}$$

В смеси воздушного газа

$$2CO + CO_2 + N_2 = I$$

$$x + y + n = I$$

существует отношение

$$\frac{\frac{x}{2} + y}{n} = \frac{I}{3,76}$$

представляющее ничто иное, как кислородный баланс, что дает

$$n = 1,88x + 3,76y$$

Объем углекислоты в смеси

$$y = 1 - x - n = 1 - 2,88x - 3,76y$$

откуда

$$2,88x + 4,76y = I$$

Следовательно

$$Z = \frac{2,88x + 4,76y - I}{1,88} = 0$$

что и должно быть при воздушном газе.

Таким образом, при $\frac{1}{\xi} > 0$ выражение

$$2,88x + 4,76y \text{ будет } > I \text{ и } Z > 0.$$

Подставляя выражение для Z /36/ в формулу для K /34/, получим:

$$K = \frac{x\{1 - 2,88x - 4,76y + 0,88 \frac{x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi}{2,38 + 1,88\xi}\}}{y\{\frac{x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi}{2,38 + 1,88\xi}\}} =$$

$$= \frac{\{(1 - 2,88x - 4,76y)(2,38 + 1,88\xi) + 0,88[x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi]\}}{y\{x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi\}} =$$

$$= \frac{x\{2,38 + 1,88\xi - 2,88x(2,38 + 1,88\xi) - 4,76y(2,38 + 1,88\xi)\}}{y\{x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi\}} +$$

$$+ \frac{0,88x(2,38 + 2,88\xi) + 0,88 \cdot 4,76y(1 + \xi) - 0,88\xi}{idem} =$$

$$= \frac{x\{2,38 + \xi - x[2,88(2,38 + 1,88\xi) - 0,88(2,38 + 2,88\xi)]\}}{y\{x(2,38 + 2,88\xi) + 4,76y(1 + \xi) - \xi\}}$$

$$= \frac{y[4,76(2,38 + 1,88\xi) - 0,88 \cdot 4,76(1 + \xi)]}{idem} =$$

$$= \frac{x\{2,38 + \xi - x(4,76 + 2,88\xi) - y(7,14 + 4,76\xi)\}}{y\{x(2,38 + 2,88\xi) + y4,76(1 + \xi) - \xi\}} \dots (37)$$

Подставляя в формулу /37/ $y = mx^2$, где $m = \frac{P}{K_1}$, получим

$$K = \frac{2,38 + \xi - x(4,76 + 2,88\xi) - mx^2(7,14 + 4,76\xi)}{mx^2(2,38 + 2,88\xi) + m^2x^34,76(1 + \xi) - mx\xi} \dots /38/$$

Формула /38/ позволяет определить равновесный состав газа при разных температурах, давлениях и пропорции пара. Приводя подобные члены, получим уравнение для определения X(CO)

$$4,76Km^2(1 + \xi)x^3 + m[K(2,38 + 2,88\xi) + (7,14 + 4,76\xi)]x^2 + [(4,76 + 2,88\xi) - Km\xi]x - (2,38 + \xi) = 0 \dots (39)$$

Подставляя $m = \frac{P}{K_1}$ и умножая на K_1^2 , получим:

$$4,76KP^2(1 + \xi)x^3 + P[KK_1(2,38 + 2,88\xi) + K_1(7,14 + 4,76\xi)]x^2 + [K_1^2(4,76 + 2,88\xi) - KK_1P\xi]x - K_1^2(2,38 + \xi) = 0 \dots (40)$$

При $p = 1 \text{ Ат.}$, имеем уравнение

$$4,76K(1+\xi)x^3 + [KK_1(2,38+2,88\xi) + K_1(7,14+4,76\xi)]x^2 + [K_1^2(4,76+2,88\xi) - KK_1\xi]x - K_1^2(2,38+\xi) = 0 \quad \dots /40a/$$

При $\xi = 0$, уравнение /40a/ превращается в уравнение /32a/, выведенное нами для определения равновесного состава водяного газа:

$$4,76Kx^3 + (KK_1, 2,38 + K, 7,14)x^2 + K_1^2 4,76x - K_1^2 2,38 = 0$$

Поделив все члены последнего уравнения на 2,38, получим

$$2Kx^3 + (KK_1 + 3K)x^2 + 2K_1^2x - K_1^2 = 0 \quad \dots /32a/$$

При помощи полученного уравнения /40a/ подсчитаем равновесный состав смешанного газа при отношении пара и воздуха, равном 0,12 кг пара на 1 м³ воздуха или

$$\xi = \frac{1}{\frac{0,12 \cdot 22}{18}} = 6,7$$

Уравнение /40a/ получит вид

$$36,6Kx^3 + (KK_1, 21,68 + K, 39)x^2 + (K_1^2 24 - KK_1, 6,7)x - K_1^2 9,08 = 0$$

или, деля все члены на 36,6K и обозначая $\frac{K_1}{K} = C$

$$1/ \quad x^3 + (K, 0,595 + C \cdot 1,06)x^2 + (K, C 0,656 - K, 0,183)x - K, C 0,248 = 0$$

$$2/ \quad y = \frac{x^2}{K_1}$$

$$3/ \quad z = \frac{21,64x + 36,6y - 6,69}{14,95} = 1,45x + 2,45y - 0,445$$

$$4/ \quad W = 1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z$$

$$5/ \quad r = 1 - x - y - z - W$$

При полном разложении на 1 моль воздуха получим

$$CO = \frac{2}{4,76} \text{ молей}$$

$$N_2 = \frac{3,76}{4,76} \text{ молей}$$

на $\frac{1}{\xi}$ молей H₂O получим

$$H_2 = \frac{1}{6,7} \text{ молей}$$

$$CO = \frac{1}{6,7} \text{ молей}$$

всего будет

$$0,42CO + 0,79N_2 + 0,149H_2 + 0,149CO = 1,508 \text{ молей}$$

Состав газа при полном разложении воды

$$CO = 37,7\%$$

$$H_2 = 9,4\%$$

$$N_2 = 52,9\%$$

$$Q_p = 1390 \text{ кал/м}^3$$

При CO = 0 /в начале процесса/

$$\text{На 1 моль воздуха получим } CO_2 = \frac{1}{4,76} \text{ молей}$$

$$N_2 = \frac{3,76}{4,76} \text{ "}$$

$$H_2O = \frac{1}{\xi} = \frac{1}{6,7}$$

всего будет

$$0,21 CO_2 + 0,79N_2 + 0,149H_2O = 1,149 \text{ моль}$$

$$CO_2 = 18,3\%$$

$$N_2 = 68,7\%$$

$$H_2O = 13,0\%$$

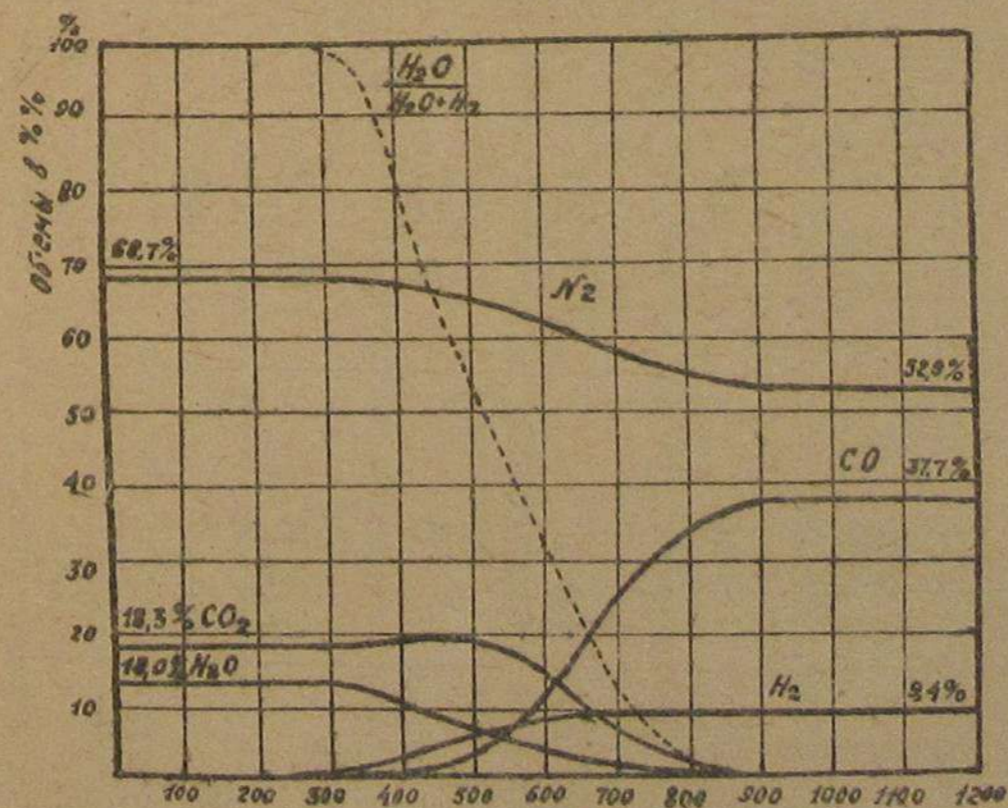


Рис. 8. Равновесный состав смешанного газа при $\xi = 0,149 \text{ м}^3 \text{ пар}/\text{м}^3 \text{ воздуха}$.

Результаты подсчета сведены в таблице 10 и представлены графически на рис. 8.

Здесь же нанесена пунктиром кривая содержания неразложенного пара.

Равновесный состав смешанного газа
при $p = 1 \text{ Ат}$ и $\xi = 6,7$

Таблица 10

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$K_1 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	0,83	6,3	33,1	135	456	1320
$K = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}}$	0,015	0,057	0,144	0,292	0,506	0,698	1,10	1,45	1,83	2,20
$C = \frac{K_1}{K}$	$6,65 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	1,64	9,03	30	93	249	600
CO%	0	0,37	2,46	10,35	24,50	34,60	37,24	37,7		
CO ₂ %	18,3	19,20	19,20	15,50	7,25	1,32	0,46	0,0		
H ₂ %	0	3,22	6,06	8,50	8,70	9,25	9,274	9,4		
H ₂ O%	13,0	10,73	6,75	4,10	1,29	0,25	0,126	0,0		
N ₂ %	68,7	66,48	65,53	61,55	58,26	54,58	52,90	52,9		
$\frac{H_2O}{H_2O+H_2} \cdot 100$	100	77	52,5	32,5	13,0	2,6	1,34	0		

§ 6. Равновесие окси газа.

Окси газ образуется при парокислородном дутье по реакциям 20, 26, 27.

Положим при равновесии 1 моль смеси содержит x молей CO, y молей CO₂, z молей H₂ и w молей H₂O

$$1 = x + y + z + w$$

Очевидны соотношения.

Количество кислорода, выделившееся из паров воды

$$O_{2w} = \frac{z}{2}$$

Количество свободного кислорода, участвовавшее в реакции

$$O_{2c} = y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2}$$

Введем отношение:

$$\xi = \frac{\text{объем кислорода}}{\text{объем паров воды}} = \frac{y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2}}{z + w}$$

Подставим
Тогда:

$$w = 1 - x - y - z$$

$$\xi = \frac{x + 2y - z}{2(1 - x - y)} \dots \dots \dots /41/$$

Отсюда получим выражение для z в зависимости от x и y

$$z = x + 2y - 2\xi(1 - x - y) = x(1 + 2\xi) + 2y(1 + \xi) - 2\xi$$

Константа равновесия окси газа напишется

$$K = \frac{p_x \cdot p_w}{p_y \cdot p_z} = \frac{xw}{yz}$$

$$K = \frac{x[1 - x - y - x(1 + 2\xi) - 2y(1 + \xi) + 2\xi]}{y[x(1 + 2\xi) + 2y(1 + \xi) - 2\xi]}$$

Кроме того x и y связаны константой равновесия воздушного газа

$$K_1 = \frac{px^2}{y} \quad \text{и} \quad y = \frac{px^2}{K_1}$$

Подставляя выражение для y , получим

$$K = \frac{x[(1 + 2\xi) - 2(1 + \xi)x - (3 + 2\xi)y]}{y[x(1 + 2\xi) + 2y(1 + \xi) - 2\xi]} = \frac{x[(1 + 2\xi) - 2(1 + \xi)x - (3 + 2\xi)\frac{px^2}{K_1}]}{\frac{px^2}{K_1}[x(1 + 2\xi) + \frac{2px^2}{K_1}(1 + \xi) - 2\xi]}$$

Сокращая и умножая числитель и знаменатель на K_1^2 , получим:

$$K = \frac{(1+2\xi)K_1^2 - 2(1+\xi)K_1^2 x - p(3+2\xi)K_1 x^2}{p(1+2\xi)K_1 x^2 + 2p^2(1+\xi)x^3 - 2p\xi K_1 x}$$

Отсюда, преобразуя выражение, получим уравнение

$$2p^2(1+\xi)K_1 x^3 + p[(1+2\xi)K_1 K + (3+2\xi)K_1] x^2 + 2[(1+\xi)K_1^2 - p\xi K_1 K] x - (1+2\xi)K_1^2 = 0 \quad \dots /42/$$

При $\xi = 0$, очевидно, получим водяной газ. Подставляя $\xi = 0$ в уравнение /42/, получим

$$2p^2 K x^3 + p[K_1 K + 3K_1] x^2 + 2K_1^2 x - K_1^2 = 0,$$

т.е. уравнение равновесия водяного газа /32/.

Г Л А В А 3. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

§ 7. Основные типы реакций при газификации топлив

Для достижения равновесия газовой реакции требуется некоторый, иногда весьма значительный промежуток времени. В действительности процессы газификации протекают в крайне ограниченное время, определяемое секундами. Для определения конечного состава газа необходимо знать скорость химической реакции.

Большая часть реакции газификации принадлежит к разряду изолированных реакций, т.е. таких реакций, для которых скорость обратной реакции можно пренебречь, и в меньшей части к обратным реакциям, для которых скорости прямой и обратной реакции величины одного порядка. По числу вступающих в соединение молекул мы будем различать мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные и вообще реакции n -ого порядка, когда реагируют исходные 1, 2, 3 и вообще n молей.

Дифференциальное ур-ние изолированной мономолекулярной реакции имеет вид:

$$-\frac{dc_a}{dt} = K_1 c_a \quad \dots \dots /43/$$

где c_a - концентрация исходного вещества в момент времени t , выражаемая числом молей в единице объема. Для обратных реакций дифференциальное уравнение скорости в случае мономолекулярной реакции имеет вид

$$-\frac{dc_a}{dt} = K_1 c_a - K_2 c_b$$

где c_b - концентрация продукта реакции в момент t_a .

K_1, K_2 - константы скоростей реакций.

Как сами дифференциальные ур-ния скоростей реакции, так и их решения, весьма разнообразны. Составление и решение подобных ур-ний будет рассмотрено ниже на примерах ур-ний скоростей образования генераторных газов.

§ 8. Влияние давления на скорость реакции.

На примере изолированных реакций различного порядка можно показать связь скорости реакций с давлением.

Рассмотрим реакции, в которых реагируют исходные вещества при одинаковом числе молей. Тогда скорости реакций выразятся ур-ниями:

$$\left. \begin{aligned} \text{для мономолекулярной} & \quad - \frac{dc_a}{dt} = K_1 c_a \\ \text{для бимолекулярной} & \quad - \frac{dc_a}{dt} = K_2 c_a^2 \\ \text{для реакции } n\text{-го порядка} & \quad - \frac{dc_a}{dt} = K_n c_a^n \end{aligned} \right\} \dots /44/$$

Концентрация c по ур-нию Клапейрона выразится

$$c_a = \frac{p_a}{RT}$$

где c_a и p_a - концентрации и парциальное давление компонента a . Парциальное давление может быть выражено через общее давление системы p и объемное содержание компонента a , которое обозначим через x

$$p_a = px \quad c = \frac{px}{RT}$$

Тогда для рассмотренного типа реакций, в которых взяты одинаковое содержание числа молей в исходных продуктах, получим

для мономолекулярных

$$-\frac{d\left(\frac{px}{RT}\right)}{dt} = K \frac{px}{RT}$$

или

$$-\frac{dx}{dt} = Kx \quad \dots /45/$$

для бимолекулярных

$$-\frac{d\left(\frac{px}{RT}\right)}{dt} = K \left(\frac{px}{RT}\right)^2$$

или

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{p}{RT} x = K' px \quad \dots /46/$$

и, как легко видеть, для реакций n -ого порядка

$$-\frac{d\left(\frac{px}{RT}\right)}{dt} = K \left(\frac{px}{RT}\right)^n$$

или

$$-\frac{dx}{dt} = K \frac{p^{n-1}}{(RT)^{n-1}} x^n = K_n p^{n-1} x^n \quad \dots /47/$$

Ур-ние 45,46,47 показывают, что скорость реакции пропорциональна давлению в степени на единицу меньшую показателя порядка реакции, или иными словами: скорость мономолекулярной реакции не зависит от давления; у бимолекулярной реакции она пропорциональна давлению, у тримолекулярной - квадрату давления и т.д.

§ 9. Влияние температуры на скорость реакции.

Скорость химической реакции сильно зависит от температуры.

Отношение константы скорости при температуре на 10° выше данной к константе при данной температуре, называется температурным коэффициентом скорости реакций.

Согласно уравнению изохоры

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{H}{RT^2}$$

Так как

$$K = \frac{k}{k_2}$$

т.е.

$$\ln K = \ln k_1 - \ln k_2$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = - \frac{H}{RT^2}$$

Это уравнение можно разложить на два

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = - \frac{E_1}{RT^2} + B \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B$$

причем

$$E_1 - E_2 = H$$

Аррениус/1889 г./ чисто эмпирически нашел, что B не зависит от температуры, т.е., что

$$\frac{d \ln k}{dT} = - \frac{E}{RT^2} \quad \dots /48/$$

Откуда, интегрируя, получим:

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$$

или

$$K = A e^{-E/RT}$$

Это есть уравнение прямой $\ln K = f(1/T)$ с угловым коэффициентом $-E/R$

Если график не дает прямой линии, то это является непосредственным указанием на сложность процесса, состоящего из нескольких реакций, различно зависящих от температуры.

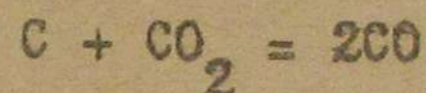
§ 10. Влияние диффузии на скорость газовых реакций

Для начала химических реакций необходимым условием является теснейшее соприкосновение между молекулами реагирующих веществ, происходящее при смешении двух газов, наступающего в результате процесса, называемого диффузией.

Если скорость взаимного соединения веществ при реакции значительно выше скорости, с которой поступают реагирующие вещества друг к другу вследствие диффузии, то скорость процесса образования продуктов реакции определяется скоростью диффузии. Такой случай имеет место в реакции $C + O_2 = CO_2$. Скорость этой реакции настолько превосходит скорость диффузии, что течение реакции определяется исключительно процессом диффузии.

Если скорость реакции меньше скорости диффузии, то определяет скорость процесса скорость химической реакции.

Такой случай имеет место в реакции



при малореактивных коксах.

Скорость процесса диффузии зависит от плотности системы, в которой он протекает.

Для газов скорость диффузии больше при меньших давлениях.

С повышением температуры скорость диффузии возрастает. Процесс диффузии определяется двумя общими, впервые сформулированными А.Фиком /1855 г./ законами. По первому закону Фика, количество вещества dm диффундирующего в течение времени dt через сечение f , через плоский слой газа или раствора толщиной dx , при разности концентраций dC , равно

$$dm = - D f \frac{dC}{dx} dt \quad \dots /49/$$

где D - так называемый коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии непосредственно показывает то количество вещества, которое при падении концентрации на единицу, переходит в единицу времени, сквозь поверхность с площадью равную единице.

Общее дифференциальное уравнение диффузии /второй закон Фика/ имеет вид:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)_t \quad \dots /50/$$

и определяет увеличение концентрации во времени от характера распределения падения концентрации в точке x, y, z пространства. Решение уравнения диффузии является достаточно сложной задачей математической физики и известно только для немногочисленных частных случаев /цилиндр, шар/.

В процессе горения твердого углерода по реакции $C + O_2 = CO_2$, концентрацию кислорода в газах на участке слоя бесконечно малой толщины можно рассматривать

как пространственно постоянную. Однако около поверхности всякого твердого тела имеется сравнительно неподвижная тонкая прослойка газа, и эта прослойка оказывает главное сопротивление диффузии. На наружной границе этой прослойки концентрация кислорода в газе C_0 . В непосредственной близости к поверхности углерода кислород расходуется сейчас же, так как реакция совершается практически мгновенно и поэтому концентрация кислорода у поверхности углерода очень незначительна C_0' .

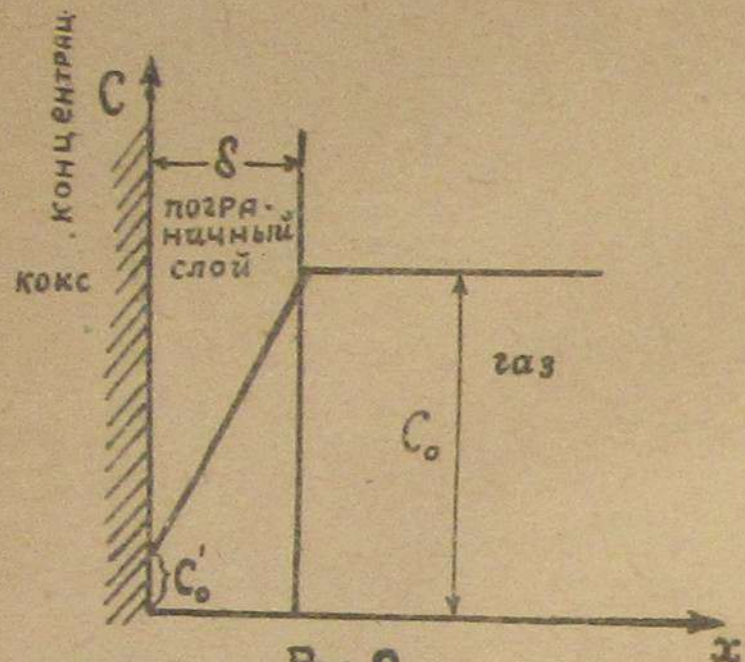


Рис. 9. Схема диффузионной реакции газа на поверхности кокса.

На рис. 9 представлена схема предполагаемого процесса. Доходящее до твердого углерода количество кислорода, dm , от которого и зависит величина химического превращения, можно вычислить из первого закона Фика

$$dm = Df \frac{C_0 - C_0'}{\delta}$$

где f - поверхность углерода

δ - толщина прилипшего слоя, в котором имеет место диффузия,

а вместо $\frac{dc}{dx}$ подставлено частное

$$\frac{C_0 - C_0'}{\delta}$$

Следовательно уменьшение концентрации кислорода в единицу времени составит

$$\frac{dm}{v dt} = - \frac{dC_0}{dt}$$

Если примем, что C_0' невелико по сравнению с C_0 , то получим:

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{Df C_0}{v \delta} \dots /51/$$

Это уравнение вполне совпадает с уравнением для мономолекулярной реакции, для которой

$$-\frac{dc}{dt} = Kc$$

если подставить $K = \frac{Df}{v \delta}$

Толщина газовой пленки около твердой поверхности для случая цилиндрической поверхности определяется формулой

$$\delta = cd \left(\frac{wd \rho}{\mu} \right)^{-0.8} = cd Re^{-0.8} \dots /52/$$

где C - постоянная
 d - диаметр цилиндра
 w - скорость газа
 ρ - плотность газа
 μ - вязкость газа
 Re - число Рейнольдса

Из формулы видно, что с увеличением скорости прохождения газа около твердой поверхности толщина пленки уменьшается пропорционально скорости в степени 0,8. Увеличение скорости нередко применяется как средство для увеличения диффузии, а следовательно и увеличения скорости реакции в тех случаях, где диффузия имеет решающее значение.

§ II. Влияние поверхности на скорость реакции.

Когда возникает реакция между двумя фазами, как напр. между жидкостью и газом, или между твердым телом и газом, то скорость реакции зависит от поверхности определяющей обе фазы и от скорости диффузии реагирующих веществ. Когда газообразный кислород и твердый углерод вступают в реакцию, то скорость реакции определяется поверхностью углерода, подвергавшейся действию кислорода. В виду значения твердой поверхности при реакциях горения и газификации, в которых участвует твердый углерод, предпочтительней относить реакцию к твердой фазе, а не газообразной.

Иначе говоря

$$K_s = \frac{K_1}{A} \dots \dots \dots /53/$$

где A - есть площадь поверхности на единицу объема реакционного сосуда, а K_1 есть удельная скорость реакции в правом направлении.

При данной температуре K_s не зависит от размера частиц, но находится в большой зависимости от характера ее поверхности. Например, K_s при восстановлении CO_2 бурным или древесным углем гораздо больше, чем для такого же восстановления графитом или алмазом, так как поверхность этих последних видов углерода является сравнительно инертной. Понятие удельной скорости реакции на поверхности применяется главным образом для определения удельной скорости реакции в зависимости от размера частиц. По Гаусбранду [6] для 1000 шаров, уложенных так, чтобы объем промежутков между ними был минимален, объем газа в промежутках

$$L = 1468 r^3 \dots \dots \dots /54/$$

Общая поверхность 1000 шаров

$$F = 12566 r^2 \dots \dots \dots /55/$$

Поверхность шаров на единицу объема промежутков

$$A = \frac{F}{L} = \frac{12566 r^2}{1468 r^3} = \frac{8,6}{r} = \frac{17,2}{d} \dots \dots /56/$$

Тогда
$$K_s = \frac{K \cdot d}{17,2} = 0,059 K \cdot d$$

и вообще

$$K_s = 0,059 K \cdot d = 0,059 K_2 d$$

или

$$K_1 = K_2 \frac{d_2}{d_1} \dots \dots \dots /57/$$

Из формулы /57/ следует, что скорость горения и газификации кускового топлива будет тем больше, чем меньше размеры кусков топлива.

Факт этот давно известен в топочной и газогенераторной технике, которая придает большое значение мелкости зерен топлива и их равномерности. Однако уменьшать размер зерна при слоевой газификации можно лишь до известного предела, так как с уменьшением размера зерна уменьшается и механическая устойчивость слоя, что будет разобрано ниже.

§ 12. Влияние катализаторов на скорости горения и газификации.

Давно замечен тот факт, что химические реакции значительно ускоряются в присутствии некоторых веществ, которые сами не участвуют в реакции, называемых катализаторами. Предполагают, что свойство катализатора ускорять реакции зависит от расщепляющего действия молекул катализатора, расположенных в вершинах кристаллов, находящихся на его поверхности, притягивающих к себе некоторые молекулы вещества и отрывая их от сложной молекулы в соединении. Горячие поверхности значительно ускоряют как реакции горения, так и газификации с твердым углеродом, являясь для них катализаторами.

Хорошим катализатором в условиях топочного и генераторного процесса является также огнеупорный кирпич, находящийся при температурах белого каления. На ход многих реакций большое ускоряющее влияние оказывает также присутствие паров воды.

Г Л А В А 4. СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЗДУШНОГО ГАЗА.

§ 13. Скорость реакции горения.

Горение является первой ступенью генераторного процесса. Второй ступенью является восстановление образовавшихся газообразных продуктов горения в горячие газы. Производительность генератора зависит от производительности его первой ступени; количество газа, которое мы можем получить от генератора, вполне определяется тем количеством топлива, которое мы можем сжечь в нем, если только образовавшиеся продукты горения успели восстановиться в верхней зоне генератора. Реакция окисления углерода кислородом $C + O_2 \rightarrow CO_2$ мономолекулярная и из-

менение концентрации кислорода во времени следует уравнению:

$$-\frac{dc}{dt} = K_1 C_{O_2} - K_2 C_{CO_2} \dots \dots \dots /58/$$

Из рассмотрения константы равновесия реакции

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

определяющейся формулой

$$\lg K_p = \frac{21550}{T} - 0,300 \lg T + 1,42 \cdot 10^{-4} T - 2,43 \cdot 10^{-8} T^2 + 0,970 \dots (59)$$

можно заключить, что при температурах горение реакции может рассматриваться как изолированная.

Вычисление K_p по формуле /59/ при $T = 900^\circ C$ дает

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = 2,4 \cdot 10^{18}$$

Это значит, что лишь крайне малое количество кислорода, а именно

$$[O_2] = \frac{[CO_2]}{2,4 \cdot 10^{18}} = 4,16 \cdot 10^{-19} [CO_2]$$

может существовать при этой температуре в соприкосновении с углеродом.

В таком случае уравнение /58/ может быть написано в следующем виде:

$$-\frac{dCO_2}{dt} = K_1 C_{O_2} \dots \dots \dots /60/$$

Так как

$$C = \frac{P}{RT}$$

где p - парциальное давление кислорода к концу времени t , то уравнение /60/ перепишем

$$-\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt} = \frac{K_1 P}{RT}$$

или

$$-\frac{dP}{dt} = K_1 P$$

И, интегрируя, получим

$$K_1 t = -\ln p + C$$

при $t = 0$ парциальное давление кислорода было тогда

$$C = \ln p_0$$

Окончательно получим уравнение, связывающее константу скорости реакции и изменение содержания кислорода во времени в виде

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} \dots \dots \dots /61/$$

Данные относительно этой реакции не полны, хотя можно с достоверностью сказать, что реакция при температурах выше $1000^\circ C$ идет мгновенно. Опыты по определению скорости окисления углерода кислородом над очищенным древесным углем, при невысоких температурах производили Рид и Уилер [8].

Результаты этих опытов представлены в таблице II.

Время контакта t мин.	Парциальное давление в системе P мм. р. с.	Парциальное давление кислорода P _k мм. р. с.	K ₀ = $\frac{60}{t} \cdot k$	Примечание		
					I. t = 350°C	
360	406,4	P _k = 78,4	0,0000583	Конечный газ содержал 0,20% CO, что отвечает парциальному давлению 0,75 мм.		
720	402,7	P _k = 74,7	0,0000533			
1440	399,7	P _k = 71,7	0,0000517			
2880	394,0	P _k = 66,0	0,0000517			
3240	383,7	P _k = 55,7	0,0000583			
2. t = 400°C						
t мин.	P мм. р. с.	P _k мм. р. с.	K ₀ = $\frac{60}{t} \cdot k$	Примечание		
0	417,8	P _k = 87,7	0,000562	Конечный газ содержал 0,60% CO, что отвечает парциальному давлению в 2,2 мм. р. с.		
120	405,2	P _k = 75,7	0,000545			
240	395,2	P _k = 64,9	0,000550			
360	385,6	P _k = 55,6	0,000574			
480	376,0	P _k = 46,5	0,000570			
600	370,0	P _k = 39,9	0,000573			
720	364,0	P _k = 33,9				
3. t = 500°C						
t мин.	P мм. р. с.	CO %	O ₂ %	P _{CO} мм	P _{O₂} мм	K ₀
0	465,2	8,6	20,7	37,4	96,4	0,0230
30	435,0	9,1	4,3	38,6	18,7	0,0230
45	424,0	9,8	2,1	41,0	8,9	0,0244
60	418,3	9,0	0,8	36,7	3,3	
120	403,4					

Константа скорости реакции K₀ вычислена по формуле

$$K_0 = \frac{1}{t} \lg \frac{P_0}{P_t}$$

где время принято в минутах. Таким образом, для получения K₀, нужно вычисленный результат умножить на $\frac{2,3}{60}$, т.е.

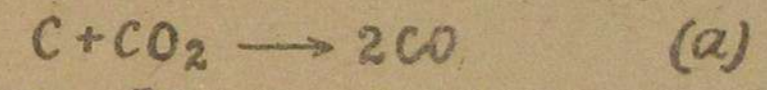
$$K_1 = K_0 \cdot \frac{2,3}{60}$$

Скорость реакции горения настолько незначительна, что в качестве фактора, ограничивающего процесс, выступает скорость диффузии. Роль последнего фактора особенно значительна при горении мелко раздробленного топлива. Исследование этих факторов только в последнее время начинает привлекать к себе серьезное внимание /работы Розина [9], Адамса и Смита [10], Шорина [11], Блинова [12] и др./.

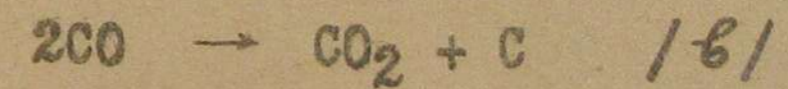
Вследствие высокой скорости реакции, высота зоны горения в генераторах не велика, не превышая 75-100 мм.

§ 14. Дифференциальное уравнение скорости восстановления углекислоты углеродом

Из рассмотрения равновесия воздушного газа можно видеть, что в интервалах температур 500-1000°C реакция



не идет до конца. Это значит, что при этих температурах реакция /а/ обратима, т.е. имеет место также и диссоциация CO в C и CO₂



Правда, скорость реакции /а/ значительно больше скорости реакции /б/. Например, опыты Риды и Уилера [8] показали, что при 850°C, реакция /а/ протекает в 166 раз быстрее, чем реакция /б/.

Из стехиометрических уравнений реакций следует, что реакция /а/ мономолекулярная, реакция /б/ бимолекулярная и, следовательно, скорость прямой реакции не зависит от давления, а скорость обратной пропорциональна первой степени давления.

Если обозначить через C_{CO₂} - концентрацию CO₂, а через C_{CO} - концентрацию CO, в смеси газов через время t, то уравнение скорости реакции в общем виде напишется

$$-\frac{dC_{CO_2}}{dt} = K_1 C_{CO_2} - K_2 C_{CO}^2 \quad \dots\dots/62/$$

где K₁ - константа скорости прямой реакции /а/, K₂ - константа скорости обратной реакции /б/.

Скорость образования CO выразится таким же уравнением

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = K_1 C_{CO_2} - K_2 C_{CO}^2 \quad \dots\dots/62a/$$

Обычно реакции /а/ и /б/ протекают в присутствии азота из воздуха, и только при чисто кислородном дутье в генераторной практике можем получить в зоне горения одно CO₂. Если смесь содержит

$$\begin{aligned} CO &= \alpha \text{ молей} \\ CO_2 &= \beta \text{ молей} \\ N_2 &= \gamma \text{ молей} \end{aligned}$$

и занимает об'ем V, то по формуле Клапейрона

$$\begin{aligned} P_{CO} V &= \alpha RT \\ P_{CO_2} V &= \beta RT \\ P_{N_2} V &= \gamma RT \end{aligned}$$

концентрации газов выразятся

$$C_{CO} = \frac{\alpha}{V} = \frac{P_{CO}}{RT}; \quad C_{CO_2} = \frac{\beta}{V} = \frac{P_{CO_2}}{RT}; \quad C_{N_2} = \frac{\gamma}{V} = \frac{P_{N_2}}{RT}$$

Вводя в уравнение /62а/ вместо концентрации их выражения через парциальные давления, найдем:

$$\frac{1}{RT} \frac{dP_{CO}}{dt} = K_1 \frac{P_{CO_2}}{RT} - K_2 \left(\frac{P_{CO}}{RT} \right)^2$$

или

$$\frac{dP_{CO}}{dt} = K_1 P_{CO_2} - \frac{K_2}{RT} P_{CO}^2 \quad \dots \dots /63/$$

По закону Дальтона

$$\begin{aligned} P_{CO} &= P \frac{V_{CO}}{V} = Px \\ P_{CO_2} &= P \frac{V_{CO_2}}{V} = Py \end{aligned}$$

где V_{CO} и V_{CO₂} - об'ем, занимаемый молями α и β при давлении p, а x и y содержание CO и CO₂ в смеси газов в долях единицы об'ема.

Уравнение /63/ можно переписать тогда в следующем виде:

$$P \frac{dx}{dt} = K_1 Py - \frac{K_2}{RT} P^2 x^2$$

или:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 y - K_2 \frac{P}{RT} x^2 \quad \dots \dots /64/$$

Из уравнения /64/ можно усмотреть, что при увеличении давления скорость образования CO уменьшается. Таким образом, повышение давления при образовании воздушного газа, как с термодинамической /см. равновесие воздушного газа/, так и с кинетической точки зрения, неблагоприятно.

Для интегрирования уравнения /64/ надлежит еще найти зависимость между x и y. Будем рассматривать 1 моль смеси газов. Тогда об'емное содержание элементов в смеси одновременно будет равно числу молей каждого элемента в смеси.

Предположим в одной моли исходной смеси содержалось "а" молей CO₂ или "а" долей CO₂ по об'ему. Пусть через время t разложилось β молей CO₂ и образовалось 2 β молей CO. Всего стало

$$1 - \beta + 2\beta = 1 + \beta$$

В одной моли образовавшейся смеси содержание CO₂ стало равным:

$$y = \frac{\alpha - \beta}{1 + \beta} \quad \dots \dots /а/$$

Содержание CO стало равным

$$x = \frac{2\beta}{1 + \beta} \quad \dots \dots /б/$$

Из формулы /б/ получим

$$\beta = \frac{x}{2 - x}$$

Подставляя β в формулу /а/, найдем

$$y = \alpha - \frac{\alpha + 1}{2} x \quad \dots \dots /с/$$

Подставляя выражение /с/ в уравнение /64/, окончательно найдем

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \left(\alpha - \frac{\alpha + 1}{2} x \right) - K_2 \frac{P}{RT} x^2 \quad \dots \dots /65/$$

В несколько иной форме вывод этого уравнения приведен в работе Клемента, Адамса и Хаскинса [13], исследовавших скорость реакции восстановления CO₂ углеродом каменноугольного кокса, антрацита и древесного угля.

Заменяя K₂ $\frac{P}{RT^2}$ через K'₂, можно написать окончательно

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \left(\alpha - \frac{\alpha + 1}{2} x \right) - K'_2 x^2 \quad \dots \dots /66/$$

§ 15. Определение константы скорости реакций воздушного газа.

Решение уравнения /66/ не представляет особых затруднений и приводится к интегралу вида

$$t = \int \frac{dx}{x^2 + 2x + c} + C$$

причем решение получится в виде

$$t = \frac{1}{\alpha - \beta} \ln \frac{x - \alpha}{x - \beta} + C$$

или, так как x = 0 при t = 0

$$C = -\frac{1}{\alpha - \beta} \ln \frac{\alpha}{\beta}$$

после чего окончательное решение получится в виде

$$t = \frac{1}{\alpha - \beta} \ln \frac{\beta(x - \alpha)}{\alpha(x - \beta)}$$

где α и β корни уравнения $x^2 + bx + c = 0$.
Величины α и β будут функциями K_1 и K_2 , /a/.

$$\alpha + \beta = -b$$
$$\alpha \cdot \beta = -c$$

где b и c - коэффициенты уравнения /a/.
Приводя уравнение /66/ к виду /a/, получим, что

$$b = \frac{K_1}{K_2} \frac{\alpha + 1}{2}$$
$$c = -\frac{K_1}{K_2} a$$

откуда могут быть найдены α и β .
Решение в форме уравнения /67/ неудобно для нахождения значений K_1 и K_2 по данным опыта. Оно может быть удобно для нахождения состава газа при данных K_1 и K_2 .
Решение уравнения /66/ возможно получить также путем предварительного преобразования и перехода к некоторой новой переменной.

Воспользуемся общим линейным преобразованием в форме

$$u = \frac{x}{b-x} \quad \dots\dots\dots /б/$$

и подчиним выбор коэффициента "б" условно, чтобы в уравнении после преобразования исчезли члены, содержащие переменную в первой степени.

Обозначая в уравнении

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 \frac{\alpha + 1}{2} x - k_2' x$$

величину $\frac{\alpha + 1}{2}$ через m , напомним

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_1 m x - k_2' x^2 \quad \dots\dots\dots /с/$$

Из уравнения /б/ имеем

$$x = \frac{ub}{u+1} \quad \dots\dots\dots /д/$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{b}{(u+1)^2} \frac{du}{dt} \quad \dots\dots\dots /е/$$

Вставляя значения x и $\frac{dx}{dt}$ в уравнение /с/, найдем

$$\frac{du}{dt} = (u+1)^2 k_1 \frac{a}{b} - k_1 m u (u+1) - k_2' u^2 b \quad \dots\dots\dots /ф/$$

Чтобы в последнем уравнении исчез член, содержащий переменную в первой степени, имеем условие

$$\frac{2K_1 a}{b} - k_1 m = 0$$

Откуда b должно быть равно

$$b = \frac{2a}{m}$$

и формула преобразования /б/ напишется

$$u = \frac{mx}{2a - mx} = \frac{\frac{\alpha + 1}{2} x}{2a - \frac{\alpha + 1}{2} x} \quad \dots\dots\dots /г/$$

Таким путем получается подстановка /г/, предложенная Хаскинсом [13], для решения дифференциального уравнения скорости образования воздушного газа, дающее решение в более удобной форме.

Т.о. вводим новую переменную Z по равенству /г/

$$Z = \frac{\frac{\alpha + 1}{2} x}{2a - \frac{\alpha + 1}{2} x} \quad \dots\dots\dots /гс/$$

$$x = \frac{2aZ}{(\frac{\alpha + 1}{2})(1 + Z)} \quad \dots\dots\dots /и/$$

Обозначим

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha + 1}{2}\right) K_1 \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\alpha + 1}\right)^2 \frac{4aK_2'}{K_1}} \quad \dots\dots\dots /л/$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2}{\alpha + 1}\right)^2 \frac{4aK_2'}{K_1}}} \quad \dots\dots\dots /м/$$

причем из /л/ и /м/ определится

$$K_1 = \frac{2\alpha\gamma}{\frac{\alpha + 1}{2}} \quad \dots\dots\dots /н/$$

$$K_2' = \frac{1}{a} \left(\frac{\alpha + 1}{2}\right) \frac{\alpha(1 - \gamma^2)}{2\gamma} \quad \dots\dots\dots /п/$$

при этом дифференциальное уравнение /66/ переписывается в виде

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\alpha}{\gamma} (\gamma^2 - Z^2) \quad \dots\dots\dots /68/$$

причем $Z = 0$, когда $t = 0$.

После интегрирования уравнения /68/ получим уравнение:

$$t = \frac{1}{2\alpha} \ln \frac{\gamma + Z}{\gamma - Z} \quad \dots\dots\dots /69/$$

имеющее вид вполне аналогичный уравнению /67/, но более удобный для вычислений.

Разрешая это уравнение относительно Z , получим

$$Z = \gamma \frac{e^{\alpha t} - e^{-\alpha t}}{e^{\alpha t} + e^{-\alpha t}} = \gamma \tanh \alpha t \quad \dots\dots\dots /70/$$

После подстановки значения Z в формулу /70/, получим

$$x = \frac{2a\gamma \tanh \alpha t}{\left(\frac{\alpha + 1}{2}\right)(1 + \gamma \tanh \alpha t)} \quad \dots\dots\dots /71/$$

где $t \operatorname{th} t$ - гиперболический тангенс функции αt . Это и есть решение Хаскинса, дающее содержание CO в газе в долях единицы объема по истечении времени t в зависимости от начального содержания CO_2 / величина "а" / и констант скоростей химических реакций / входящих в постоянные α и δ /.

Полезно заметить, что при $\alpha = 1$ получим

$$\frac{dx}{dt} = K_1(1-x) - K_2'x^2 \dots\dots\dots /72/$$

$$x = \frac{2\delta t \operatorname{th} \delta t}{1 + \delta t \operatorname{th} \delta t} \dots\dots\dots /73/$$

$$Z = \frac{x}{2-x} \dots\dots\dots /74/$$

$$\alpha = \frac{K_1}{2} \sqrt{1 + \frac{4K_2'}{K_1}} \dots\dots\dots /75/$$

$$\delta = \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \frac{4K_2'}{K_1}}} \dots\dots\dots /76/$$

$$K_1 = 2\alpha\delta \dots\dots\dots /77/$$

$$K_2' = \frac{\alpha(1-\delta^2)}{2\delta} \dots\dots\dots /78/$$

Эти формулы пригодны для случая восстановления чистого CO_2 углеродом топлива, или в случаях процессов на чисто-кислородном дутье. Полученные уравнения /72-78/ позволят определить K_1 и K_2' из данных опыта.

Предположим для двух опытов имеем данные о времени контакта t_1 и t_2 и содержание CO в газе x и x_2 , причем $t_2 > t_1$. Начальное содержание CO_2 в газе при $t = 0$ известно и равно Z . Тогда с помощью формулы /72/ можно вычислить Z_1 и Z_2 .

Из уравнения /69/ получим

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{\delta + Z_1}{\delta - Z_1} &= 2\alpha t_1 \\ \ln \frac{\delta + Z_2}{\delta - Z_2} &= 2\alpha t_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots /79/$$

Исключая из последних уравнений α , получим

$$\ln \frac{\delta + Z_2}{\delta - Z_2} = \frac{t_2}{t_1} \ln \frac{\delta + Z_1}{\delta - Z_1} \dots\dots\dots /80/$$

Из этого уравнения путем последовательных подстановок может быть определена δ . Для нахождения пределов положительных корней уравнения /80/, напишем уравнение в виде

$$F(\delta) = t_1 \ln \frac{\delta + Z_2}{\delta - Z_2} - t_2 \ln \frac{\delta + Z_1}{\delta - Z_1} = 0$$

Взяв производную $F'(\delta)$, найдем

$$F'(\delta) = -2 \left(\frac{t_1 Z_2}{\delta^2 - Z_2^2} - \frac{t_2 Z_1}{\delta^2 - Z_1^2} \right) = 0 \dots\dots\dots /81/$$

Если $F(\delta)$ имеет положительный корень, то и $F'(\delta)$ при этом значении корня должна быть положительна. Верхний предел положительных корней будет очевидно тогда, когда

$$t_2 Z_1 - t_1 Z_2 > 0 \quad \text{или} \quad \frac{Z_2}{Z_1} < \frac{t_2}{t_1} \dots\dots /82/$$

причем δ должна быть больше Z

$$\delta = Z_2$$

т.е. Z_2 есть верхний предел положительных корней. Неравенство /82/ является критерием как правильности применения исходного уравнения /66/ к данной реакции, так и пригодности данных опыта для вычисления. Вставляя в уравнение /81/ величину $\frac{1}{\delta}$, получим наименьший предел положительных корней, который определится как

$$\delta_{\min} = \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 (t_2 Z_2 - t_1 Z_1)}{(t_2 Z_1 - t_1 Z_2)}}$$

Таким образом для δ следует выбирать значения, лежащие в пределах

$$Z_2 < \delta < \sqrt{Z_1 Z_2 \frac{t_2 t_2 - t_1 Z_1}{t_2 Z_1 - t_1 Z_2}} \dots\dots\dots /83/$$

после нахождения δ , может быть определена и α по одному из уравнений /79/, после чего по уравнениям /72/ и /73/ находятся величины K_1 и K_2' .

§ 16. Опыты Клемента, Адамса и Хаскинса по определению константы скоростей образования воздушного газа

из кокса, антрацита и древесного угля.

В виду значительного интереса приводим краткое описание метода исследования скорости образования воздушного газа, примененного указанными выше исследователями /13/ по подлинной работе в переводе.

В качестве прибора для исследования применялась фарфоровая трубка в 50 см. длиной и с внутренним диаметром в 1,5 см. Эта трубка, снаружи глазированная, заполнялась древесным углем, коксом или каменным углем и нагревалась в электрической печи. Печь, специально предназначенная для этих исследований, работала непрерывно в течение шести месяцев при температуре 800° до 1200°C и даже до 1300°C. При помощи этой печи было возможно иметь постоянную температуру до 1300°C с колебаниями не более 1-2°C. Обмотка печи состояла из никелевой проволоки № 13. Эта проволока была намотана по винтовой линии /8 витков на 1" / на фарфоровую трубку в 35 см. дли-

ной с внутренним диаметром в 38 мм. К концам трубки число витков на один дюйм постоянно увеличивалось для того, чтобы компенсировать по возможности охлаждение.

Для предохранения проволоки от окисления, вся обмотка была покрыта тонким слоем замазки из магнезита, материала очень огнестойкого. Трубка эта помещалась внутри нескольких концентрично установленных terraкотовых цилиндров, промежутки между которыми были заполнены слегка обожженным магнезитом. Стоимость пондобившихся для конструирования этой печи материалов и затрата труда были очень невелики.

Температура в 1000°C получалась при токе 600 ватт. Температура внутри фарфоровой трубки измерялась при помощи платино-платинородиевой термопары и милли вольтметра *Simens Halske*.

Так как электродвижущая сила термопары при измерении высоких температур немного изменялась, термопару время от времени приходилось градуировать. Градуировка производилась по температурам плавления цинка, серебра и меди. Что касается ошибок при отсчете показаний гальванометра, то они не превосходили 5° до 1000° и 10-15° между 1100° и 1300°.

Уголь, заполнявший трубку, всегда применялся в виде кусочков около 5 мм. величиной. Этот уголь занимал лишь центральную часть трубки, остальное же заполнялось осколками фарфора. Этот фарфор служил для предварительного нагревания газа с одной стороны, и для ускорения движения газообразных продуктов реакции с другой. Через фарфоровую трубку проходила струя углекислого газа. При первых определениях CO₂ получалась из мрамора и соляной кислоты, при дальнейших же определениях углекислый газ получался непосредственно из бомбы с жидкой CO₂.

Скорость движения газов сквозь слой угля вычислялась на основании размеров трубки, веса и плотности угля, температуры и объема газа, прошедшего в минуту сквозь трубку.

Анализ производился по методу *Nettel'a*, причем поглощались и CO и CO₂. Остаток, непоглощаемый аммиачным раствором хлористой меди, редко превышал 2%.

Полученные значения констант скорости приведены в таблице 12.

Значение K_2' вычисляется по формуле

$$K_2' = \frac{10333}{848 T} K_2$$

Из рассмотрения таблицы можно заключить, что скорость обратной реакции при температурах ниже 800°C и $p = 1$ Ат для древесного угля больше, чем для прямой.

При температуре около 1100°C скорость прямой реакции у древесного угля примерно в 33 раза больше, чем обратной. У кокса при температуре 900° и $p = 1$ ата, скорость прямой реакции больше, чем обратной примерно в 6 раз, и при температуре 1300°C в 270 раз. Соответственно для антрацита при 1100°C, скорость прямой реакции больше обратной почти в 10 раз и при температуре 1300°C больше в 385 раз. Отсюда можно сделать заключение, что при

высоких температурах выше 1000°C можно скоростью обратной реакции пренебречь.

Таблица 12

Значение констант скоростей реакций воздушного газа по опытам Клемента и Адамса, для кокса, антрацита и древесного угля.

Т-ра °C	Древесный уголь			К о к с		Антрацит	
	K_1	K_2	K_2'	K_1	K_2	K_1	K_2
800	0,01968	3,031	0,03373	-	-	-	-
850	0,07174	3,238	0,03443	-	-	-	-
900	0,1540	2,599	0,02646	0,00231	0,03686	-	-
925	0,2175	2,298	0,02291	-	-	-	-
1000	0,6404	4,708	0,04416	0,02323	0,3591	-	-
1100	1,4950	5,275	0,04588	0,1325	0,5296	0,119	1,410
1200	-	-	-	0,4095	0,6718	0,2374	0,1767
1300	-	-	-	1,4830	0,7313	0,5791	0,2016

Значения K_1 , показанные в табл. 12, изменяются с температурой по следующим уравнениям:

для древесного угля

$$\ln K_1 = - \frac{50910}{T} - 0,0203T + 65,376 \dots \dots \dots /84/$$

для кокса

$$\ln K_1 = - \frac{47220}{T} - 0,009699T + 45,597 \dots \dots \dots /85/$$

для антрацита

$$\ln K_1 = - \frac{31972}{T} + 0,02272T - 56,607 \dots \dots \dots /86/$$

§ 17. Константы скоростей образования воздушного газа из торфа и сланца.

В связи с развитием газификации местных видов топлив торфа, сланцев и др., значительный интерес приобретает исследование скоростей реакции восстановления CO2 торфяным и сланцевым полукоксом. По исследованию скоростей реакций восстановления CO2 торфяным коксом первые исследования были произведены Гавриловым и Эдельштейном в Инсторфе и опубликованы в 1932 г. /14/. В своем исследовании авторы ограничились только определением состава полученного газа, не подвергая данные опытов обработке. Обработка этих данных, предпринятая мной, привела к столь противоречивым значениям констант скоростей, что приходится признать эти опыты лишеными практического значения.

В последующем реакционная способность торфяного кокса была исследована в 1933 г. проф. Б.К. Климовым и проф. В.А. Ланиным /15/.

Константа K1 при температурах, начиная с 1000°С получает по данным довольно значительные колебания. В таблице 13 приведено сопоставление рассчитанных констант по данным опытов Климона и Ланина 1), с данными Клемента для древесного угля.

Таблица 13

Сопоставление констант скорости реакции C+CO2 -> 2CO для торфяного кокса и древесного угля, для размеров частиц 5 мм.

Table with 3 columns: t °C, для торфяного кокса по Климову и Ланину, для древесного угля по Клементу и Адамсу. Rows for 800, 900, 1000, 1100 °C.

Исследования скорости восстановления CO2 углеродом сланцевого кокса были произведены в 1934 г. инж. А.Г. Рембашевским и А.Д. Кокуриным /16/.

Обработка результатов дает сильную зависимость константы от скорости тока, что требует дополнительной опытной проверки.

§ 18. Упрощенное уравнение для скорости образования воздушного газа.

При высоких температурах, начиная с 1000°С для антрацита и кокса /а для торфа с 650-700°С/, скорость

1) Этот большой труд по вычислению констант из данных опытов исполнен инж. М.А. Рублевой.

обратной реакции 2CO -> CO2 + C, как видно из предыдущего, мала, поэтому в уравнении /66/ § 14 можно отбросить последний член, причем уравнение напишется

dx/dt = K1(a - (a+1)x) /87/

После разделения переменных и интегрирования, получим

K1 t = (1/(1+a)) ln(1/(a - (1+a)x)) + C

при t = 0, X = 0

Тогда C = -1/(1+a) ln 1/a

Окончательно получим

K1 = 1/t * 1/(1+a) ln(a/(a - (1+a)x)) /88/

Для частного случая, когда a = 1

K1 = 1/t ln 1/(1-x) /89/

Уравнения /88/ и /89/ могут быть применены при температурах выше 1000° для приближенного определения констант скоростей реакции, и обратно, а также для вычисления состава газа по заданной константе скорости реакции и времени контакта.

В случае образования воздушного газа происходит увеличение объема газа, и поэтому определять время контакта по входящему объему газа неточно.

Так как увеличение объема газа происходит весьма сильно уже при первых мгновениях реакции, то более правильно считать время контакта по выходящему объему, причем

t = L / Vсек /90/

где L - реакционный объем

Vсек - секундный расход газа

Vсек = V0 * T / 273 * 2 / (2-x) /91/

При допущении, что температура в зоне восстановления не меняется по высоте генератора, или в предположении, что средней температуре в зоне восстановления соответствует среднее из значений констант скорости реакции при этих температурах, можно применить формулы /88/ и /89/ к расчету генераторного процесса получения воздушного газа, что покажем в следующем примере.

§ 19. Применение упрощенного уравнения скорости образования воздушного газа к простейшему случаю.

Для иллюстрации применения уравнений /88/ и /89/ к генераторному процессу, рассмотрим восстановление продуктов сгорания, полученных в зоне горения, в зоне восстановления генератора в случае газификации древесного угля, с размерами кусков 5 мм., посредством воздуха.

На 1 моль С сжигаемого в зоне горения, подводится 1 моль O₂ и 3,76 молей N₂. Образуется 1 моль CO₂ и 3,76 молей N₂.

В этом случае:

$$a = \frac{1}{4,76} = 0,21$$

С л у ч а й 1.

Определим состав газа при $t = 1100^{\circ}\text{C}$ или 1373°K и времени константа $t = 2$ сек.

Константа скорости реакции в этом случае по ур-нию /84/ $K = 1,53$

Подставляя эти данные в формулу /88/, найдем

$$1,53 \cdot 2 = \frac{2,3}{1,21} \lg \frac{0,21}{0,21 - \frac{1,21}{2} x}$$

и л и $\lg \frac{1}{1-2,89x} = 0,805$

и л и $\frac{1}{1-2,89x} = 6,38$

$$x = \frac{6,38-1}{2,89 \cdot 6,38} = 0,29$$

Найдем

$$\beta = \frac{0,29}{2-0,29} = 0,17$$

после чего найдем содержание CO₂ в смеси после реакции

$$CO_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 + \beta} = \frac{0,21 - 0,17}{1,17} \approx 0,034$$

Состав газа будет

$$\begin{aligned} CO &= 29,0\% \\ CO_2 &= 3,4\% \\ N_2 &= 67,6\% \\ &----- \\ &100,0\% \end{aligned}$$

Процент восстановленной углекислоты будет

$$\frac{0,17}{0,21} \cdot 100 = 81\%$$

Т.о. при температуре 1100°C , размере кусков 5 мм. и высоко реакционном древесном угле, время контакта для получения достаточной степени восстановления должно быть не менее 2 сек.

С л у ч а й 2.

Рассмотрим тот же пример при $t = 1400^{\circ}\text{C}$ или 1673°K . Константа скорости реакции вычисляется по уравнению /88/

$$2,3 \lg K = - \frac{50910}{1673} - 0,0203 \cdot 1673 + 65,376 = 0,97$$

Откуда $K \approx 2,63$

Расчитывая аналогично предыдущему случаю, имеем:

при $t = 2$ сек. $2,63 \cdot 2 = 3,8 \lg \frac{1}{1-2,89x}$

$$\frac{1}{1-2,89x} = 24$$

$$x = \frac{23}{24 \cdot 2,89} = 0,331$$

$$\beta = \frac{0,331}{2-0,331} = 0,198/94,5\%$$

$$CO_2 = \frac{0,210 - 0,198}{1,210} = 0,01$$

при $t = 1$ сек.

$$\lg \frac{1}{1-2,89x} = 0,69$$

$$\frac{1}{1-2,89x} = 4,9$$

$$x = \frac{3,9}{4,9 \cdot 2,89} = 0,285$$

Состав газа

$$CO = 33,1\%$$

$$CO_2 = 1,0\%$$

$$N_2 = 65,9\%$$

$$-----$$

$$100,0\%$$

Состав газа

$$CO = 28,5\%$$

$$CO_2 = 3,8\%$$

$$N_2 = 67,7\%$$

$$-----$$

$$100,0\%$$

$$\beta = \frac{0,285}{2,0-0,285} = 0,166/79\%$$

$$CO_2 = \frac{0,21-0,166}{1,166} = 0,038$$

при $t = 0,5$ сек.

$$lg \frac{1}{1-2,89x} = 0,345$$

$$\frac{1}{1-2,89x} = 2,21$$

$$x = \frac{1,21}{2,21 \cdot 2,89} = 0,19$$

$$\beta = \frac{0,19}{2,0-0,19} = 0,105 /50\%$$

$$CO_2 = \frac{0,210-0,105}{1,105} = 0,095$$

при $t = 0,1$ сек.

$$lg \frac{1}{1-2,89x} = 0,069$$

$$\frac{1}{1-2,89x} = 1,17$$

$$x = \frac{0,17}{1,17-2,89} = 0,05$$

$$\beta = \frac{0,05}{2,0-0,05} = 0,0255 /12\%$$

$$CO_2 = \frac{0,210-0,0255}{1,0255} = 0,18$$

Состав газа

CO = 19,0%
CO₂ = 9,5%
N₂ = 71,5%
100,0%

Состав газа

CO = 5,0%
CO = 18,0%
N₂ = 77,0%
100,0%

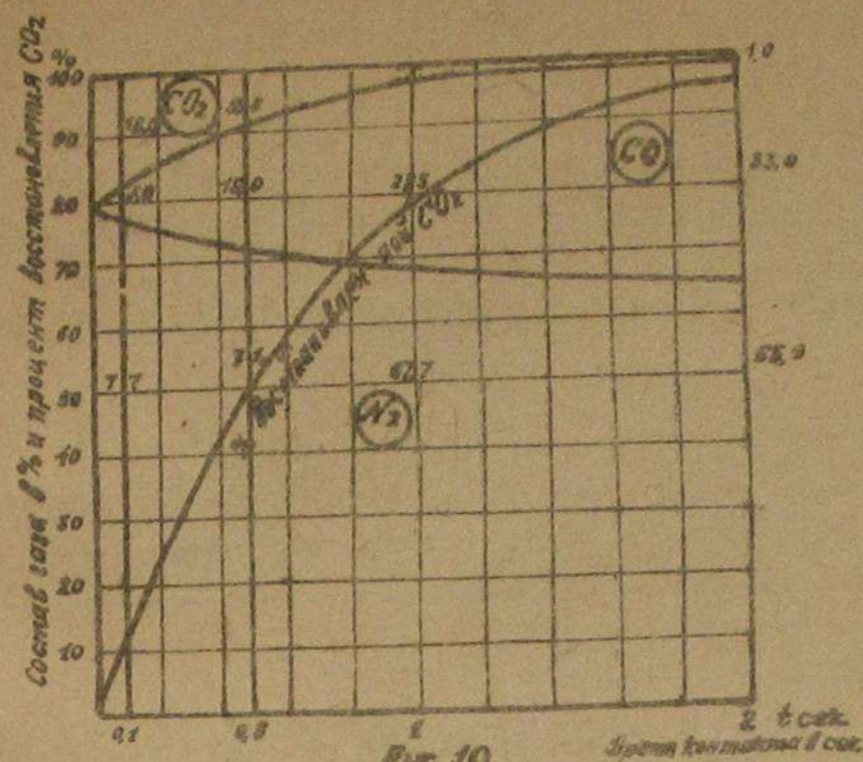


Рис. 10. Восстановление CO₂ при заданном давлении и температуре восстановления при 1400°C для древесного угля и реакторной высоты 5 мм.

Результаты подсчетов представлены графически на рис. 10.

Из рассмотрения рис. 10 можно заключить, что % восстановленной CO₂ быстро возрастает с увеличением времени контакта, однако, начиная с некоторого момента, последующее увеличение времени контакта не вносит заметных улучшений в состав газа. Увеличение времени контакта может быть достигнуто лишь путем увеличения высоты генератора и связано с его удорожанием. Очевидно, есть экономический предел, при котором дальнейшее улучшение качества газа уже невыгодно. Этот экономический предел современной газогенераторной техникой еще не определен.

Этот экономический предел современной газогенераторной техникой еще не определен.

20. Сопоставление скорости образования воздушного газа при различных топливах.

Разница в скорости восстановления CO₂ различными видами углерода иллюстрируется рис. 11, на котором представлен процент CO, образовавшийся из CO₂ при соприкосновении CO₂ с различными видами кокса при времени контакта, равному 1 сек., в интервале температур 800-1300°C, подсчитанный по данным о константах скоростей реакции Клемента и Адамса. Пунктиром нанесена аналогичная кривая для торфа, которая нуждается в некотором уточнении при получении более точных констант скоростей реакции.

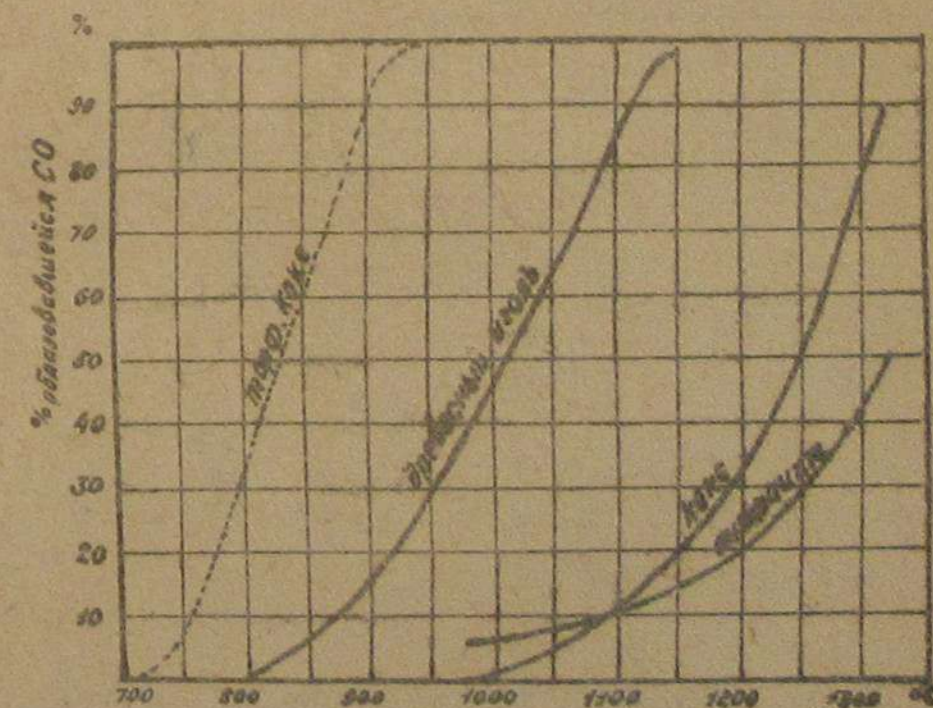


Рис. 11. Процент CO, образовавшийся из CO₂ от соприкосновения CO₂ с различными видами углерода в течение 1 сек. при температурах от 800 до 1300°C (размер частиц 5 мм.)

Кривые показывают высокий выход CO, получаемый из древесного угля при температурах, при которых кокс и антрацит обладают сравнительно низкой восстановительной способностью.

Еще в большей степени свойство высокой реакционной способности относится к торфу, при котором процесс газификации может идти при весьма низких температурах в

$$[H_2] = \frac{zP}{RT} \dots\dots\dots /e/$$

$$[W] = \frac{WP}{RT} \dots\dots\dots /m/$$

Вставляя выражения концентраций в уравнения /e/ и /f/, найдем:

$$\frac{P}{RT} \frac{dx}{dt} = \frac{P}{RT} K_3 W - \left(\frac{P}{RT}\right)^2 K_4 x z + \frac{P}{RT} K_1 y - \left(\frac{P}{RT}\right)^2 K_2 x$$

и соответственно

$$\frac{P}{RT} \frac{dy}{dt} = \frac{P}{RT} K_5 W - \left(\frac{P}{RT}\right)^{3/2} K_6 y^{1/2} z + \left(\frac{P}{RT}\right)^2 K_2 x^2 - \frac{P}{RT} K_1 y$$

Сокращая на величину $\frac{P}{RT}$, получим

$$\frac{dx}{dt} = K_3 W + K_1 y - K_2 x^2 - \frac{P}{RT} K_4 x z \dots\dots /99/$$

$$\frac{dy}{dt} = K_5 W - K_1 y + \frac{P}{RT} K_2 x^2 - \left(\frac{P}{RT}\right)^{1/2} K_6 y^{1/2} z \dots\dots /100/$$

Обозначая в уравнениях /99/ и /100/

$$K'_2 = \frac{P}{RT} K_2 \dots\dots\dots /p/$$

$$K'_4 = \frac{P}{RT} K_4 \dots\dots\dots /q/$$

$$K'_6 = \left(\frac{P}{RT}\right)^{1/2} K_6 \dots\dots\dots /z/$$

перепишем уравнения в виде

$$\frac{dx}{dt} = K_3 W + K_1 y - K'_2 x^2 - K'_4 x z \dots\dots\dots /99a/$$

$$\frac{dy}{dt} = K_5 W - K_1 y + K'_2 x^2 - K'_6 y^{1/2} z \dots\dots\dots /100a/$$

Заменяя W и Z через их выражения в функции от X и Y по уравнениям /97/ и /98/, получим окончательно

$$Z = X + 2Y; \quad W = 1 - 2X - 3Y$$

$$\frac{dx}{dt} = K_3 - 2K_3 X + (K_1 - 3K_3)Y - 2K'_4 XY - (K'_2 + K'_4)X^2 \dots\dots /101/$$

$$\frac{dy}{dt} = K_5 - 2K_5 X - (K_1 + 3K_5)Y - K'_6 XY^{1/2} - 2K'_6 Y^{3/2} + K'_2 X^2 \dots\dots /102/$$

Вводя буквенные обозначения для коэффициентов, уравнения /101/ и /102/ в общем виде напишутся:

$$\frac{dx}{dt} = a - bx + cy - dx^2 - fx^2 \dots\dots\dots A$$

$$\frac{dy}{dt} = e - mx - ny - pxy^{1/2} - qy^{3/2} + rx^2 \dots\dots\dots A$$

Т.о. определение X и Y в зависимости от t, приводит к решению системы совокупных не линейных дифференциальных уравнений /A/.

Подстановкой $Z = \sqrt{y}$ систему A можно привести к виду:

$$\frac{dx}{dt} = a - bx + cz^2 - dxz^2 - fx^2 \dots\dots\dots B$$

$$\frac{dz}{dt} = e' - m'x - n'z - p'xz - q'z^2 + r'x^2 \dots\dots\dots B$$

где коэффициенты e', m', n', ... равны коэффициентам e, m, n, деленным на 2.

Способ решения системы B совокупных не линейных дифференциальных уравнений в настоящее время не известен.

§ 22. Приближенные дифференциальные уравнения скорости образования водяного газа.

Рассматривая изменения с температурой констант равновесия реакций



представленных на рис. 12, можно убедиться, что константы скоростей прямых и обратных реакций в интервале температур 500-700°C, почти равны друг другу, а при более высоких температурах, константы скоростей прямых реакций значительно превосходят константы скоростей обратных.

То же справедливо и в отношении реакции $C + CO_2 = 2CO$

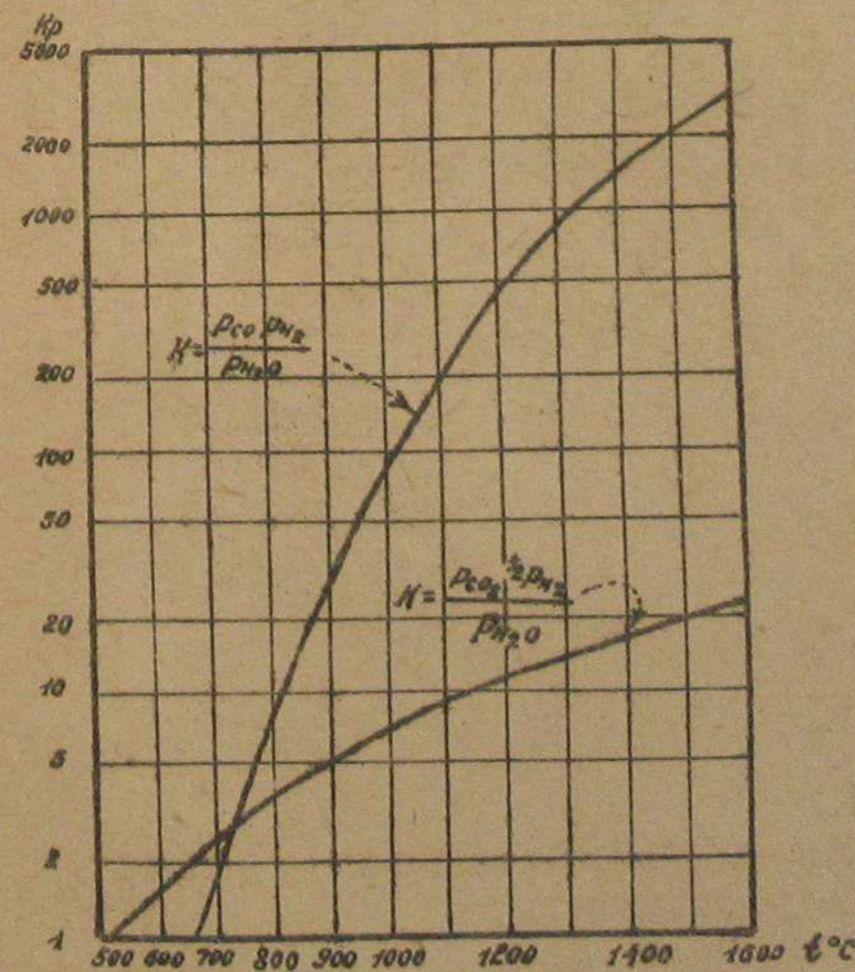


рис. 12.

Изменение константы равновесия с температурой для реакции $C + H_2O = CO + H_2$ и $\frac{1}{2}C + H_2O = \frac{1}{2}CO_2 + H_2$.

Тогда величины

$$K_2' = \frac{P}{RT} K_2 = \frac{10333}{848T} K_2 \approx \frac{12}{T} K_2$$

$$K_4' = \frac{P}{RT} K_4; \quad K_6' = \left(\frac{P}{RT}\right)^{1/2} K_6$$

примут значения меньше 0,01-0,015 при температурах, отвечающих концу процесса в генераторах водяного газа, т.е. ~ 700°C. При более высоких температурах значение этих величин станет исчезающе малым. Поэтому для технического приложения возможно упростить уравнения /101/ и /102/, отбрасывая члены со скоростями обратных реакций. Тогда возможно написать:

$$\frac{dx}{dt} = K_3 - 2K_3x + (K_1 - 3K_3)y \quad \dots\dots\dots /103/$$

$$\frac{dy}{dt} = K_5 - 2K_5x - (K_1 + 3K_5)y \quad \dots\dots\dots /104/$$

Составляя $\frac{d^2x}{dt^2} = 2K_3 \frac{dx}{dt} + (K_1 - 3K_3) \frac{dy}{dt} = -2K_3 \frac{dx}{dt} + (K_1 - 3K_3)[K_5 - 2K_5x - (K_1 + 3K_5)y] \dots\dots\dots /a/$

и подставляя в /a/ из уравнения /103/

$$y = \frac{\frac{dx}{dt} - K_3 + 2K_3x}{K_1 - 3K_3}$$

получим уравнение

$$\frac{d^2x}{dt^2} + (K_1 + 2K_3 + 3K_5) \frac{dx}{dt} + 2K_1(K_3 + K_5)x - K_1(K_3 + K_5) = 0 \quad /в/$$

для краткости обозначим

$$p = K_1 + 2K_3 + 3K_5; \quad q = K_1(K_3 + K_5)$$

Уравнение /в/ напишется в виде

$$\frac{d^2x}{dt^2} + p \frac{dx}{dt} + 2qx - q = 0 \quad \dots\dots /с/$$

подстановкой

$$x = z + \frac{1}{2}$$

уравнение приведет к виду

$$\frac{d^2z}{dt^2} + p \frac{dz}{dt} + 2qz = 0 \quad \dots\dots /d/$$

представляющему линейное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами, общее решение которого есть

$$z = C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{\beta t} \quad \dots\dots /e/$$

или

$$x = C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{\beta t} + \frac{1}{2} \quad \dots\dots /f/$$

причем

$$\alpha + \beta = -p; \quad \alpha \beta = 2q$$

и окончательно

$$x = C_1 e^{(-\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - 2q})t} + C_2 e^{(-\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - 2q})t} + \frac{1}{2} \quad \dots\dots (g)$$

$$\text{где } p = K_1 + 2K_3 + 3K_5$$

$$q = K_1(K_3 + K_5)$$

Очевидно, что

$$\frac{p^2}{4} > 2q$$

Решение для y получим, составив

$$y = \frac{\frac{dx}{dt} - K_3 + 2K_3x}{K_1 - 3K_3}$$

или

$$y = \frac{C_1 \alpha e^{\alpha t} + C_2 \beta e^{\beta t} - K_3 + 2K_3 C_1 e^{\alpha t} + 2K_3 C_2 e^{\beta t} + K_3}{K_1 - 3K_3} =$$

$$= \frac{\alpha + 2K_3}{K_1 - 3K_3} C_1 e^{\alpha t} + \frac{\beta + 2K_3}{K_1 - 3K_3} C_2 e^{\beta t} \quad \dots\dots /h/$$

Постоянные интегрирования определяются из условия, что при t = 0, x = 0 и y = 0. Из уравнений /f/ и /h/ получим

$$C_1 + C_2 + \frac{1}{2} = 0 \quad \dots\dots /к/$$

$$C_1(\alpha + 2K_3) + C_2(\beta + 2K_3) = 0 \quad \dots\dots /е/$$

Из уравнений /к/ и /е/ постоянные C₁ и C₂ определяются выражениями

$$C_1 = \frac{\beta + 2K_3}{2(\alpha - \beta)} \quad \dots\dots /м/$$

$$C_2 = -\frac{\alpha + 2K_3}{2(\alpha - \beta)} \quad \dots\dots /н/$$

Решения для x и y получатся в виде

$$x = \frac{\beta + 2K_3}{2(\alpha - \beta)} e^{\alpha t} - \frac{\alpha + 2K_3}{2(\alpha - \beta)} e^{\beta t} + \frac{1}{2} \quad \dots\dots /105/$$

$$y = \frac{(\alpha + 2K_3)(\beta + 2K_3)}{2(K_1 - 3K_3)(\alpha - \beta)} (e^{\alpha t} - e^{\beta t}) \quad \dots /106/$$

где

$$\alpha = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - 2q}$$

$$\beta = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - 2q}$$

Величины α и β меньше нуля. Легко видеть, что при $t = 0$ уравнения /105/ и /106/ дают $x = 0$ и $y = 0$ при $t = \infty$, $y = 0$; $x = \frac{1}{2}$, что соответствует идеальному составу водяного газа $CO = 50\%$ и $H_2 = 50\%$.

Если известны значения K_1, K_3 и K_5 , то решение уравнений /105/ и /106/ не представляет особого труда, т.к. они могут быть приведены к относительно простому виду, а именно, положим

$$\alpha = -a + b$$

$$\beta = -a - b$$

тогда

$$x = \frac{-a - b + 2K_3}{4b} e^{-at} e^{bt} - \frac{-a + b + 2K_3}{4b} e^{-at} e^{-bt} + \frac{1}{2}$$

или

$$x = \frac{1}{2} - \frac{e^{-at}}{4b} [a(e^{+bt} - e^{-bt}) + b(e^{+bt} + e^{-bt}) - 2K_3(e^{+bt} - e^{-bt})]$$

Это выражение в свою очередь представляет собой

$$x = \frac{1}{2} - \frac{e^{-at}}{2b} [(a - 2K_3) \operatorname{sh} et + e \operatorname{ch} et] \quad \dots /107/$$

где sh и ch - гиперболический синус и косинус

$$a = \frac{K_1 + 2K_3 + 3K_5}{2}$$

$$b = \sqrt{a^2 - 2K_1(K_3 + K_5)}$$

Для y находим последовательно

$$y = \frac{(-a + b + 2K_3)(-a - b + 2K_3)}{4(K_1 - 3K_3)b} (e^{-at} e^{bt} - e^{-at} e^{-bt}) =$$

$$= \frac{a^2 - b^2 - 4ab + 4K_3^2}{2b(K_1 - 3K_3)} e^{-at} \operatorname{sh} et \quad \dots /108/$$

Подставив в выражение /108/ значения a и b , получим еще

$$y = \frac{K_5 e^{-at}}{b} \operatorname{sh} et \quad \dots /108a/$$

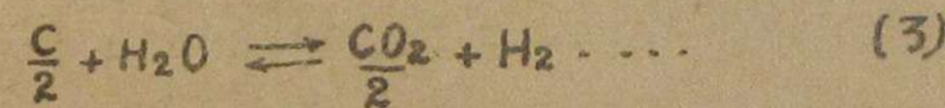
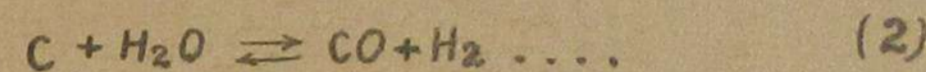
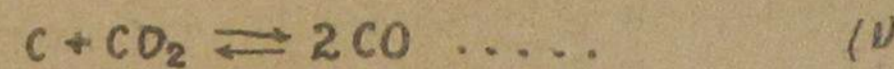
Остальные компоненты газа найдутся по формулам

$$z = x + 2y$$

$$w = 1 - 2x - 3y$$

§ 23. Уравнение для вычисления констант скоростей образования водяного газа.

Рассматривая образование водяного газа по трем реакциям



при температурах газификации, когда скорости обратных реакций ничтожно малы, скорость образования водяного газа, как показано в § 22, можно выразить следующей системой ур-ний

$$\frac{dx}{dt} = K_3 w + K_1 y \quad \dots \quad /a/$$

$$\frac{dy}{dt} = K_5 w - K_1 y \quad \dots \quad /б/$$

где y и w - объемные доли CO_2 и H_2O в образовавшемся через время t газе,

K_1 - константы скорости прямой реакции восстановления CO_2

K_3 и K_5 - константы скоростей прямых реакций восстановления H_2O по реакциям 2 и 3.

Покажем, что все три константы могут быть вычислены из опыта восстановления паров воды, раскаленные углеводом топлива.

Из ур-ний a и $б$ также следует ур-ние для скорости исчезновения воды

$$\frac{dw}{dt} = -(K_3 + K_5) w \quad \dots \quad /с/$$

Это уравнение непосредственно дает после интегрирования

$$K_3 + K_5 = -\frac{\ln w}{t} \quad \dots /109/$$

Из ур-ния б и с можно составить, деля б на с, ур-ние

$$\frac{dy}{dW} = \frac{K_1 y - K_5 W}{(K_3 + K_5)W} = \frac{\beta y - W}{\alpha W}$$

где $\alpha = 1 + \frac{K_3}{K_5}$ $\beta = \frac{K_1}{K_5}$

или $y' \alpha W - \beta y + W = 0$ /д/

Полученное ур-ние представляет собой однородное дифференциальное ур-ние первого порядка, которое приводится к виду

$$y' \alpha - \beta \frac{y}{W} + 1 = 0$$

Подстановкой $Z = \frac{y}{W}$

ур-ние приводится к ур-нию с отделяющимися переменными

$$\frac{dw}{\alpha W} = - \frac{dz}{z(\alpha - \beta + 1)}$$

После интегрирования и подстановки значения Z найдем

$$\frac{1}{\alpha} \ln W = - \frac{1}{\alpha - \beta} \ln \left[\frac{y}{W} (\alpha - \beta + 1) \right] + C$$
 /110/

при $W = 1$ $y = 0$ и $C = 0$.

В результате получим

$$W^{\beta/\alpha} - W = y(\alpha - \beta)$$

так как

$$\alpha - \beta = \frac{K_5 + K_3 - K_1}{K_5} = \frac{\ln W - K_1}{K_5}$$

$$\beta/\alpha = \frac{K_1}{K_3 + K_5} = \frac{K_1}{-\ln W}$$

то для определения K_5 найдем уравнение

$$K_5 = \frac{y \left(-\frac{\ln W}{t} - K_1 \right)}{W^{-\frac{K_1 t}{\ln W}} - W}$$
 /111/

Для определения K_1 из одного опыта с восстановлением H_2O воспользуемся ур-нием б, подставив в него значение y равное

$$y = \frac{1 - 2x - W}{3}$$

обозначая

$$l = \frac{K_1}{3}$$

$$m = \frac{2}{3} - K_1$$

$$n = K_3 - \frac{K_1}{3}$$

а также принимая во внимание, что

$$W = e^{-dt}$$

где

$$\alpha = K_3 + K_5$$

получим ур-ние /б/ в следующем виде

$$x' + mx = ne^{-dt} + e$$
 /е/

Решением этого ур-ния при начальных условиях

$$t = 0; x = 0$$

будет

$$x = \frac{n}{m - \alpha} (e^{-dt} - e^{-mt}) + \frac{e}{m} (1 - e^{-mt})$$
 /ф/

что после подстановки значения l, m, n дает

$$x = \frac{3K_3 - K_1}{2K_1 - 3\alpha} (W - e^{-2/3 K_1}) + \frac{1}{2} (1 - e^{-2/3 K_1})$$
 /г/

Разрешая это ур-ние относительно K_3 , получим

$$K_3 = \frac{K_1 + (K_1 - 1.5\alpha)(1 - 2x - e^{-2/3 K_1})}{3(e^{-2/3 K_1} - W)}$$
 /д/

Так как

$$K_5 = \alpha - K_3 = \alpha - \frac{K_1 + (K_1 - 1.5\alpha)(1 - 2x - e^{-2/3 K_1})}{3(e^{-2/3 K_1} - W)}$$
 ... /112/

то, приравнявая ур-ние /111/ и /112/ и производя преобразование, получим:

$$e^{-2/3 K_1} = W + \frac{(1 - 2x - W)(2 + \frac{\alpha}{\alpha - K_1})}{3 \left[\frac{2(\alpha - K_1)y}{W^{K_1/\alpha} - W} - \alpha \right]}$$

так как $\frac{1 - 2x - W}{3} = y$, последнее выражение преобразуем, вводя десятичный логарифм

$$K_1 = -3.45 \lg \left\{ W + \frac{y(3\alpha - 2K_1)}{\frac{2(\alpha - K_1)y}{W^{K_1/\alpha} - W} - \alpha} \right\}$$
 /113/

Это уравнение трансцендентное и должно решаться подстановками. Таким образом, искомые константы определяются группой уравнений:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= -3,45 \lg \left\{ W + \frac{y(3\alpha - 2K_1)}{2(\alpha - K_1)y - \alpha} \right\} \\ K_5 &= \frac{y(\alpha - K_1)}{W^{K_1/\alpha} - W} \\ K_3 &= \alpha - K_5 \end{aligned} \right\} \dots (114)$$

Здесь все величины известны из опыта. Так как нас интересуют положительные решения, то должно быть $\alpha > K_1$

Пределы корней уравнения при этом будут

$$0 < K_1 < \alpha \dots \dots \dots /115/$$

При $\alpha = K_1$ из уравнения /113/ имеем

$$K_1 = -3,45 \lg(W - y) \dots \dots \dots /116/$$

Это дает дополнительное условие

$$W > y \dots \dots \dots /117/$$

Последнее условие определяет пригодность данных измерения к вычислению, а также служит проверкой правильности применения положенной в основу схемы реакции. Точность измерений для вычисления констант должна быть весьма большой, как это можно видеть из формул, составленных для относительных ошибок.

Так - относительная ошибка при определении α будет

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{dW}{W \ln W} + \frac{dt}{t} \dots \dots \dots /118/$$

Так как уравнение для определения K_1 имеет вид неявной функции и непосредственное определение относительной ошибки затруднительно, то, исходя из формулы /116/, можно получить

$$\frac{dK_1}{K_1} \approx \frac{3}{2} \frac{d(W-y)}{(W-y) \ln(W-y)} \dots \dots \dots /119/$$

Точно также для K_5 и K_3 найдем

$$\frac{dK_5}{K_5} = \frac{dy}{y} + \frac{d(\alpha - K_1)}{\alpha - K_1} + \frac{d(W^{K_1/\alpha} - W)}{W^{K_1/\alpha} - W} \dots \dots \dots /120/$$

$$\frac{dK_3}{K_3} = \frac{d\alpha}{\alpha} \frac{1}{1 - \frac{K_5}{\alpha}} + \frac{dK_5}{K_5} \frac{1}{\frac{\alpha}{K_5} - 1} \dots \dots \dots /121/$$

Так как в выражения погрешностей входят разности определяемых величин $|W - y|$; $|\alpha - K_1|$ и т.д., которые могут принять очень малые значения, точность измерений должна быть весьма высока.

Исходя из предполагаемого порядка величин, можно убедиться, что для вычисления величин K , K_3 , K_5 с погрешностью 1% величины t , y , W должны быть измерены с погрешностью 0,1%. Исследования, известные до сего времени, этой точности, к сожалению, не достигают, что в значительной мере лишает их практического значения.

§ 24. Увеличение объема продуктов реакции при образовании водяного газа.

Увеличение объема продуктов реакции M выражается

$$M = 1 + \alpha + \beta/2 + \gamma$$

Из равенств /95/ и /96/ нетрудно получить:

$$Mz = \alpha + \beta$$

$$Mw = 1 - \alpha - \beta$$

откуда

$$M = \frac{1}{z + w} = \frac{1}{1 - x - y} \dots \dots \dots /122/$$

При определении времени контакта

$$t = \frac{L}{V_{сек}}$$

величина $V_{сек}$ должна быть определена по формуле

$$V_{сек} = \frac{V_0 T}{273(1 - x - y)} \dots \dots \dots /123/$$

Последней формулой исчерпывается круг необходимых формул для определения констант скоростей образования водяного газа, и для решения обратной задачи вычисления состава газа по заданным константам и времени контакта. Необходимо помнить, что в этих формулах величины x , y , z , т.е. содержание CO , CO_2 и H_2 относятся к влажному газу.

Число молей компонентов газа, образовавшихся из 1 моля водяного пара, составит

$$CO = \alpha + 2\gamma = \frac{x}{1 - x - y} \text{ молей } \dots \dots \dots /124/$$

$$CO_2 = \beta/2 - \gamma = \frac{\gamma}{1-x-\gamma} \quad \text{молей} \dots\dots\dots /125/$$

$$H_2 = \alpha + \beta = \frac{x+2\gamma}{1-x-\gamma} \quad \text{молей} \dots\dots\dots /126/$$

$$H_2O = 1 - \alpha - \beta = \frac{1-2x-3\gamma}{1-x-\gamma} \quad \text{молей} \dots\dots\dots /127/$$

§ 25. Вычисление констант скоростей образования водяного газа по опытным данным.

Опытов по восстановлению паров воды углеродом топлива сравнительно немного. Известны опыты Гвоздзя по исследованию действия водяного пара на ламповую сажу и на древесный уголь; опыты Гарриса с древесным углем; Клемента и Адамса с каменноугольным коксом и у нас в союзе опыты Гаврилова и Эдельштейна /Инсторф/ с торфяным коксом. Исследователи обычно ограничивались только фиксированием состава газа, полученного при определенной температуре. Большая часть этих опытов, недостаточна для проведения расчета констант скоростей, т.к. обычно либо недостаточно число наблюдений при данной температуре, либо указывается только состав сухого газа, либо отсутствуют данные, позволяющие определить время контакта. Наконец, во многих случаях отчетные данные содержат явно непригодные результаты.

Все это указывает на настоятельную необходимость проведения обстоятельных и полных исследований в этом направлении для всевозможных топлив, с которыми мы имеем дело при газификации.

Из перечисленных опытов наиболее обстоятельны опыты Клемента и Адамса с каменноугольным коксом, и Гаврилова и Эдельштейна с торфяным коксом, результаты которых приведены в таблицах 14 и 15.

Таблица 14

Действие водяного пара на каменноугольный кокс /опыты Клемента и Адамса/

Температура °C	Состав влажного газа	Время контакта τ в секунд.			
		I			
800	τ				
	H ₂ O	99,1			
	CO	0,4			
	H ₂	0,43			
	CO ₂	0,06			
	CH ₄	-			

900	τ	8,5	1,5		
	H ₂ O	75,4	92,9		
	CO	8,51	2,78		
	H ₂	12,78	3,60		
	CO ₂	2,75	0,61		
	CH ₄	0,57	0,14		
1000	τ	7	1		
	H ₂ O	69,8	88,70		
	CO	9,16	4,48		
	H ₂	15,80	5,71		
	CO ₂	4,38	0,91		
	CH ₄	0,84	0,19		
1100	τ	8	2	1	
	H ₂ O	34,9	67,6	76,80	
	CO	18,8	9,92	7,22	
	H ₂	35,6	17,6	12,41	
	CO ₂	9,8	4,4	3,16	
	CH ₄	0,9	0,51	0,44	
1200	τ	11	4,5	2,9	0,9
	H ₂ O	5,0	17,0	52,3	74,8
	CO	51,3	44,6	24,2	10,18
	H ₂	42,5	37,0	22,3	12,8
	CO ₂	0,3	0,5	0,4	1,92
	CH ₄	1,0	0,9	0,8	0,31
1300	τ	4,3	2,2	1,6	1,2
	H ₂ O	0,0	2,1	7,7	7,4
	CO	52,4	51,5	47,8	41,9
	H ₂	45,3	44,3	42,5	38,8
	CO ₂	0,4	0,3	0,3	0,3
	CH ₄	2,0	1,8	1,7	1,6

Таблица 15.

Действие водяного пара на торфяной кокс

Темпер. °C	Состав влажного газа	Пропущено пара г							
		0,835	1,840	2,802	2,960	-	10,666	-	-
600°	τ	5,06	2,32	1,50	1,42	-	0,39	-	-
	H ₂ O	78,46	81,23	83,37	83,59	-	77,48	-	-
	CO ₂	6,92	5,43	4,17	5,16	-	7,03	-	-
	CO	1,08	0,61	0,72	0,70	-	0,604	-	-
	H ₂	13,52	12,71	11,73	10,54	-	15,94	-	-

		Пропущено пара г							
		2,040	2,92	3,15	3,22	5,18	8,02	15,12	17,30
700°	τ	1,64	1,16	1,12	1,06	0,82	0,45	0,24	0,20
	H ₂ O	34,47	39,58	47,73	42,72	55,54	58,02	80,09	71,46
	CO ₂	13,70	13,12	12,98	13,53	12,26	10,73	6,04	7,82
	CO	11,21	9,27	6,44	8,09	5,46	4,23	1,36	2,00
	H ₂	40,6	38,02	33,33	35,64	30,72	27,01	12,50	18,71
		Пропущено пара г							
800°	τ	1,01	2,193	2,21	3,77	4,88	4,93	8,84	16,24
	H ₂ O	2,52	1,18	1,17	0,71	0,56	0,57	0,32	0,19
	CO ₂	4,86	11,32	8,65	12,92	20,00	19,79	32,43	35,27
	CO	3,20	6,75	5,45	7,70	10,44	10,46	13,80	12,54
	H ₂	43,77	33,27	36,45	31,38	23,80	23,38	16,61	13,74
		Пропущено пара г.							
900	τ	0,685	1,61	2,19	2,94	4,44	10,30	10,95	-
	H ₂ O	3,12	1,35	0,98	0,75	0,51	0,22	0,21	-
	CO ₂	-	0,52	1,23	1,16	3,88	8,54	7,45	-
	CO	0,62	1,03	0,53	1,48	3,16	2,84	4,18	-
	H ₂	48,4	47,78	48,70	47,83	42,69	41,20	40,06	-
		50,98	50,67	49,54	49,53	50,27	47,42	48,31	-

Диаметр трубки 1,59 см. Величина зерна 3-5 мм.
 Высота слоя 29 см. Время опыта - 20 мин.

Обработка опытов Клемента по формуле /109/ приводит к следующим результатам:

Температура в °C	τ сек.	$K_3 + K_5$
1000°	7	0,051
	1	0,115
1100°	8	0,132
	2	0,195
	1	0,265
1200°	11	0,272
	4,5	0,374
	2,9	0,225
	0,9	0,322
1300°	2,2	1,74
	1,6	1,63
	1,2	2,16

Ввиду недостаточности числа опытов и не вполне удачного выбора интервалов для τ и неуверенности в тщательности определения H₂O, трудно сделать какие-либо заключения о природе константы. Повидимому, в случае реакций с каменноугольным коксом, константы скоростей реакций имеют химическую, а не диффузионную природу. Несколько иной результат получается при анализе константы скоростей реакции при торфяном коксе.

Здесь, повидимому, скорость чисто химической реакции настолько велика, что измеряемая константа скорости обнаруживает диффузионную природу.

Для вычисления констант по опытам Гаврилова и Эдельштейна данные таблицы 15 мной были откорректированы, путем построения главных кривых по результатам опытов и их выравнивания.

В таблице 16 приведены результаты вычислений.

Таблица 16

Результаты вычисления констант скоростей образования водяного газа по опытам Гаврилова и Эдельштейна /Инсторф/ [14]

t	K	τ	CO ₂	H ₂ O	$K_3 + K_5$	K_3	K_5
700° C	0,5	0,6	11,50	55,42	0,980	0,776	0,204
		0,8	12,41	50,03	0,860	0,592	0,268
		1,0	13,00	45,80	0,780	0,548	0,232
		1,2	13,35	42,67	0,710	0,477	0,233
		1,4	13,54	40,34	0,650	0,430	0,220
		1,6	13,65	38,61	0,595	0,373	0,220
Среднее значение					$K_3 = 0,53$		
					$K_5 = 0,23$		
800° C	1,2	0,6	12,0	22,0	3,00	2,00	1,0
		0,8	10,0	14,4	2,32	1,81	0,51
		1,0	6,9	12,0	2,07	1,72	0,35
		1,4	5,35	9,7	1,95	1,57	0,28
		2,0	3,80	6,5	1,35	1,065	0,285
		Если исключить результат при $\tau = 0,6$ сек., как мало вероятный, то средние значения будут					$K_3 = 1,54$
					$K_5 = 0,355$		
900° C	2,7	0,22	2,84	8,54	10,30	9,81	0,49
		0,51	3,16	3,88	6,10	5,58	0,52
		0,75	1,48	1,16	4,70	4,24	0,46
		0,98	1,20	1,23	3,90	3,50	0,40
		Точность данных при температуре 900° C видимо весьма мала, т.к. практически здесь определяются следы CO ₂ и H ₂ O, при измерении которых могут быть допущены значительные ошибки. То же относится к определению τ при малых значениях, поэтому крайние результаты мало вероятны и, повидимому, среднее значение для K_3 и K_5 в последнем случае следует принять равным					

$$K_3 \approx 4,9 = 5,0$$

$$K_5 = 0,49 = 0,5$$

Эти результаты дают некоторое основание предполагать диффузионный характер констант при восстановлении паров воды торфяным коксом, вследствие возрастания констант скорости с возрастанием скорости тока /см. § 10/

Это предварительное заключение требует дополнительных исследований. Такой же характер констант обнаруживается также и при сланцевом коксе. Практические следствия этого факта огромны. Если константы при некоторых топливах возрастают со скоростью тока, то процесс газификации при повышенных скоростях тока можно вести в более тонком слое без ухудшения качества получаемого газа.

Сказанным еще раз подчеркивается крайняя необходимость глубокого исследования констант скоростей для разных видов топлив и установления их зависимостей от температуры и скоростей тока и свойств кокса. В этом лежит ключ к овладению расчетом генераторного процесса.

Глава 6. Скорость образования смешанных газов.

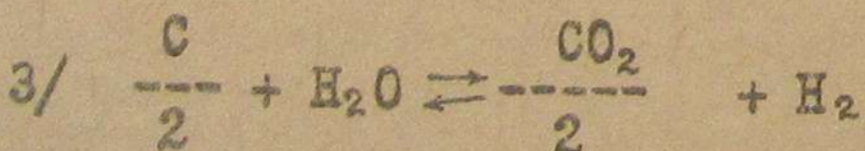
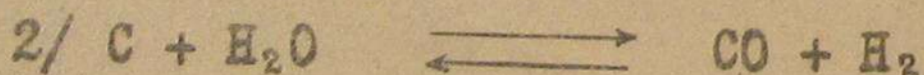
§ 26. Скорость образования смешанного газа

/на паро-воздушном дутье/

При паровоздушном дутье в зоне окисления генератора кислород почти полностью переходит в CO₂, водяной пар при этом восстанавливается в крайне незначительной степени, т.к. при избытке кислорода в зоне, водород немедленно с ним соединяется.

Восстановление CO₂ и H₂O начинается в восстановительной зоне, где CO₂ и H₂O вступают во взаимодействие с углеродом, аналогично, как и в случае образования водяного газа. Отличием этого процесса от процесса образования водяного газа является присутствие азота и некоторое начальное содержание CO₂, тогда как в начале процесса образования водяного газа, оно было равно нулю.

Основные реакции будут те же, что и при образовании водяного газа



Положим, что первоначально имеем I моль смеси.

- Пусть а. - первоначальное содержание CO₂
- в. - первоначальное содержание паров воды
- с. - N_2

Т.о. первоначальная смесь на I моль N₂ имела состав

$$I = a. + в. + с. \dots \dots \dots /a/$$

Пусть по реакции /1/ прореагировало α молей CO₂, тогда осталось /а. - α/ молей CO₂ и образовалось 2α молей CO. По реакции /2/ прореагировало β молей H₂O и образовалось β молей CO и β молей H₂. По реакции /3/ прореагировало γ молей H₂O и образовалось γ/2 молей CO₂ и γ молей H₂. Осталось молекул воды /в. - β - γ/ молей H₂O и образовалось β молей CO и γ/2 молей CO₂. Образовавшаяся по реакции /3/ CO₂ также прореагировала по реакции /1/, причем исчезло δ молей CO₂ и образовалось 2δ молей CO.

Всего образовалось

$$CO_2 = (a. - \alpha) + \frac{\gamma}{2} - \delta$$

$$CO = 2\alpha + \beta + 2\delta$$

$$H_2 = \beta + \gamma$$

$$H_2O = в. - \beta - \gamma$$

$$N_2 = с.$$

..../128/

Число молей после реакции стало

$$M = 1 - \beta - \gamma + \beta + \gamma + 2\alpha + \beta + 2\delta - \alpha + \frac{\gamma}{2} - \delta = 1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta \dots /129/$$

Обозначим

- 100X - процент содержания CO в конечной смеси
- 100Y - " " " CO₂ " "
- 100Z - " " " H₂ " "
- 100W - " " " H₂O " "
- 100n - " " " N₂ " "

тогда

$$X = \frac{2\alpha + \beta + 2\delta}{1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta}$$

$$Y = \frac{(a. - \alpha) + \frac{\gamma}{2} - \delta}{1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta}$$

$$Z = \frac{\beta + \gamma}{1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta}$$

$$W = \frac{C_0 - \beta - \gamma}{1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta} \quad \left. \dots /129/ \right\}$$

$$n = \frac{C_0}{1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta}$$

между собой переменные x, y, z, W, n связаны уравнениями, вытекающими из следующего:
 количество образовавшегося водорода находится в определенном отношении с количеством выделившегося из паров воды кислорода

$$O_{2W} = \frac{z}{2} \text{ молей}$$

Количество кислорода, участвующее в реакции из воздуха

$$O_{2\phi} = \left(y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2} \right) \text{ молей}$$

Содержание азота в смеси будет

$$n = 3,76 \left(y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2} \right)$$

Введем в расчет, так же как и в случае рассмотрения равновесия смешанного газа, величину

$$\phi = \frac{\text{об}^{\circ}\text{ем воздуха}}{\text{об}^{\circ}\text{ем пара}} = \frac{4,76 n}{3,76(W+z)}$$

Величина W определится

$$W = 1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z$$

Для ϕ получим выражение

$$\phi = \frac{4,76 \left(y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2} \right)}{1 - 2,88x - 4,76y + 1,88z}$$

Разрешая относительно z , получим

$$z = \frac{x(2,38 + 2,88\phi) + 4,76y(1 + \phi) - \phi}{2,38 + 1,88\phi} \quad \dots /131/$$

Дифференциальные уравнения скорости образования CO и CO_2 напишутся в том же виде, как и в случае водяного газа

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K_3 W + K_4 y \\ \frac{dy}{dt} &= K_5 W - K_4 y \end{aligned} \right\} \dots /c/$$

Или $\frac{dx}{dt} = K_3(1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z) + K_4 y$

$$\frac{dy}{dt} = K_5(1 - 2,88x - 4,76y + 0,88z) - K_4 y \quad \left. \dots /d/ \right\}$$

Преобразуем выражение для W

$$\begin{aligned} W &= 1 - 2,88x - 4,76y + 0,88 \frac{x(2,38 + 2,88\phi) + 4,76y(1 + \phi) - \phi}{2,38 + 1,88\phi} \\ &= \frac{2,38 + \phi}{2,38 + 1,88\phi} - x \left[2,88 - \frac{0,88(2,38 + 2,88\phi)}{2,38 + 1,88\phi} \right] - y \left[4,76 - \frac{0,88 \cdot 4,76(1 + \phi)}{2,38 + 1,88\phi} \right] \\ &= \frac{2,38 + \phi}{2,38 + 1,88\phi} - x \left(\frac{4,76 + 2,88\phi}{2,38 + 1,88\phi} \right) - y \left(\frac{7,14 + 4,76\phi}{2,38 + 1,88\phi} \right) \end{aligned}$$

Обозначим

$$l = \frac{2,38 + \phi}{2,38 + 1,88\phi}$$

$$m = \frac{4,76 + 2,88\phi}{2,38 + 1,88\phi}$$

$$n = \frac{7,14 + 4,76\phi}{2,38 + 1,88\phi}$$

Тогда уравнения d переписутся

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K_3(l - mx - ny) + K_4 y \\ \frac{dy}{dt} &= K_5(l - mx - ny) - K_4 y \end{aligned} \right\} \dots (e)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= K_3 l - K_3 mx + (K_1 - nK_3) y \\ \frac{dy}{dt} &= K_5 l - K_5 mx - (K_1 + nK_5) y \end{aligned} \right\} \dots\dots/I30/$$

Составляя

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -mK_3 \frac{dx}{dt} + (K_1 - nK_3) \frac{dy}{dt} =$$

$$= -mK_3 \frac{dx}{dt} + (K_1 - nK_3) [lK_5 - mK_5 x - (K_1 + nK_5) y]$$

Подставляя

$$y = \frac{\frac{dx}{dt} - lK_3 + mK_3 x}{K_1 - nK_3}$$

получим уравнение

$$\frac{d^2x}{dt^2} + (K_1 + mK_3 + nK_5) \frac{dx}{dt} + mK_1(K_3 + K_5)x - lK_1(K_3 + K_5) = 0$$

Обозначим

$$p = K_1 + mK_3 + nK_5$$

$$q = K_1(K_3 + K_5)$$

Уравнение переписется

$$\frac{d^2x}{dt^2} + p \frac{dx}{dt} + mqx - lq = 0$$

Подстановкой

$$x = z + \frac{l}{m}$$

Последнее уравнение приводится к виду

$$\frac{d^2z}{dt^2} + p \frac{dz}{dt} + mqz = 0$$

Интегрирование этого уравнения даст

$$x = C_1 e^{(-\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq})t} + C_2 e^{(-\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq})t} + \frac{l}{m} =$$

$$= C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{\beta t} + \frac{l}{m} \dots\dots/I31/$$

Решение для y получим, составив

$$y = \frac{\frac{dx}{dt} - lK_3 + mK_3 x}{K_1 - nK_3}$$

$$\text{или } y = \frac{C_1 \alpha e^{\alpha t} + C_2 \beta e^{\beta t} - lK_3 + mK_3 C_1 e^{\alpha t} + mK_3 C_2 e^{\beta t} + lK_3}{K_1 - nK_3} =$$

$$= \frac{\alpha + mK_3}{K_1 - nK_3} C_1 e^{\alpha t} + \frac{\beta + mK_3}{K_1 - nK_3} C_2 e^{\beta t} \dots/I32/$$

Постоянные интегрирования определяются из тех условий, что при t = 0: x = 0; y = a

$$C_1 + C_2 + \frac{l}{m} = 0; C_1(\alpha + mK_3) + C_2(\beta + mK_3) = a_0(K_1 - nK_3)$$

Решая последние уравнения, найдем

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{l\beta - ma_0(nK_3 - K_1) + l m K_3}{m(\alpha - \beta)} \\ C_2 &= \frac{-l\alpha + ma_0(nK_3 - K_1) - l m K_3}{m(\alpha - \beta)} \end{aligned} \right\} \dots\dots/I33/$$

Решения для x и y получаются в виде

$$x = \left[\frac{l\beta - ma_0(nK_3 - K_1) + l m K_3}{m(\alpha - \beta)} \right] e^{\alpha t} + \left[\frac{-l\alpha + ma_0(nK_3 - K_1) - l m K_3}{m(\alpha - \beta)} \right] e^{\beta t} + \frac{l}{m} \dots(134)$$

$$y = \frac{\alpha + mK_3}{K_1 - nK_3} \left\{ \frac{l\beta - ma_0(nK_3 - K_1) + l m K_3}{m(\alpha - \beta)} \right\} e^{\alpha t} +$$

$$+ \frac{\beta + mK_3}{K_1 - nK_3} \left\{ \frac{-l\alpha + ma_0(nK_3 - K_1) - l m K_3}{m(\alpha - \beta)} \right\} e^{\beta t} \dots\dots(135)$$

при $\xi = 0$ /водяной газ/ $a_0 = 0$ и уравнения для x и y переходят в уравнения

$$x = \frac{\beta - 2K_3}{2(\alpha - \beta)} e^{\alpha t} - \frac{\alpha + 2K_3}{2(\alpha - \beta)} e^{\beta t} + \frac{1}{2}$$

$$y = \frac{(\alpha + 2K_3)(\beta + 2K_3)}{2(K_1 - 3K_3)(\alpha - \beta)} (e^{\alpha t} - e^{\beta t})$$

полученные для водяного газа.

§ 27. Упрощение уравнений смешанного газа.

Обозначая в ур-ниях I34 и I35

$$ma_0(nK_3 - K_1) = \mathcal{P}$$

$$l m K_3 = \mathcal{Q}$$

и полагая

$$\alpha = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq} = -a + b$$

$$\beta = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq} = -a - b$$

и подставляя эти выражения в ур-ние, перепишем их в виде

$$x = \frac{e}{m} + \left\{ \frac{l\beta - \gamma + Q}{2m\epsilon} \right\} e^{-at} e^{\epsilon t} + \left\{ \frac{-l\alpha + \gamma - Q}{2m\epsilon} \right\} e^{-at} e^{\epsilon t}$$

или
$$x = \frac{e}{m} - \frac{e^{-at}}{2m\epsilon} \left\{ lae^{\epsilon t} + l\epsilon e^{\epsilon t} + \gamma e^{\epsilon t} - Qe^{\epsilon t} - lae^{-\epsilon t} + l\epsilon e^{-\epsilon t} - \gamma e^{-\epsilon t} + Qe^{-\epsilon t} \right\}$$

или
$$x = \frac{e}{m} - \frac{e^{-at}}{\epsilon m} \left\{ (\gamma - Q + la) \delta h \epsilon t + l\epsilon ch \epsilon t \right\} \dots (136)$$

или
$$x = \frac{e}{m} - \frac{e^{-at}}{\epsilon m} \left\{ [ma_0(nk_3 - k_1) - lmk_3 + la] \delta h \epsilon t + l\epsilon ch \epsilon t \right\}$$

При $\xi = 0$, $a_0 = 0$ и уравнение превращается

$$x = \frac{1}{2} - \frac{e^{-at}}{2\epsilon} [(a - 2k_3) \delta h \epsilon t + \epsilon ch \epsilon t]$$

какое мы имели в случае образования водяного газа. Для y найдем

$$y = \frac{1}{(k_1 - nk_3)m(\alpha - \beta)} \left\{ (-\alpha + \epsilon + mk_3)[l(-\alpha - \epsilon) - \gamma + Q] e^{-at} e^{\epsilon t} + (-\alpha - \epsilon + mk_3)[-l(\alpha + \epsilon) + \gamma - Q] \right\}$$

$$y = \frac{e^{-at}}{(k_1 - nk_3)m(\alpha - \beta)} \left\{ [la^2 - \epsilon^2 - 2la\epsilon + l\epsilon^2 + \gamma(\alpha - \epsilon - mk_3)] e^{\epsilon t} - [la^2 - \epsilon^2 - 2la\epsilon + l\epsilon^2 + \gamma(\alpha + \epsilon - mk_3)] e^{-\epsilon t} \right\}$$

$$y = \frac{e^{-at}}{m(k_1 - nk_3)\epsilon} \left\{ [l(a^2 - \epsilon^2 - 2a\epsilon + \epsilon^2 + m^2k_3^2) + \gamma(a - mk_3)] \delta h \epsilon t - \gamma \epsilon ch \epsilon t \right\} \dots (137)$$

При $\xi = 0$; $a_0 = 0$; $\gamma = 0$ и уравнение превратится

$$y = \frac{e^{-at} (a^2 - \epsilon^2 - 4ak_3 + 4k_3^2) \delta h \epsilon t}{2\epsilon(k_1 - 3k_3)}$$

уравнение, полученное для водяного газа.

§ 28. Увеличение объема при образовании смешанного газа

Увеличение объема
$$M = 1 + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta$$

Из равенства /129/ получаем

$$Mz = \beta + \gamma$$

$$Mw = \epsilon_0 - \beta - \gamma$$

Откуда

$$M = \frac{\epsilon}{z+w} = \frac{\epsilon_0}{z + 1 - x - y - z - 3,76(y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2})} = \frac{\epsilon_0}{1 + x - y - 3,76y - 1,88x + 1,88z} = \frac{\epsilon_0}{1 - 2,88x - 4,76y + 1,88z} = \frac{\epsilon_0}{1 - 2,88x - 4,76y + \frac{1,88x(2,38 + 2,88\xi) + 1,88y(4,76(1 + \xi) - 1,88\xi)}{2,38 + 1,88\xi}} = \frac{\epsilon_0(2,38 + 1,88\xi)}{2,38 + 1,88\xi - 2,88 \cdot 2,38x - 2,88 \cdot 1,88x\xi - 4,76 \cdot 2,38y - 4,76 \cdot 1,88\xi y + 1,88 \cdot 2,38z + 1,88 \cdot 4,76y + 1,88 \cdot 4,76\xi y - 1,88\xi}$$

$$M = \frac{\epsilon_0(2,38 + 1,88\xi)}{2,38 - 2,38x - 2,38y} = (1 + \frac{1,88\xi}{2,38}) \frac{\epsilon_0}{1 - x - y}$$

так как $\xi = \frac{4,76 \cdot \epsilon_0}{3,76 \cdot \epsilon_0}$

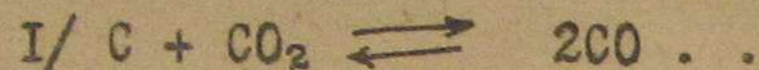
то

$$M = (1 + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0}) \frac{\epsilon_0}{1 - x - y} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_0}{1 - x - y} = \frac{1 - a_0}{1 - x - y} \dots (138)$$

§ 29. Скорость образования паро-кислородного газа

/окси газа/

Основные реакции в зоне восстановления



Положим, что в зону восстановления поступает I моль газа, содержащая a_0 молей CO_2 и b_0 молей паров воды

$$I = a_0 + b_0 \dots \dots \dots /a/$$

Пусть по реакции /1/ прореагировало α молей CO_2 и образовалось 2α молей CO . По реакции /2/ прореагировало β молей H_2O и образовалось β молей CO и β молей H_2 . По реакции /3/ прореагировало γ молей H_2O и образовалось $\gamma/2$ молей CO_2 и γ молей H_2 .

Образовавшееся по реакции /3/ CO_2 , также прореагировало по реакции /1/, причем исчезло δ молей CO_2 и образовалось 2δ молей CO .

Таким образом стало

CO_2	$(a_0 - \alpha) + \frac{\gamma}{2} - \delta$	} .../139/
CO	$2\alpha + \beta + 2\delta$	
H	$\beta + \gamma$	
H_2O	$b_0 - \gamma - \beta$	

Число молей после реакции стало

$$M = I + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{2} + \delta \dots \dots \dots /140/$$

Обозначим 100 X - процент CO в конечной смеси

100 Y - " CO_2 " "

100 Z - " H_2 " "

100 W - " H_2O " "

$$X = \frac{2\alpha + \beta + 2\delta}{M}$$

$$Y = \frac{a_0 - \alpha + \frac{\gamma}{2} - \delta}{M}$$

Тогда

$$Z = \frac{\beta + \gamma}{M}$$

$$W = \frac{b_0 - \beta - \gamma}{M}$$

Между собой переменные x, y, z, w связаны уравнениями. Количество кислорода, выделившееся из паров воды

$$O_{2w} = \frac{Z}{2}$$

Количество кислорода, участвующее в реакции

$$O_{2c} = (y + \frac{x}{2} - \frac{z}{2})$$

Введем отношение объема кислорода к объему пара

$$\xi = \frac{a_0}{b_0} = \frac{y + x/2 + z/2}{z + w}$$

откуда, как это показано в случае равновесия окси-газа, нетрудно получить

$$Z = x(1 + 2\xi) + 2y(1 + \xi) - 2\xi$$

Величина W определится

$$W = 1 - x - y - z = (1 + 2\xi) - 2(1 + \xi)x - (3 + 2\xi)y$$

Обозначим

$$l = 1 + 2\xi$$

$$m = 2 + \xi$$

$$n = 3 + 2\xi$$

Уравнения скорости образования окси газа напишутся

$$\frac{dx}{dt} = k_3(l - mx - ny) + k_4 y$$

$$\frac{dy}{dt} = k_5(l - mx - ny) - k_1 y$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k_3 l - k_3 m x + (k_4 - n k_3) y$$

$$\frac{dy}{dt} = k_5 l - k_5 m x - (k_1 + n k_5) y$$

.../142/

т.е. получим систему уравнений совершенно аналогичную, как и в случае образования смешанного газа.

Решение уравнения в общем виде будет:

$$x = C_1 e^{(-\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq})t} + C_2 e^{(-\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq})t} + \frac{e}{m} =$$

$$= C_1 e^{\alpha t} + C_2 e^{\beta t} + \frac{e}{m}$$

где $p = k_1 + mk_3 + nk_5$

$q = k_1(k_3 + k_5)$

$$y = \frac{\alpha + mk_3}{k_1 - nk_3} C_1 e^{\alpha t} + \frac{\beta + mk_3}{k_1 - nk_3} C_2 e^{\beta t}$$

Постоянные интегрирования определяются из условий, что при $t = 0$ $x = 0$ $y = a_0$.

$$C_1(\alpha + mk_3) + C_2(\beta + mk_3) = a_0(k_1 - nk_3)$$

Решая последние уравнения, найдем

$$C_1 = \frac{e\beta - ma_0(nk_3 - k_1) + mk_3}{m(\alpha - \beta)}$$

$$C_2 = \frac{-e\alpha + ma_0(nk_3 - k_1) - mk_3}{m(\alpha - \beta)}$$

Поэтому решение в общем виде можем записать

$$x = \left\{ \frac{e\beta - ma_0(nk_3 - k_1) + mk_3}{m(\alpha - \beta)} \right\} e^{\alpha t} + \left\{ \frac{-e\alpha + ma_0(nk_3 - k_1) - mk_3}{m(\alpha - \beta)} \right\} e^{\beta t} + \frac{e}{m} \dots$$

... (143)

$$y = \frac{\alpha + mk_3}{k_1 - nk_3} \left\{ \frac{e\beta - ma_0(nk_3 - k_1) + mk_3}{m(\alpha - \beta)} \right\} e^{\alpha t} +$$

$$+ \frac{\beta + mk_3}{k_1 - nk_3} \left\{ \frac{-e\alpha + ma_0(nk_3 - k_1) - mk_3}{m(\alpha - \beta)} \right\} e^{\beta t} \dots \dots (144)$$

и в приведенном виде

$$x = \frac{e}{m} - \frac{e^{-\alpha t}}{e m} \left\{ [ma_0(nk_3 - k_1) - \beta mk_3 + \beta a] \delta h \beta t + \beta e \delta h \beta t \right\} \dots (145)$$

$$y = \frac{e^{-\alpha t}}{e m(k_1 - nk_3)} \left\{ [e(\alpha^2 - \beta^2 - 2\alpha mk_3 + m^2 k_3^2) + P(\alpha - mk_3)] \delta h \beta t - \beta e \delta h \beta t \right\} \dots \dots (146)$$

где $P = ma_0(nk_3 - k_1)$

$\ell = 1 + 2\delta$

$m = 2(1 + \delta)$

$n = 3 + 2\delta$

$a = \frac{p}{2}$

$\epsilon = \sqrt{\frac{p^2}{4} - mq}$

$\alpha = -a + \epsilon$

$\beta = -a - \epsilon$

При подстановке значений a, ϵ, p и q общие уравнения еще несколько упростятся, однако ради единства оставляем их в одинаковом виде в обоих случаях для смешанного и для окси газа.

§ 30. Увеличение объема при образовании окси-газа

Увеличение объема

$$M = 1 + \alpha + \beta + \frac{\delta}{2} + \delta^2$$

$Mz = \beta + \delta$

$Mw = \epsilon_0 - \beta - \delta$

$$M = \frac{\epsilon_0}{z+w} = \frac{\epsilon_0}{z+1-x-y-z} = \frac{\epsilon_0}{1-x-y} = \frac{1-\alpha_0}{1-x-y} \dots (147)$$

выражение аналогичное для смешанного газа.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ к ЧАСТИ II

1. И. КОТЮКОВ - Физическая химия т. I Томск 1933
2. И. КОТЮКОВ - Физическая химия т. 2 " "
3. O. Boudouard - Comptes rendu 1900.
ann. de la Soc. chim. 21.463.713:
23,140; 25,228. ann. de chimie
et de Physique 7,24.1901.
4. Н. ШКЕВИЧ - Известия Уральского Гос. Универси-
тета I/21 № II
5. O. Nahn - Zs. f. Physiq. chim 1903-1904
п. 42,44,48.
6. E. Hausbrand - Das trocknen mit Luft und Dampf
5 Hufe. Berlin J. Springer 1920 S 98.
7. А. ЭВКЕН - Курс химической физики. ОНТИ. НКТП.
СССР 1935 г.
8. R. Wheeler - Producer Gas and Gas producer Practice
Fuel in Science and Practice № 3-5, 1923.
9. Rosin - "V. D. J." 73. № 21 1929 г.
10. Adams and Smith - Industrial and Eng. Chemistry
21,808, 1929 г.
11. С. ШОРИН - Известия ВТИ № 3 1933
12. В. БЛИНОВ - Известия ВТИ № 7 95. 1934
13. Clement, Adams,
and Haskins - Essential Factors in the Formation of
Producer Gas. U. S. A. Bur. of Mine Bull № 7, 1910.
/Русский перевод Горное дело № II
и 12 1910 г./
14. Б. КЛИМОВ и
В. ЛАНИН - Химия твердого топлива 1933 г.
вып. I и 6
15. Н. БОГДАНОВ и
Н. ГАВРИЛОВ - Основы термической переработки
торфа. Горное издательство 1932 г.
16. А. РЕМБАШЕВСКИЙ
и А. КОКУРИН - Горючие сланцы № 5 1934 г.
-o-o-o-o-o-o-o-

Ответств. редактор КУРАВЛЕВ К. А. Подписано к печати
Техредактор САВЕЛЬЕВ Г. Д. 25/IV-36 г.

Ленгорлит 12028. Заказ 42. Тираж 200 экз. 9 печ. листов.
Знаков в печати листе 35600. Формат 56 x 78.

Литография Л.Х.Т.И.