

1. Основные понятия теории горения.

1. Особенности процессов горения.

Горение – сложный физико-химический процесс, при котором химическое превращение сопровождается выделением энергии (главным образом в виде тепла и излучения) и тепло- и массообменом с окружающей средой.

В основе процесса горения лежит химическая реакция, способная протекать с самоускорением. Причинами самоускорения могут быть:

1. Накопление тепла в системе – тепловое самоускорение
2. Накопление активных частиц – цепное самоускорение
3. Автокатализ – ускорение реакции её продуктами.

Во многих случаях практически важные процессы горения подчиняются чисто физическим закономерностям, вследствие того, что при высоких температурах химическое превращение может протекать с большими скоростями и химический процесс оказывается подчинён чисто физическим закономерностям, таким как перенос тепла и диффузия и ими регулируется. Это означает, что химическая реакция, могущая протекать с высокой скоростью, имеет ограниченную скорость и подчиняется закономерностям того или иного физического явления.

Основная особенность процессов горения состоит в том, что условия самоускорения химической реакции созданы ею самой. В кибернетике это явление носит название положительной обратной связи, то есть при малом изменении внешних условий возможен переход от стационарного режима протекания реакции с малой скоростью к режиму, когда скорость реакции возрастает в геометрической прогрессии. Подобные явления резкого изменения режима протекания реакции при малом изменении внешних условий называются *критическими явлениями*, а условия, при которых они наблюдаются, называются *критическими условиями*.

К критическим явлениям относят:

1. Самовоспламенение
2. Зажигание
3. Концентрационные пределы распространения пламени.

Критические явления происходят не от того, что резко меняются законы природы, а являются следствием нарушения равновесия между реагирующей системой и окружающей средой.

Условие самовоспламенения – *невозможность* теплового или диффузионного равновесия с окружающей средой, условие зажигания – *нарушение* равновесия при заданных начальных условиях.

Второй особенностью процессов горения является их способность к распространению в пространстве. При тепловом режиме горения распространение происходит путём передачи тепла, при цепном или автокаталитическом – путём диффузии активных частиц.

2. Виды и режимы горения.

1. По агрегатному состоянию участников:

- a. Горение газовых систем – гомогенное горение
- b. Горение твёрдых и жидких горючих (системы твёрдое тело – жидкость и твёрдое тело – газ) – гетерогенное горение
- c. Горение конденсированных систем (системы твёрдое тело – жидкость, жидкость – жидкость, твёрдое тело – жидкость).

2. По скорости распространения процесса:

- a. Дефлаграционное горение – медленное распространение процесса (при помощи теплопроводности или диффузии)
- b. Детонационное горение – быстрое распространение процесса (при помощи ударной волны).

3. По аэродинамическим условиям:

- a. Ламинарное горение – гладкий фронт пламени.
- b. Турбулентное горение – сильно искривлённый фронт пламени.

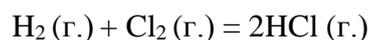
Примеры различных видов горения по агрегатному состоянию участников:

Гомогенное горение:

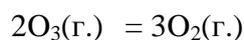
Горение органических веществ в кислороде



Горение в присутствии других газообразных окислителей

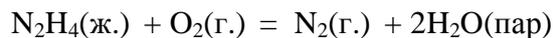


Разложение нестойких веществ (озона)

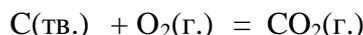


Гетерогенное горение:

Горение жидкого гидразина:



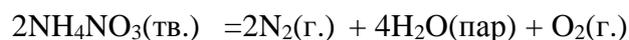
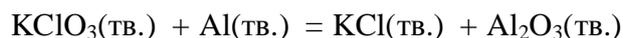
Горение углерода:



Разложение нестойких веществ (ацетилен)



Горение конденсированных систем:



3. Термодинамика процессов горения. Тепловой баланс.

Температура горения: Принято характеризовать процессы горения четырьмя температурами горения

1. Теоретическая $T_z^{\text{теор}}$ - определяется по теплоте сгорания стехиометрической (т.е. отвечающей уравнению реакции) смеси с учётом её нагрева и диссоциации продуктов горения без учёта теплообмена с окружающей средой.
2. Калориметрическая $T_z^{\text{калор}}$ - определяется по теплоте сгорания стехиометрической смеси с начальной температурой $T^0 = 273\text{K}$ без учёта теплообмена с окружающей средой.
3. Адиабатическая $T_z^{\text{ад}}$ - определяется по теплоте сгорания смеси произвольного состава без учёта теплообмена с окружающей средой.
4. Действительная $T_z^{\text{действ}}$ - реально наблюдающаяся (измеренная) температура горения.

Соотношение между различными определениями температуры горения

$$T_z^{\text{теор}} > T_z^{\text{калор}} > T_z^{\text{ад}} \geq T_z^{\text{действ}}$$

Тепловой баланс процессов горения основан на определении тепла, поглощённого продуктами горения. Уравнение теплового баланса имеет вид:

$$Q_{nz} = Q_p + Q_{исх} - Q_{ном}, \quad (1.1)$$

где Q_{nz} -теплота, поглощенная продуктами горения, Q_p - теплота химической реакции, $Q_{исх}$ - теплота, поступившая из внешних источников, $Q_{ном}$ - тепловые потери.

В свою очередь тепловые потери складываются из следующих составляющих:

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{исп}} + Q_{\text{нед}} + Q_{\text{изл}} + Q_{\text{дисс}}, \quad (1.2)$$

$Q_{\text{исп}}$ - теплота испарения (плавления) вещества, $Q_{\text{нед}}$ - потери теплоты за счёт неполного сгорания (недожога), $Q_{\text{изл}}$ - потери на излучение, $Q_{\text{дисс}}$ - потери на диссоциацию продуктов горения. Практически диссоциация продуктов горения вносит заметный вклад лишь при температуре выше 2000°C .

Различают высшую и низшую теплоту сгорания. В первом случае вода, как продукт горения, берётся в жидком виде, во втором – в парообразном. Поскольку количество выделившейся теплоты зависит от количества сгоревшего вещества, различают мольную теплоту сгорания и удельную теплоту сгорания. Т.е. теплоту, выделившуюся при сгорании 1 моля или килограмма горючего вещества.

Для расчёта удельной теплоты сгорания (в кДж/кг) часто используют *формулу Д.И. Менделеева*

$$Q_p = 339,4 C + 1257 H + 108,9 O + N - S - 25,9 H - W, \quad (1.3)$$

где X - содержание элемента в составе горючего в %(масс.), W – влажность.

Общий подход к вычислению теплот реакций основан на химической термодинамике. Условимся считать положительными теплоту, полученную системой и работу, совершённую системой. Тогда из первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) следует

$$Q = \Delta U + W, \quad (1.4)$$

где Q – теплота, полученная системой, ΔU - изменение внутренней энергии, W – работа, совершённая системой. Для бесконечно малых изменений имеем

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1.5)$$

dU - полный дифференциал внутренней энергии (не зависит от пути протекания процесса) $\delta Q, \delta W$ - бесконечно малые количества теплоты и работы, которые, в общем случае, зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Пусть система совершает только механическую работу расширения.

$$\delta W = p dV. \quad (1.6)$$

Подставляя (1.6) в (1.5) получим

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1.7)$$

При изохорном процессе $V = \text{const}$ $dV = 0$ и интегрируя (1.7) получим

$$Q_v = \Delta U, \quad (1.8)$$

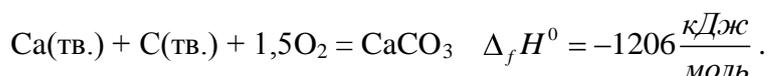
в изобарном процессе $p = \text{const}$ интегрирование (1.7) и простые преобразования дают

$$Q_p = U_2 + pV_2 - U_1 + pV_1 . \quad (1.9)$$

Величину $H = U + pV$ называют энтальпией (теплосодержанием) т.о.

$$Q_p = \Delta H \quad (1.10)$$

Из (1.8) и (1.10) следует, что в изохорном и изобарном процессах теплота приобретает свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути протекания процесса. Это положение получило название *закона Г.И. Гесса*. Начальным и конечным состоянием химической реакции являются исходные вещества и продукты реакции. Энтальпии простых веществ, устойчивых при стандартных условиях (298К и 0,10113 МПа) приняты равными нулю. Для сложных веществ рассматривают изменение энтальпии при их образовании из элементов.



Правило вычисления теплот реакции по энтальпиям образования веществ следует из закона Гесса.

$$\Delta_r H^0 = \sum_i^N \nu_i \Delta_f H_i^0 - \sum_j^M \nu_j \Delta_f H_j^0 , \quad (1.11)$$

здесь ν_i ν_j стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно. При этом в соответствии с соглашением о знаках если $\Delta_r H^0 < 0$ то реакция экзотермическая (выделяет тепло).

4. Теплоёмкость. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Теплоёмкостью – называют количество теплоты, необходимое для нагрева единицы массы вещества на 1 К. Различают *удельную* и *молярную* теплоёмкости, т.е. количество теплоты, необходимое для нагрева 1 кг. Или 1 моля вещества на 1 К.

Истинная молярная теплоёмкость определяется следующим образом

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.12)$$

где C – молярная теплоёмкость, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Для теплоёмкостей при постоянном объёме и давлении (изохорной и изобарной) с учётом (1.8) и (1.10) получаем

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v ; C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (1.13)$$

Рассмотрим зависимость теплоты процесса от температуры при постоянном объёме или давлении. Учитывая уравнения (1.13) получим

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p; \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V, \quad (1.14)$$

Уравнения (1.14) называют *уравнениями Кирхгоффа*.

Изменение теплоёмкости в ходе реакции определяется выражением

$$\Delta C_p = \sum_i^N \nu_i C_{p,i}(\text{прод}) - \sum_j^M \nu_j C_{p,j}(\text{исх}), \quad (1.15)$$

т.е. разностью между суммой теплоёмкостей продуктов реакции и исходных веществ.

Из уравнения (1.14) следует, что если изменение теплоёмкости в ходе реакции отрицательно (т.е. теплоёмкость продуктов меньше теплоёмкости исходных веществ) то и тепловой эффект реакции становится более отрицательным, реакция становится более экзотермичной.

$$\Delta C_p < 0; \frac{d\Delta H}{dT} < 0. \quad (1.16)$$

Для вычисления теплового эффекта процесса при T_2 ($p = \text{const}$) уравнение Кирхгоффа надо проинтегрировать.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (1.17)$$

Нужно иметь ввиду, что в интервале температур $T_1 - T_2$ не должно быть фазовых переходов веществ.

Обычно T_1 выбирают 298К, тогда $\Delta H_{T_1} = \Delta_r H^0$ - тепловой эффект реакции в стандартных условиях, вычисляемый по (1.11).

Теплоёмкость реальных веществ сложным образом зависит от температуры, поэтому для интегрирования уравнения Кирхгоффа используют следующие приближения:

1. Нулевое – теплоёмкость продуктов равна теплоёмкости исходных веществ, т.е. $\Delta C_p = 0$ и тепловой эффект реакции не зависит от температуры.
2. Первого порядка - $\Delta C_p = a = \text{const}$, тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + a (T_2 - T_1) \quad (1.18)$$

¹ Операторы Δ и ∂ обладают свойством коммутативности, т.е. $\Delta \partial x = \partial \Delta x$. Действительно, $\partial x_2 - x_1 = \delta x_2 - \delta x_1$.

Или принимая во внимание $a \approx \Delta C_p^{298}$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta_r H^0 + \Delta C_p T_2 - 298 \quad (1.19)$$

3. Второго порядка. Зависимость теплоёмкости от температуры аппроксимируется степенным рядом

$$\Delta C_p = a + bT + b'T^{-1} + cT^2 + c'T^{-2} + \dots \quad (1.20)$$