# 3. Тепловой баланс процессов горения

## 3.1 Расчёт теплоты сгорания

При тепловых расчётах определят, как правило, низшую теплоту сгорания вещества. Низшая теплота рассчитывается как количество тепла, выделяющегося при сгорании единицы количества вещества или единицы массы при газообразном состоянии воды как продукта реакции. В первом случае речь идёт о мольной теплоте сгорания, во втором – об удельной теплоте сгорания. Связь мольной и удельной теплоты сгорания даётся формулой

 ,

где  - низшая удельная теплота сгорания,  - низшая мольная теплота сгорания, *Mг* –молярная масса горючего.

Формулы, для расчёта низшей теплоты сгорания приводятся в таблице 3-1.

Табл. 3-1 Расчётные формулы для определения низшей теплоты сгорания.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вещество | Формула | Размерность |
| Индивидуальное вещество |     | кДж//моль |
| Сложное вещество |     | кДж/кг |

Формула представляет следствие из закона Гесса. Согласно этому следствию тепловой эффект реакции будет равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и теплот образования исходных веществ. Здесь  и  стандартные теплоты образования *i*- того продукта реакции и *j* – того исходного вещества, которые приводятся в справочной литературе, *ni* , *nj*- количества молей (стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции) продуктов и исходных веществ соответственно. Напомним из курса химии, что теплота образования простых веществ (т.е. состоящих из атомов одного вида кислорода, азота и др.) равна нулю. С учётом вышесказанного, и того, что уравнение реакции записывается так, чтобы коэффициент при горючем был равен единице, формула принимает вид

 .

Формула носит название формулы Д. И. Менделеева. Она применяется для расчёта теплот сгорания сложных веществ, если известен их состав в массовых процентах. Здесь C,H,S,N,O – содержание соответствующего элемента в массовых процентах, W - влажность горючего.

Теплоту сгорания газовоздушных смесей определяют по формуле

 ,

где *Qн* – низшая теплота сгорания газообразного горючего, *φ* – содержание горючего в смеси (в объёмных %). В случае нескольких горючих газов производится суммирование по всем горючим

 .

**Пример 1.** *Рассчитать мольную и удельную теплоту сгорания уксусной кислоты.*

Горючее – индивидуальное вещество. Для расчёта мольной теплоты сгорания воспользуемся следствием из закона Гесса . Запишем уравнение реакции

*CH3CO2H + 2(O2 +3,76N2) = 2CO2 + 2H2O + 2·3,76N2.*

Кислород и азот – простые вещества и их стандартные теплоты образования равны нулю. теплоты образования остальных участников реакции возьмём из справочных данных: *ΔfH0(CH3CO2H) = -*485,6 кДж/моль, *ΔfH0(CO2) = -*396,9 кДж/моль, *ΔfH0(H2O) = -*242,2 кДж/моль. Теплота сгорания уксусной кислоты будет равна  кДж/моль = 7,926·105 кДж/кмоль. Молярная масса уксусной кислоты – 64 кг/кмоль. По формуле удельная теплота сгорания будет  кДж/кг.

**Пример 2**. *Рассчитать низшую теплоту сгорания органического вещества состава С – 62%, H – 8%, O – 28%, S – 2%*.

Горючее – сложное вещество, для расчёта теплоты сгорания воспользуемся формулой Менделеева . кДж/кг.

**Пример 3.** *Рассчитать теплоту сгорания газовой смеси состава (в об. %) CH4 – 40%, C4H10 – 20%,O2 – 15%, H2S – 15%, NH3 – 10%, CO2 – 10%.*

Определим низшую теплоту сгорания каждого горючего газа в смеси *CH4, C4H10, H2S* и *NH3*  используя следствие из закона Гесса . Теплоты образования горючих продуктов реакции возьмём из справочных таблиц. Поскольку теплота образования азота равна нулю (простое вещество) то для простоты не будем включать азот воздуха в уравнение реакции.

Табл. 3-2. Теплоты сгорания компонентов газовой смеси.

|  |  |
| --- | --- |
| Уравнение реакции | Теплота сгорания, кДж/моль |
| *CH4 +2O2 = CO2 + 2H2O* |  |
| *C4H10 + 6,5O2 = 4CO2 + 5H2O* |  |
| *H2S +1,5O2 = H2O + SO2*  |  |
| *NH3 +0,75O2 = 0,5N2 + 1,5H2O* |  |

По формуле определим теплоту сгорания газовой смеси.

 кДж/моль = 1,2785·106 кДж/кмоль. Для пересчёта теплоты сгорания на 1 м3 следует разделить мольную теплоту сгорания на объём, занимаемый одним киломолем газа при нормальных условиях(22,413 м3). кДж/м3.

**Пример 4:** *Рассчитать теплоту сгорания 1 м3 стехиометрической смеси гексана с воздухом.*

Стехиометрический состав смеси находится из уравнения реакции

*C6H14 + 9,5(O2 + 3,76N2) = 6CO2 + 7H2O + 9,5·3,76N2*.

Весь объём участников реакции, т.е. сумму стехиометрических коэффициентов, примем за 100%. А количество горючего (1 моль) будет соответствовать стехиометрической концентрации . теплоту сгорания 1 м3 чистого гексана определим по формулам и . кДж/кмоль,  кДж/м3. Теплоту сгорания 1 м3 гексана с воздухом определяем по формуле .  кДж/м3.

## 3.2 Тепловой баланс и расчёт температуры горения

Под температурой горения понимают максимальную температуру, до которой нагреваются продукты горения. В технике и пожарном деле различают теоретическую, калориметрическую, адиабатическую и действительную температуру горения.

**Теоретическая температура горения** – это температура, при которой выделившаяся теплота горения смеси стехиометрического состава расходуется на нагрев и диссоциацию продуктов горения. Практически диссоциация продуктов горения начинается при температуре выше 2000 К

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

**Адиабатическая температура горения** – это температура полного сгорания смесей любого состава при отсутствии тепловых потерь в окружающую среду.

**Действительная температура горения** – это температура горения, достигаемая в условиях реального пожара. Она намного ниже теоретической, калориметрической и адиабатической, т.к. в реальных условиях до 40 % теплоты горения обычно теряется на излучение, недожог, нагрев избытка воздуха и т.д.

Экспериментальное определение температуры горения для большинства горючих веществ представляет значительные трудности, особенно для жидкостей и твёрдых материалов. Однако в ряде случаев теория позволяет с достаточной для практики точностью вычислить температуру горения веществ, основываясь только на знании их химической формулы, состава исходной горючей смеси и продуктов горения.

В общем случае используется зависимость вида

 ,

где *Qпг* – теплота, перешедшая в продукты горения (энтальпия или теплосодержание продуктов горения), *Vпг* – объём продуктов горения, *Cp* – удельная теплоёмкость продуктов горения при постоянном давлении, *Tг* – температура горения. Но напрямую пользоваться формулой нельзя, т.к. теплоёмкость есть функция температуры ().

Энтальпия продуктов горения определяется из уравнения теплового баланса.

 ,

 

где *Qпг* – энтальпия продуктов горения, *Qисп* – теплота испарения, *Qпот* – тепловые потери за счёт излучения (*Qи*), недожога (*Qнед*) и диссоциации (*Qдисс*) продуктов горения. В зависимости от рода учитываемых потерь теплоты в зоне горения (на излучение, недожог, диссоциацию продуктов горения) вычисляется та или иная температура.

Энтальпия продуктов реакции может быть представлена как сумма энтальпий всех продуктов реакции.

 ,

где *Vпг.i* – объём *i*-того продукта горения, *Cp,i* – его изобарная теплоёмкость, *Tг* – температура горения.

При кинетическом горении газопаровоздушных смесей потери теплоты из зоны горения пренебрежимо малы, поэтому для этих смесей действительная температура горения близка к адиабатической, которую и используют в пожарно-технических расчетах.

Для расчёта температуры горения составим уравнение теплового баланса, учитывая, что выделяющееся тепло нагревает продукты горения от начальной температуры *T0* до температуры *Tг*.

 ,

где *η* - коэффициент теплопотерь (доля потерь тепла на излучение, а также в результате неполноты сгорания). из уравнения теплового баланса следует

 

Трудность в определении температуры горения по этой формуле заключается в том, что теплоёмкость газа зависит от температуры. Так как газы нагреваются от температуры *T0* до температуры *Тг* , то в формулу необходимо подставить среднее значение теплоёмкости именно в этом интервале температур. Но температура горения нам неизвестна и мы хотим её найти. В этом случае можно поступить следующим образом. Среднее значение температуры горения большинства веществ в воздухе составляет примерно 1500 К. Поэтому с небольшой погрешностью в определении *Тг* для расчётов можно взять среднее значение теплоёмкости в интервале температур 273–1500 К.

## 3.3 Расчёт температуры горения методом последовательных приближений

Для более точных расчётов температуры горения используют метод последовательных приближений, по известной зависимости теплосодержания (энтальпии) продуктов горения от температуры. Если теплосодержание продуктов горения при *Т*=273 К принять равным нулю, то полное теплосодержание продуктов горения при *Тг* будет равно количеству теплоты, выделившейся в результате химической реакции. Учётом теплопотерь

 ,

где *Hпг,i* – энтальпия *i* – того продукта горения. Задача состоит в том, чтобы найти температуру, при которой будет справедливо это равенство. Энтальпии продуктов горения приведены в справочных таблицах.

Алгоритм расчёта приведён в табл. 3-3.

**Табл. 3-3. Алгоритм расчёта температуры горения.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № п/п | Определяемые параметры | Примечание |
| 1 | Объём и состав продуктов горения | *Vпг,i* §2.2 |
| 2 | Низшая теплота сгорания или количество тепла, пошедшего на нагрев продуктов горения (при наличии теплопотерь) | *Qн* §3.1 |
| 3 | Среднее значение энтальпии продуктов горения |    |
| 4 | Температура горения *T*1 по средней энтальпии с помощью справочным таблицам, ориентируясь на азот (наибольшее содержание в продуктах горения) |  |
| 5 | Теплосодержание продуктов горения с температурой *Т*1 |    |
| 6 | Теплосодержание продуктов горения с температурой *Т*2 Если Q1>Qпг то T2<T1, если Q1<Qпг то T2>T1 |  |
| 7 | Расчёт ведётся до получения неравенства  или  |  |
| 8 | Температура горения |     |

Температура взрыва, протекающего в изохорно-адиабатическом режиме (при постоянном объёме) рассчитывается по уравнению теплового баланса и алгоритму табл. 3-3, В отличие от горения вместо энтальпии продуктов горения используется их внутренняя энергия (также находимая по справочным таблицам)

 ,

где *Cv* – теплоёмкость при постоянном объёме кДж/моль·К, кДж/кг·К.

**Пример 5:** *Рассчитать адиабатическую температуру горения стехиометрической смеси этилового спирта (C2H6O) с воздухом.*

Так как горючее – индивидуальное вещество для определения состава и объёма продуктов горения запишем уравнение реакции.

*C2H6O + 3(O2 + 3,76N2) = 2CO2 + 3H2O + 3·3,76N2*.

Объёмы продуктов реакции  моля,  = 3 моля,  моля. Общий объём продуктов горения – 16,28 моля. Тепловой эффект реакции определим по следствию из закона Гесса .  кДж/моль. Средняя энтальпия продуктов горения - кДж/моль. Ориентируясь на азот, найдём первую приближённую температуру горения *T1* – 21000С. Рассчитаем при найденной температуре теплосодержание продуктов реакции. кДж/моль. Сравнивая находим , следовательно . Выбираем температуру 20000С. Находим теплосодержание продуктов горения при этой температуре кДж/моль. Так как  определим температуру горения по формуле .

**Пример 6:** *Рассчитать адиабатическую температуру горения органического вещества состава С – 60%, H – 7%, O – 25%, W – 8%.*

Горючее – сложное вещество, состав продуктов горения определяем по формулам §2.2. м3, м3, м3. Общий объём продуктов горения – 7,01295 м3. Теплоту сгорания (низшую) определим по формуле Менделеева . кДж/кг. Определим среднюю энтальпию продуктов горения  кДж/м3. По средней энтальпии, считая, что продукты горения состоят только из азота, определим примерную температуру горения – 21000С. Рассчитаем содержание всех продуктов горения при этой температуре. кДж/м3. Так как то выбираем следующую температуру . выберем *T2* – 19000C. для выбранной температуры теплосодержание всех продуктов горения составит  кДж/м3. Соблюдается неравенство , температуру горения можно найти по формуле линейной интерполяции , .

**Пример 7:** *Рассчитать действительную температуру горения фенола (C6H6O, кДж/моль)методом средних теплоёмкостей, если горение происходило в избытке воздуха (коэффициент избытка 2.2), а потери тепла составили 25%.*

Так как горючее – индивидуальное вещество составим уравнение реакции горения фенола.

*C6H6O + 7(O2 + 3,76N2) = 6CO2 + 3H2O + 7·3,76N2*

Определим объём и состав продуктов горения фенола.  моль, моль,  моль,  моль. Определяем низшую теплоту сгорания фенола  кДж/моль. Учитывая, что по условию 25% тепла теряется, найдём теплосодержание продуктов реакции  кДж/моль. По формуле определим температуру горения  К.

**Пример 8:** *Рассчитать температуру взрыва метановоздушной смеси стехиометрического состава.*

Расчет едём по алгоритму, изложенному в табл. 3-3. с учётом формулы . Составим уравнение реакции взрыва и найдём объём и состав продуктов горения

*CH4 + 2(O2 + 3,76N2) = CO2 + 2H2O + 2·3,76N2*.

Объёмы продуктов горения моль,  моля,  моля. Низшая теплота сгорания метана по формуле (для метана  кДж/моль) принимается равной теплоте взрыва.  кДж/моль. Средняя внутренняя энергия продуктов сгорания  кДж/моль. Ориентируясь на внутреннюю энергию азота, как главного компонента продуктов взрыва, находим приближённую температуру взрыва 27000С. Внутренняя энергия продуктов взрыва будет равна кДж/моль. Поскольку  то температуру *T2* выбираем меньше, чем *T1*. Для второго приближения выберем *T2* = 25000С. Внутренняя энергия продуктов взрыва при этой температуре будет  кДж/моль. Так как соблюдается неравенство  температуру взрыва можно найти методом линейной интерполяции по формуле . .

## 3.4 Задачи для самостоятельного решения

1. В каком случае в условиях пожара при горении бутана выделится больше тепла: при полном горении или неполном, протекающем по реакции *С4Н10 + 4,5О2*→*4СО+5Н2О***.** Ответ необходимо подтвердить расчётом с использованием закона Гесса.

2. Вычислить теплоту образования ацетилена (*C2H2)* из элементов, если его теплота горения равна 1411, 2 кДж/моль.

3. Определить теплоту сгорания 12 кг бензола (*C6H6*), если теплота его образования составляет -82,9 кДж/моль/

4. Определить теплоту образования пимелиновой кислоты (*С7Н12О4*), если теплота её сгорания составляет 3453, 5 кДж/моль.

5. Определить теплоту сгорания салициловой кислоты (*C7H6O3*), если теплота её образования составляет -589,5 кДж/моль.

6. Вычислить теплоту образования метана, если при сжигании 10 г его в стандартных условиях выделяется 556,462 кДж тепла.

7. Определить теплоту сгорания бензилового спирта (С7Н8О), если теплота его образования составляет -875, 4 кДж/моль.

8. При образовании октана (*C8H18*) из элементов выделяется 208,45 кДж/моль тепла. Рассчитать его теплоту горения.

9. Теплота образования ацетона (*C3H6O*) составляет -248,28 кДж/моль. Определить его теплоту горения и количество тепла, которое выделится при сгорании 30 г. вещества.

10. Рассчитать теплоту сгорания сульфапиридазина (С11Н12О3N4S) без учёта потерь на испарение влаги.

11. Определить теплоту сгорания сульфофенилгидразина (*С6Н8О3N2S*) с учётом потерь на испарение воды. Содержание влаги в веществе 20 %.

12. Определить теплоту сгорания 4, 4-диаминодифенилсульфона (*С12Н12О2N2S*) без учёта потерь на испарение влаги по формуле Д. И. Менделеева.

13. Определить теплоты сгорания 4, 6-диметилгексагидро-1, 3, 5-триазинтиона-2 (*С5Н9N3S*) по формуле Д. И. Менделеева.

14. Определить теплоту сгорания по формуле Д. И. Менделеева диаминомезитилен-6-сульфокислоты (*С9Н14О3N2S*), если содержание влаги в веществе 35 %.

15. Определить низшую теплоту горения древесины состава: С – 41,5%; Н – 6%; О – 43 %; N – 2%; W– 7,5%.

16. Определить теоретическую температуру горения ацетона (*C3H6O*) с использованием средних значений теплоёмкостей.

17. Определить теоретическую температуру горения пентана (*C5H12*) с использованием средних значений теплоёмкостей.

18. Определить теоретическую температуру горения октана (*C8H18*) и использованием средних значений теплоёмкостей.

19. Определить теоретическую температуру горения бензола (*C6H6*) с использованием средних значений теплоёмкостей.

20. Методом последовательных приближений рассчитать адиабатическую температуру горения пропанола (*C3H8O*).

21. Рассчитайте температуру горения для стехиометрической смеси горючего вещества с воздухом (табл. 3-4).

**Табл. 3-4.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **№ задания** | **Горючее** | **Формула** |
| **21.1** | Толуол | *C7H8* |
| **21.2** | Анилин | *C6H7N* |
| **21.3** | Глицерин | *C3H8O3* |
| **21.4** | Этиленгликоль | *C2H6O2* |
| **21.5** | Ацетон | *C3H6O* |
| **21.6** | Диэтиловый эфир | *C4H10O* |
| **21.7** | Пропилацетат | *C5H10O2* |
| **21.8** | Этанол | *C2H6O* |
| **21.9** | Пропанол-1 | *C3H8O* |
| **21.10** | Бутанол-1 | *C4H10O* |

22. Методом последовательных приближений рассчитать действительную температуру горения горючего вещества (табл. 3-5), если горение протекает при коэффициенте избытка воздуха α, а доля потерь тепла излучением составляет η.

**Табл. 3-5.**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **№ задания** | **Название вещества** | **Элементный состав (масс. %)** | **α** | **η** |
| ***C*** | ***H*** | ***O*** | ***S*** | ***N*** | ***W*** | ***A*** |
| **22.1** | Антрацит | 67,0 | 3,0 | 4,0 | 0,5 | 1,0 | 3,0 | 21,5 | 1,1 | 0,2 |
| **22.2** | Сланец | 24,2 | 1,8 | 4,5 | 3,0 | 2,0 | 25,0 | 39,5 | 1,2 | 0,3 |
| **22.3** | Керосин | 80,0 | 13,7 | 0,3 | 0 | 0 | 6,0 | 0 | 1,3 | 0,4 |
| **22.4** | Бензин | 85,0 | 8,0 | 5,0 | 0 | 2,0 | 0 | 0 | 1,4 | 0,3 |
| **22.5** | Солярка | 86,0 | 12,0 | 1,2 | 0,8 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 0,2 |
| **22.6** | Мазут | 84,0 | 10,0 | 2,0 | 3,0 | 0 | 1,0 | 0 | 1.6 | 0,3 |
| **22.7** | Древесина | 46,0 | 6,0 | 37,0 | 0 | 2,0 | 9,0 | 0 | 1.7 | 0,4 |
| **22.8** | Уголь | 72,0 | 6,0 | 4,0 | 2,0 | 3,0 | 13,0 | 0 | 1,8 | 0,3 |
| **22.9** | Церезин | 85,0 | 14,0 | 1,0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.7 | 0,2 |
| **22.10** | Торф | 30,0 | 5,0 | 12,0 | 5,0 | 2,0 | 10,0 | 36,0 | 1,6 | 0,3 |

23. Определить теоретическую температуру горения резины состава: *С* = 80 %, *Н*= 15 %, *S* = 2 %, *О* = 1 %, *N* = 2 %.

24. Определить действительную температуру горения бумаги состава: С = 55 %, Н = 25 %, N = 3 %, О = 15 %, Н2О = 2 %, если потери тепла за счёт недожога составили *ηнед* = 0,15, за счёт излучения *ηизл* = 0,20.

25. Определить действительную температуру горения пластмассы состава: С = 70 %, Н = 20 %, N = 5 %, О = 2 %, негорючие компоненты (наполнители) составили 3 %/, если потери тепла за счёт недожога составили *ηнед* = 0,20, за счёт излучения *ηизл* = 0,25. Коэффициент избытка воздуха α = 1, 4.