УДК 622.278:622.746; 622.7.002.82

ОБЪЕДИНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ПРИ РАСЧЕТЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ УГЛЯ

Трошенькин Б.А.[1], Янко С.В.[2], Трошенькин В.Б.[1]

[1]*Институт проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины, Харьков, Украина*
[2]*«Отделение угля, горючих сланцев и торфа» Академии Горных Наук Украины, Киев, Украина*

АННОТАЦИЯ

Проанализированы недостатки и преимущества методов расчета скорости сжигания угля, составленных на основе теории диффузионной кинетики и термодинамики необратимых процессов.

Показано, что математическое представление скорости гетерогенных реакций, например горения угля, в виде зависимости от разности концентрации окислителя в потоке и на поверхности твердого тела является необоснованным. По аналогии с механикой предложено принять за меру движущей силы реакции химический потенциал, а факторы, тормозящие процесс, могут быть приравнены к трению.

Сопротивление оказывают следующие стадии процесса: диффузия окислителя к реакционной поверхности, поглощение окислителя кристаллической решеткой, активация атомов углерода.

Для соблюдения баланса прихода и отвода тепла рекомендовано определять скорость в два этапа. На первом этапе следует оценить интенсивность теплоотдачи и по ней найти количество выжигаемого угля в единицу времени на конкретном участке подземного канала или топочного устройства. На втором этапе та же скорость рассчитывается в зависимости от располагаемого химического потенциала с учетом сопротивлений на отдельных стадиях процесса.

Особенностью расчета по первому этапу является учет как продольного, так и поперечного потоков газов в выжигаемом канале или при обтекании частиц угля.

Особенностью расчета по второму этапу является отнесение химического потенциала не к мольному значению реагентов, а к количеству атомов в поверхностном слое, поскольку выжигание угля происходит послойно. Вычисление скорости горения считается удовлетворительным, если расхождение баланса не превышает 10 – 15 %.

МЕТОДЫ ОБОБЩЕНИЯ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ ПО ГОРЕНИЮ УГЛЯ

Под горением угля понимают экзотермическую реакцию углерода с кислородом, протекающую выше определенной температуры (температура воспламенения) с большой скоростью и без подвода тепла извне. В ходе горения происходит превращение потенциальной энергии топлива (его химической энергии) в тепловую энергию продуктов реакции.

Как правило, на начальной стадии процесса наблюдается выход летучих и их воспламенение, а затем происходит горение твердого, так называемого, коксового остатка.

Механизм окисления углерода не является достаточно выясненным процессом.

Ряд исследователей полагает, что вначале образуются поверхностные (твердые) оксиды типа C_xO_y. Эти оксиды не имеют определенной структуры, но, подобно химическому соединению, расщепляются на CO и CO_2 в отношении, зависящем от структуры угля и условий горения [1].

Элементарный механизм окисления углерода изучен на примере горения тонкой углеродной нити, накаливаемой электрическим током [2]. Нить обдувалась потоком кислорода, скорость которого достигала 4 м/с. Исследование проводили при весьма низких давлениях газа, порядка $10^{-2} – 10^{-3}$ мм. рт. ст. Тем самым устранялись диффузионные явления и вторичное реагирование.

Обнаружено, что до температуры 1200 °С реакция подчиняется уравнению

$4C + 3O_2 = 2CO + 2CO_2$.

Зависимость скорости реакции от температуры следует закону Аррениуса с энергией активации около 85 – 125 Дж/моль.

Эквивалентный выход продуктов реакции нарушается при повышении температуры до 1500 °С. Этот случай характеризуется соотношением

$CO_2 : CO = 0{,}5$.

Соответственно, уравнение реакции имеет вид

$3C + 2O_2 = CO_2 + 2CO$.

Энергия активации возрастает до 290 – 380 Дж/моль. Абсолютное значение скорости второй реакции во много раз ниже, чем значение скорости первой реакции.

Полагают, что до 1200 °С происходит растворение кислорода внутри кристаллической решетки углерода, что способствует образованию твердых оксидов типа C_xO_y .

Правильность этого предположения в настоящее время подтверждена экспериментально [3]. Так, при горении угля количество расходуемого кислорода оказалось заметно больше содержавшегося в образующихся CO и CO_2 . Во время хемосорбции образуются поверхностные соединения или структурные группы, каждая из которых обладает своей критической точкой распада.

Схематически взаимодействие твердого углерода с газами можно разбить на несколько этапов. Первым из них является доставка окислителя из газовой атмосферы к поверхности раздела фаз путем молекулярной и конвективной диффузии. Второй этап заключается в физической или химической адсорбции окислителя. Третий этап сводится к взаимодействию адсорбированного окислителя с поверхностными атомами углерода. Наконец, четвертый и пятый этапы представляют собой десорбцию продуктов реакции и удаление (рediффузию) их в газовую фазу.

По общепринятой терминологии процесс называют «диффузионным», если скорость диффузии реагирующего газа к поверхности углерода существенно меньше возможной в этих условиях. Причем в качестве движущей силы процесса принимают разность концентрации кислорода в потоке и на поверхности твердого тела. Противоположный предельный случай процесса, в котором протекание реакции является наиболее медленным звеном, определяющим суммарную скорость, называют «кинетическим» горением.

Область между диффузионной и кинетической называют переходной. В большинстве случаев сжигание угля проводят в переходной области (температуры ниже 1100 °С).

Количественная формулировка процесса в переходной области имеет следующий вид [4]

$$W = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \times c, \qquad (1)$$

где W – количество вещества, реагирующее на единице поверхности за единицу времени; c – концентрация реагирующего вещества в объеме; k – константа скорости химической реакции на поверхности, зависящая от температуры по закону Аррениуса

$$k = ze^{-E/RT},$$

где z – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура реакции; β – коэффициент массоотдачи

$$\beta = Nu \times D/d,$$

где Nu – критерий Нуссельта, зависящий от геометрической конфигурации системы и условий конвекции; D – коэффициент диффузии реагирующего вещества; d – характеристический линейный размер системы

Если тепловой эффект реакции обозначить через Q, то количество тепла, выделяющееся на единице реакционной поверхности за единицу времени, будет

$$q = Q \times W.$$

Стационарный тепловой режим установится тогда, когда этот приход тепла станет равным количеству тепла, отводимому с единицы поверхности за единицу времени. Последнее можно представить как

$$q' = \alpha(T - T_0), \qquad (2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи; T_0 – температура окружающей среды, в которую происходит отвод тепла.

В формуле (1) указан первый порядок реакции, но обычно он находится между 1/3 и 1/2.

Макроскопическая кинетика не ограничивается представлением опытных данных лишь в виде уравнений (1) и (2). В неравновесной термодинамике феноменологические соотношения записывают через термодинамические силы, в качестве которых выступает химическое сродство. В свою очередь, сродство является линейной функцией химических по-

тенциалов [5]. В этом случае выражение для скорости реакции имеет вид

$$W = LA, \quad (3)$$

где A – химическое сродство

$$A = -\sum_{i,j} \nu_i \mu_i, \ (i = 1, \ldots, I), \ (j = 1, \ldots, J),$$

где i j – фаза и компоненты в данной фазе, участвующие в реакции; ν_i – стехиометрическое число i-го вещества; μ_i – химический потенциал i-го компонента; $\sum_{i,j}$ – суммирование по всем фазам и веществам, участвующим в реакции;

$$\mu_i = (\delta G/\delta n_i)_{P,T,n_l(\neq n_j)},$$

где δG – изменение энергии Гиббса; δn_i – изменение числа молей; P, T, n_i – индексы, означающие постоянство давления, температуры и массовых концентраций компонентов, кроме концентрации i-го компонента.

Коэффициент пропорциональности L может быть представлен по аналогии с коэффициентом теплопередачи в виде

$$L = 1/(1/k + 1/\delta + 1/\beta), \quad (4)$$

где в знаменателе находятся обратные величины константы скорости реакции k, коэффициента хемосорбции окислителя в пористой структуре угля δ и коэффициента массоотдачи β.

Таким образом, в знаменателе складываются кинетическое, хемосорбционное и диффузионное сопротивления.

НЕДОСТАТКИ ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ УГЛЯ

Несогласованность двух основных теоретических направлений изучения гетерогенных реакций привела к ряду недостатков диффузионной теории, что следует из анализа энергетической стороны проблемы.

Поскольку горение относится к самопроизвольным процессам, то единственной его причиной является снижение термодинамического потенциала (или свободной энергии Гиббса).

Изменение потенциала равно разности между начальным и конечным состояниями. В качестве начального рассматривают состояние сравнительно большого количества реагента, а в качестве конечного – состояние соответствующего количества продукта. Для расчета этой величины применяют формулу

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса; ΔH – изменение энтальпии; ΔS – изменение энтропии.

При самопроизвольном процессе значения ΔG отрицательны. По грубой аналогии с механикой величину ΔG принимают за меру движущей силы реакции, тогда как факторы, тормозящие возможный процесс, могут быть приравнены к трению [6].

Во время реакции происходит перестройка электронных оболочек атомов, участвующих в процессе. Таким образом, в качестве полезной работы фигурирует работа, связанная с переносом электрических зарядов, т.е. электрическая работа. На ее измерении в гальванических элементах и основан один из методов непосредственного определения ΔG. Расчет показывает, что обратимо работающий углеродно-кислородный элемент, т.е. элемент в котором протекала бы реакция

$$C + O_2 = CO_2,$$

позволил бы превратить 99,78 % энергии горения в полезную работу [7].

Если замкнуть гальванический элемент накоротко, то энергия химической реакции диссипирует, переходя в джоулеву теплоту в количестве $\Delta H \approx \Delta G$.

Как видим, количество тепла, выделяющееся при сжигании угля, равно той максимальной полезной работе, которую система могла бы совершить в равновесном процессе при обмене электрической энергией с окружающей средой.

Так как свойство ΔG имеет размерность энергии, а не потенциала, то в дальнейшем было введено понятие химического потенциала, имеющего размерность энергии, деленной на массу, выраженную, как правило, в молях.

Следует отметить, что возникновение разности концентраций кислорода в потоке является следствием выжигания углерода на поверхности угля, а следствие не может быть главной причиной процесса.

Недостатки диффузионной теории становятся наиболее очевидными при рассмотрении механизма топохимических реакций. Так, особенностью горения угля является последовательное выгорание очередных слоев углерода с поверхности горящей частицы или угольного массива. По сути дела, экспериментально измеряемая скорость горения представляет собой частное от деления скорости реакции ато-

мов в поверхностном слое на число атомных слоев между поверхностью и центром частицы [8]. Диффузионная теория не в состоянии учесть происходит ли реакция в объеме кристаллической решетки или всего лишь на ее поверхности, хотя движущие силы процессов различны.

Между тем, выражение для скорости реакции, записанное через химические потенциалы, остается справедливым и для данного случая. При этом величину свободной энергии следует относить не к мольному значению, а к числу атомов в поверхностном слое угольной частицы с учетом пористости угля или выжигаемого канала. Число Авогадро дает возможность пересчитать мольные значения энергии Гиббса на значения, отнесенные к одному атому или молекуле [9].

Также не составляет особого труда установить количество слоев в частице, поскольку кристаллическая решетка углерода изучена достаточно подробно.

В общем случае запись выражения скорости через химические потенциалы требует учета сопротивлений, вызванных физическими и кинетическими факторами. К физическим относятся диффузия кислорода к реакционной поверхности и поглощение кислорода углем, к кинетическим – активирование атомов углерода. Активация угля происходит в режиме возникновения отдельных участков, на которых периодически образуются зародыши новой фазы [3].

Для раскрытия механизма этого явления, например, при фазовых превращениях, привлекают теорию флуктуаций (или в другом варианте «теорию возмущений») [10].

Как известно, в кристаллической решетке угля атомы углерода с адсорбированными на них молекулами кислорода совершают линейные колебания и вращательные качания около некоторых равновесных ориентаций. Часть этих комплексов с повышением температуры приобретает энергию, превышающую энергию активации, что приводит к началу химических превращений. Того же результата можно достичь, воздействуя на кристалличекую решетку потоком электронов или электромагнитных излучений. Тем не менее, физическая природа данного процесса остается невыясненной. Возможно, положительного результата удастся достичь при распространении квантово-механической теории возмущений, развитой для газофазных реакций, на гетерогенные реакции и, в частности, на горение угля [11].

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ УГЛЯ

Для соблюдения баланса прихода и отвода тепла скорость горения следует определять в два этапа. На первом этапе необходимо оценить интенсивность теплоотдачи и по ней найти количество выжигаемого угля в единицу времени на конкретном участке топочного устройства или подземного канала. На втором этапе та же скорость рассчитывается в зависимости от располагаемого химического потенциала с учетом кинетического, адсорбционного и диффузионного сопротивлений. Второй этап одновременно играет роль поверочной операции, объясняющей, в частности, почему с ростом температуры скорость реакции по достижении некоторого предела начинает снижаться. Дело в том, что по мере приближения системы к положению равновесия величина химического потенциала уменьшается, что и влечет за собой снижение интенсивности процесса.

Кроме того, второй этап позволяет полнее учесть изменение движущей силы в зависимости от сорта угля. Появляется также возможность выявить особенности сжигания углей в сравнении с высокотемпературными процессами окисления металлов и металлоидов [3].

Приступая к расчету интенсивности теплоотдачи, следует учитывать, что газодинамическую обстановку в выжигаемом канале или при обтекании горящих частиц создают как продольные, так и поперечные потоки газов. Во время горения реакционная поверхность генерирует мощный поток продуктов сжигания (так называемый стефановский поток), турбулизирующий пограничный слой.

Наличие такого потока наглядно продемонстрировано при исследовании горения падающей частицы угля [2]. Было обнаружено, что скорость падения горящей частицы в десять раз ниже, чем негорящей. Такая картина является следствием того, что лобовая часть сферы горит значительно интенсивнее кормовой части. В итоге импульс, сообщаемый отбрасываемой массой лобовой части, превышает импульс, сообщаемый

© Трошенькин Б.А., Янко С.В., Трошенькин В.Б.

отбрасываемой массой в кормовой части. Результирующая сила направлена поэтому против движения горящей частицы и создает эффект кажущегося сопротивления.

Учет поперечного потока особенно важен в подземных генераторах тепла, когда объем выжженного пространства становится значительным и скорость продольного потока падает [12].

Для оценки интенсивности теплоотдачи необходимо предварительно обосновать размеры циркуляционных ячеек, действующих вблизи реакционной поверхности. Выбор размеров определяется тем, что течение поперечного потока подчиняется законам термодинамики. Поток состоит из отдельных порций продуктов сжигания, периодически отделяющихся из очагов газообразования [3]. В таком случае объем газообразных зародышей, покидающих твердую поверхность, должен позволять разумное термодинамическое описание системы, в котором такие интенсивные переменные, как температура и давление, вполне определены в любой точке циркуляционного контура. Например, если образовалось 10^3 см^3 газа, то при нормальных условиях в нем содержится примерно 3×10^{22} молекул. Выделим из этого объема порцию, возникшую в виде зародыша, объемом 10^{-8} см^3. Объем отделившегося от поверхности зародыша относительно мал, но все же в нем содержится достаточное количество молекул, чтобы для его характеристики использовать понятия, имеющие статистический смысл, и определять состояние системы с помощью макроскопических величин. Такой зародыш Лоренц назвал физически бесконечно малым объемом [5, 13].

В оптимальном варианте на твердой поверхности устанавливается ячеистая структура потоков наподобие пчелиных сот (конвекция Бенара [14]). Подъем газов сгорания происходит в центре каждой ячейки, а опускание начальных продуктов по ее краям. При коллективном действии ячеек возможно объединение не менее десяти подъемных каналов в один. Отсюда можно заключить, что объем одного отрывающегося зародыша составит 10^{-1} мкм^3. При сжигании водоугольных суспензий размер угольных частиц достигает 1 мкм^3. Таким образом, объем зародыша равен десятой части объема частицы. Цепочка отрывающихся от поверхности зародышей создает подъемный поток в отдельной ячейке.

Дальнейший порядок расчета достаточно прост. Вначале по известным формулам для конвективного теплообмена определяем коэффициент теплоотдачи α_1, обусловленный продольным потоком.

Затем по справочным данным для выбранной реакции находим константу равновесия [7]. Далее, на основании закона действующих масс, используя значение константы и давление кислорода в воздухе, оцениваем давление образующихся газов [5]. Зная давление продуктов сжигания на поверхности углерода и давление газов в продольном потоке, несложно вычислить скорость истечения газов в подъемном канале циркуляционного контура [15]. Имея скорость потоков в пограничном слое, по аналогии Рейнольдса, определяем коэффициент теплоотдачи α_2, обусловленный поперечным потоком.

По правилу аддитивности находим значение суммарного коэффициента теплоотдачи.

Давление газов по длине выжигаемого канала снижается на величину

$$\Delta P = P_1 - P_2,$$

где P_1 – давление, создаваемое нагнетателем воздуха; P_2 – давление на выходе из канала.

В результате движения потенциальная энергия (ΔP) преобразуется в кинетическую энергию потока. Скорость, которую приобретают газы в продольном направлении, определяет величину коэффициента α_1.

Точно так же снижение давления в поперечном направлении на величину $\Delta P' = P_1' - P_2'$, создает радиальную циркуляцию потоков вблизи реакционной поверхности со скоростью, позволяющей оценить значение коэффициента α_2.

Весовые значения перепадов давления имеют вид

$$Z_1 = \Delta P/(\Delta P + \Delta P'),\ Z_2 = \Delta P'/(\Delta P + \Delta P').$$

Отсюда приближенная величина суммарного коэффициента теплоотдачи в канале будет

$$\alpha = Z_1\alpha_1 + Z_2\alpha_2.$$

Если же коэффициент α относить только к продольному потоку, то за счет влияния поперечного потока изменяются степени критериев подобия. Так, безразмерный коэффициент теплоотдачи в трубах зависит от числа Рейнольдса в степени 0,8. Опыты по слоевому сжиганию угля при атмосферном давлении, проведенные в лаборатории ИПМаш НАНУ,

показали, что степень числа Рейнольдса возрастает до единицы. Очевидно, что с увеличением давления и скорости течения газов степень поднимется до 1,4 –1,6.

Следует заметить, что если в ходе процесса твердые оксиды или мелкие частицы угля будут отслаиваться и попадать в поток, то возникнет ограничение со стороны скорости звука, поскольку за счет этого эффекта двухфазные потоки движутся медленнее однофазных [15].

Поверочный этап расчета скорости реакции по формулам (3) и (4) начинаем с определения химического потенциала. Для расчета этой величины достаточно умножить изменение свободной энергии ΔG, отнесенное к одному молю продуктов реакции, на отношение числа молекул N_j, находящихся в зародыше новой фазы к числу Авогадро N_A [16]

$$\mu = \Delta G_{\text{макр}} = \Delta G \times (N_j / N_A).$$

Далее рассчитываем значения химического сродства A и коэффициента пропорциональности L (формула 4). Но, предварительно, имея значения энергии активации E, по формуле Аррениуса находим константу скорости реакции k, по справочным данным подбираем коэффициент хемосорбции δ и по формуле, отражающей аналогию между теплоотдачей и массоотдачей, оцениваем коэффициент массообмена β [17]

$$\beta = \alpha/(c_P \times \rho),$$

где α – коэффициент теплообмена между газом и угольной поверхностью, рассчитанный в первом этапе; c_P – теплоемкость газа при постоянном давлении; ρ – плотность газа.

Вычисление W можно считать удовлетворительным, если расхождение результатов расчета по первому и второму этапам не превышает 10 – 15%.

Следует особо обратить внимание на различные величины поверхности углерода, вводимые в расчеты первого и второго этапов. Поскольку тепло, выделяющееся в центрах газообразования, свободно распространяется в массе угля за счет теплопроводности, то в расчеты первого этапа вводится вся начальная поверхность выжигаемого участка канала или суммарная поверхность обдуваемых воздухом частиц. Так как величина реакционной поверхности не совпадает с внешней поверхностью угля, контактирующей с воздухом, то во втором случае приходится делать ряд допущений. Если объем кислорода, поступающего на реакцию, равен объему образующихся газов, как, например, при генерировании диоксида углерода, то зародыши новой фазы будут занимать лишь половину общей поверхности. Если же на один моль кислорода будет образовываться два моля оксида углерода, то 1/3 поверхности угля будет занята опускными каналами, 2/3 подъемными. Таким образом, реакционная поверхность займет 2/3 общей поверхности угля.

Для углей, обладающих значительной пористостью, возможна корректировка величины реакционной поверхности [18].

ВЫВОДЫ

В результате сравнения методов термодинамики необратимых процессов и диффузионной кинетики, используемых при расчете скорости горения угля, выявлено, что основной движущей силой реакции является химический потенциал, а не концентрация кислорода в потоке, омывающем твердую поверхность. Химический потенциал достаточной величины позволяет преодолеть сопротивления реакции со стороны диффузии окислителя к поверхности раздела фаз, его хемосорбции в кристаллической решетке угля и активации атомов углерода. Именно этим фактом объясняется самопроизвольное распространение горения в толще угля.

Стационарный процесс устанавливается тогда, когда приход тепла при сжигании равен количеству тепла, отводимому с единицы поверхности в единицу времени. Поэтому расчет следует проводить в два этапа: вначале определять количество тепла, отводимого от реакционной поверхности, а затем находить количество тепла, выделяющееся во время горения. При расчете теплоотдачи необходимо учитывать как продольный, так и поперечный потоки, в топочном устройстве или выжигаемом канале.

В свою очередь, расчет скорости горения по второму этапу должен основываться на химическом потенциале, отнесенном к числу поверхностных атомов углерода. Допускаемое расхождение теплового баланса не должно превышать 10 –15 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Техническая энциклопедия. – М.: ОНТИ НКТП СССР, 1937. – т. 5. – С. 894–902.

   Technicheskaya entsiklopedia [Technical Encyclopedia] – Moscow: Dep. Sci. Techn. Inf.. of the People's Commissariat of Fuel Industry of USSR. – Vol. 5. – PP. 894–902.
2. Предводителев А. С. Горение углерода /А.С. Предводителев, Л.Н. Хитрин, О.А. Цуханова и др. – М., – Л: Изд-во АНСССР, 1949. – 408 с.

   Predvoditelev A. S. Gorenie ugleroda [Carbon Combustion] /A.S. Predvoditelev, L.N. Khitrin, O.A. Tsukhanova etc. – Moscow, – Leningrad: Academy of Scienses of USSR Publishing House, 1949. – 408 pp.
3. Мальцев В.М. Основные характеристики горения/В.М. Мальцев, М.И.Мальцев, Л.Я. Кашпоров. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

   Maltsev V.M. Osnovnie kharakteristiki goreniya [The Main Characteristics of Combustion] /V.M. Maltsev, M.I. Maltsev, L.Ya. Kashporov. – Moscow: Khimiya, 1977. – 320 pp.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 492 с.

   Frank-Kamenetsky D.A. Diffusion i teploperedacha v khimicheskoi kinetike [Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics]. – Moscow: Nauka, 1967. – 492 pp.
5. Пригожин И. Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур/Пер. англ. Ю.А. Данилова и д-ра физ.-мат. наук В.В. Белого под ред. проф. д-ра хим. наук Е.П. Агеева. – М.: Мир, 2002. – 462 с.

   Kondepudi, D. and Prigogine, Il. (1999), Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures, John Wiley & Sons, Inc., Chichester – New York – Weinheim – Brisbane – Toronto – Singapore.
6. Льюис Г.Н., Рендалл М. Химическая термодинамика/Пер. с англ. А.Н. Лукицкого под ред. и с доп. проф. П.А. Ребиндера с доп., введенными О. Редлихом, переводчиком с немецкго издания 1927 года. – Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936. – 532 с.

   Lewis, G.N. and Randall, M. (1923), Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-Hill Book Co., Inc.
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с

   Karapetyants M.H. Khimicheskaya termodinamika [Chemical Thermodynamics]. – Moscow: Khimiya, 1975. – 584 pp
8. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики/Пер. с англ. Е.Л. Розенберга под ред. А.М. Бродского. – М.: Мир, 1983. – 528 с.

   Eyring H., Lin S.H., Lin S.M. (1980), Osnovi khimicheskoi kinetiki [Basic Chemical Kinetics], New York: Wiley.
9. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности/Пер. с нем. А.Б. Шектера. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – т. 1. – 416 с.

   Hauffe, Von K. (1955), Reaktionen in und an festen Stoffen. . Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd, II. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg.
10. Трошенькин Б. А., Трошенькин В. Б. Зародышеобразование при кипении и конденсации/Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. науч. статей. – К.: Изд-во НПВК «Триакон», – 2011. – № 2(7), – С. 242–245.

    Troshenkin B.A., Troshenkin V.B. Zarodisheobrazovanie pri kipenii i kondensatsii [Nucleating during boiling and condensation]/Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. Collection of research papers. – Kyiv: Publishing House of Scientific Production Innovation Corporation «Triacon», 2011. – No. 2(7). – pp. 242–245.
11. Бенсон С. Термохимическая кинетика /Пер. с англ. канд. техн. наук Ю.П. Ямпольского. Под ред. чл.-корр. АН СССР Н.С. Ениколопяна. – М.: Мир, 1971. – 308 с.

    Benson, S.W. (1968) Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. John Wiley & Sons, Inc., New York – London – Sydney.

12. Трошенькин Б.А. Закономерности взаимодействия подземного генератора тепла с окружающей средой/Трошенькин Б.А., Янко С.В., Трошенькин В.Б.//Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика: збірник наукових праць. – Дніпропетровськ, ЛИРА ЛТД, 2013. – Вып. 5. – С. 5–14.

Troshenkin B.A. Zakonomernosti vzaimodeystviya podzemnogo generatora tepla s okrughaiushei sredoy [The Regularities of Interaction between the Underground Generator of Heat to the Environment]//Troshenkin B.A., Yanko S.V., Troshenkin V.B.//Technical Thermophysics and Industrial Power System: Collection of Scientific Papers. - Dnipropetrovsk: LIRA Ltd, 2013. – Issue 5. – pp. 5–14.

13. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. – М.: МЦНМО, 2005. –160 с.

Ageyev E.P. Neravnovesnaya termodinamika [Nonequilibrium Thermodynamics in Questions and Answers]. – Moscow: Moscow Center for Continuous Mathematical Education, 2005. –160 pp.

14. Альбом течений жидкости и газа/Сост. и авторский текст М. Ван-Дайка, пер. с англ. Л.В. Соколовской под. ред. Г.И. Баренблатта и В.П. Шидловского. – М.: Мир, 1986. – 182 с.

Van Dyke, M. (1982), An Album of Fluid Motion. The Parabolic Press, Stanford, California.

15. Ястржембский А.С. Техническая термодинамика. – М.; – Л.: Госэнергоиздат, 1960. – 495 с.

Yastrzhembsky A.S. Technicheskaya termodinamica [Technical Thermodynamics]. – Moscow; – Leningrad: Gosenergoizdat, 1960. – 496 pp.

16. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций/Пер. с фр. канд. хим. наук Н.М. Бажина, канд. хим. наук Э.Г. Малыгина, В.М. Бердникова под ред. д-ра хим. наук В.В.Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 556 с.

Delmon, B. (1969). Introduction a la Cinétique Hétérogène. Editions technip, Paris

17. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 789 с.

Kasatkin A.G Osnovnie protsessi i apparati khimicheskoy tekhnologii [Basic Processes and Devices of Chemical Technologies]. – Moscow: Khimiya, 1971. – 789 pp.

18. Оренбах М.С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении. – Новосибирск: Наука СО. 1973. – 200 с.

Orenbah M.S. Reaktsionnaya poverhnost pri heterogennom gorenii [Reaction Surface in the Heterogeneous Combustion]. – Novosibirsk: Nauka Siberian Branch. 1973. – 200 pp.

© Трошенькин Б.А., Янко С.В., Трошенькин В.Б.