

Содержание

1. Основы химической термодинамики.....	4
1.1. Введение.....	4
1.2. Основные понятия и определения.....	4
1.3. Параметры газовых смесей.....	5
1.4. Классификация и общие свойства углеводородов.....	9
1.5. Основные законы химической термодинамики.....	11
2. Некоторые сведения из химической кинетики.....	14
2.1. Скорость простых химических реакций.....	15
2.2. Энергия активации. Закон Аррениуса.....	18
2.3. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие. Полнота сгорания топлива.....	20
2.4. Расчет температуры горения при отсутствии диссоциации.....	22
3. Основы теории горения и взрыва.....	24
3.1. Общие сведения.....	24
3.2. Воспламенение горючих смесей. Основные понятия.....	25
3.3. Тепловое самовоспламенение.....	26
3.4. Цепное самовоспламенение.....	31
4. Распространение пламени в неподвижной смеси и в ламинарном потоке.....	34
4.1. Распространение пламени в ламинарном потоке. Закон Михельсона.....	34
4.2. Горение в Бунзеновской горелке.....	38
4.3. Распространение пламени в бомбе.....	42
4.4. Устойчивость пламени в потоке газа.....	45
5. Распространение пламени в турбулентном потоке.....	47
5.1. Основные понятия теории турбулентности.....	47
5.2. Особенности распространения пламени в турбулентном потоке.....	55
6. Элементы теории детонации.....	58
6.1. Основные положения теории детонации.....	58
6.2. Детонация газов. Определение параметров детонации....	62
7. Особенности горения жидких и твердых топлив.....	65
7.1. Особенности горения жидких топлив.....	65
7.2. Особенности горения твердых топлив.....	72
8. Выбросы загрязняющих веществ камер сгорания ГТД и методы их уменьшения.....	77
8.1. Нормирование выбросов загрязняющих веществ.....	77
8.2. Методы уменьшения выбросов загрязняющих веществ... Литература	80 83

1. Основы химической термодинамики

1.1. Введение

Процесс горения представляет собой очень сложное сочетание различных процессов: химических реакций, диффузии, теплопроводности, течения газов с тепломассообменом и т.д. [1-10]. Наука о преобразовании энергии в химических реакциях называется *химической термодинамикой*.

1.2. Основные понятия и определения

1.2.1. Классификация систем

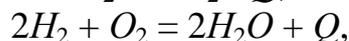
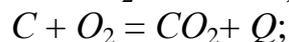
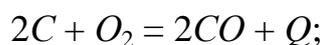
В термодинамике совокупность взаимодействующих между собой тел называется *термодинамической системой*. Тела, окружающие рассматриваемую систему, называют *внешней средой*. Если система не имеет взаимодействий с внешней средой, то она называется *изолированной*.

Термодинамические системы, которые однородны как по составу, так и по физическому строению, называются *гомогенными*, например, лед, вода, газы. Неоднородные системы называются *гетерогенными*, например, лед и вода, жидкость и пар и т.п. Отдельные однородные части гетерогенной системы называются *фазами*. В состоянии термодинамического равновесия каждая из фаз гетерогенной системы является гомогенной. По числу фаз гетерогенные системы называются двухфазными, трехфазными и т.д.

1.2.2. Классификация химических реакций

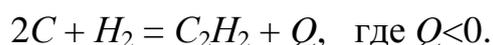
По энергетическому эффекту химические реакции разделяются на *экзотермические* (протекающие с выделением тепла) и *эндотермические* (протекающие с поглощением теплоты).

Примером экзотермических реакций могут служить процессы горения углерода и водорода, т.е. реакции вида:



где $Q > 0$ обозначает тепло (теплота реакции), выделяющееся при сгорании 1 моля окисляемого вещества (углерода, водорода).

Примером эндотермической реакции является образование ацетилена



В технике наиболее часто рассматривают реакции двух типов.

1. Реакции, протекающие при постоянном объеме (*изохорные*, $V = \text{const}$).

Примеры: сгорание топлива в экспериментальной бомбе (сосуде); сгорание топлива в поршневых двигателях легкого топлива.

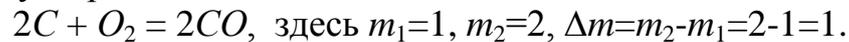
2. Реакции, протекающие при постоянном давлении (*изобарные*, $p=const$).

Пример. Сгорание топлива в проточной (открытой) системе – такой, как камера сгорания газотурбинного двигателя (ГТД).

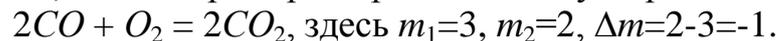
Если во время реакции число молей газообразных веществ изменяется, то это отразится на объеме реагирующих веществ (если реакция протекает при $p=const$) или на давлении в зоне реакции (при $V=const$). Учет изменения газообразных молей в результате реакции имеет решающее значение для определения теплоты реакции.

По изменению числа молей реагентов в ходе химических реакций их можно разделить на три группы.

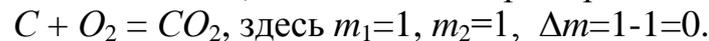
1. Группа реакций, протекающих с увеличением числа газообразных молей, $\Delta m = m_2 - m_1 > 0$, где m_1 - число молей в начале реакции, m_2 – после окончания реакции. Примером может служить реакция сгорания углерода:



2. Группа реакций, протекающих с уменьшением числа газообразных молей, $\Delta m < 0$. Пример - горение окиси углерода:



3. Группа реакций с $\Delta m = 0$, когда $m_2 = m_1$. Пример:



1.3. Параметры газовых смесей

1.3.1. Параметры идеальных газовых смесей

Для идеальных газов давление p газовой смеси равняется сумме парциальных давлений p_i , всех компонентов (*закон Дальтона*):

$$p = \sum p_i. \quad (1.1)$$

Под *парциальным давлением* понимается давление, которое имел бы данный компонент, если бы он один занимал объем V смеси при температуре смеси T .

На основании уравнения состояния

$$p_i = C_i R_\mu T, \quad (1.2)$$

где C_i - мольная концентрация i -го компонента; R_μ - универсальная газовая постоянная.

Подставив p_i в (1.1) и учитывая, что $C = \sum C_i$ - суммарная концентрация, получим: смесь газов также подчиняется уравнению состояния

$$p = CR_\mu T = \frac{R_\mu T}{v_\mu}, \quad (1.3)$$

где v_μ - молярный объем. Задание газовых смесей путем относительной молярной концентрации

$$r_i = \frac{C_i}{C}. \quad (1.4)$$

Подставив сюда C_i и C из (1.2) и (1.3), получим

$$r_i = \frac{P_i}{p}. \quad (1.4')$$

Обозначим через V_i объем компонента i при давлении p и температуре T . Тогда

$$p = C_i \frac{V}{V_i} R_\mu T.$$

Учитывая (1.3), получим

$$r_i = \frac{V_i}{V},$$

где r_i – относительная объемная доля i -го компонента.

Состав смеси можно характеризовать также массовыми долями разных компонентов:

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

где G – общая масса смеси в объеме V , G_i – масса компонента в том же объеме.

Установим связь между g_i и r_i . Для идеального газа

$$\frac{G_i}{V} = \mu_i C_i, \quad (1.5)$$

$$\frac{G}{V} = \mu C, \quad (1.5')$$

где μ_i – молекулярный вес компонента i , μ – средний или кажущийся молекулярный вес смеси.

Суммируя уравнение (1.5) по i и сравнивая с (1.5'), находим μ :

$$\mu = \frac{\sum \mu_i C_i}{C} = \sum \mu_i r_i = \frac{1}{\sum \frac{g_i}{\mu_i}}, \quad (1.6)$$

а поделив уравнение (1.5) на (1.5'), получим искомую связь между g_i и r_i :

$$g_i = \frac{\mu_i r_i}{\mu} = \frac{\mu_i r_i}{\sum \mu_i r_i} \quad \text{или} \quad r_i = \frac{g_i}{\mu_i \sum \frac{g_i}{\mu_i}}. \quad (1.7)$$

Для «весовой» концентрации, т.е. плотности $\rho = C/\mu$, уравнение состояния (1.3) принимает вид

$$p = \rho R_\Sigma T,$$

где $R_\Sigma = R/\mu$ – газовая постоянная смеси.

1.3.2. Горючие смеси. Характеристики горючих смесей

Теплотворная способность горючего – количество теплоты, выделившееся после сгорания в воздухе 1 кг горючего при стандартных условиях.

Теплота сгорания топлива

Различают высшую и низшую теплоту сгорания топлива. *Высшей теплотой сгорания* H_0 называют количество тепла, выделяющегося при полном сгорании 1кг топлива при $p=760$ мм рт. ст., при этом количество теплоты определяют после охлаждения продуктов сгорания до 18°C , при этом вода, входящая в их состав, переводится в жидкое состояние и охлаждается до 0°C .

В процессе конденсации водяных паров выделяется тепло: $2256,8\text{кДж/кг}$ (539ккал/кг), при охлаждении конденсата от 100°C до 0°C выделяется $418,7\text{кДж/кг}$ (100ккал/кг). Всего выделяется $2675,5\text{кДж/кг}$ (639ккал/кг).

Низшей теплотворностью H_u называют количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1кг топлива при $p=760$ мм.рт.ст., причем считается, что получающийся при сгорании водяной пар не конденсируется, но охлаждается до 18°C .

Разница между высшей и низшей теплотой сгорания составляет около 600ккал (2512кДж/кг) на 1кг водяного пара, содержащихся в продуктах сгорания. При охлаждении пара от 100°C до 20°C выделяется $0,48 \times 80 = 38,4\text{ккал/кг}$ ($160,8\text{кДж/кг}$), где $0,48$ - теплоемкость пара. Разность $639 - 38,4 \approx 600\text{ккал/кг}$.

Имеются эмпирические формулы для определения H_u и H_0 . Формула Менделеева:

$$H_0 = 81C + 300H - 26(O - S), \text{ ккал/кг},$$

где: H_0 - высшая теплотворность, C - содержание углерода в %, H - содержание водорода в %, O - содержание кислорода в %, S - содержание серы в %.

Пример. Для керосина состава $C=85,5\%$ и $H=14,5\%$ по этой формуле получаем: $81 \times 85,5 + 300 \times 14,5 \approx 11276\text{ккал/кг}$ (или $4,187 \times 11276 = 47210\text{кДж/кг}$).

Низшая теплотворность топлива $H_u = H_0 - 600w$, ккал/кг., где w - количество воды, содержащейся в продуктах сгорания 1кг топлива. Для рассматриваемого примера $H_u \approx 43200\text{кДж/кг}$.

В работе [7] дается следующая формула:

$$H_u = 81C + 246H + 26(S - O) - 6w',$$

где w' - вода, присутствующая в топливе как механическая примесь.

Химический состав топлива

Зная химическую формулу горючего или окислителя $C_nH_mO_k$, можно посчитать элементарный состав данного компонента:

$$g_C = 12 \frac{n}{\mu}, \quad g_H = \frac{m}{\mu}, \quad g_O = 16 \frac{k}{\mu}, \dots,$$

где μ — молекулярный вес компонента $\mu = 12n + m + 16k + \dots$

Химический состав углеводородных топлив характеризуется относительным весовым содержанием отдельных элементов C, H, \dots и

суммарным молекулярным весом μ (например, для бензина $\mu \approx 100$, для керосина $\mu = 160 \div 180$ и т.д.).

По заданным g_C , g_H и μ можно определить количество молей каждого элемента n , m , ... и составить условную химическую формулу данного горючего. Например, для бензина состава $g_C=0,849$, $g_H=0,151$ получим

$$n = 100 \frac{0,849}{12} = 7,07, \quad m = 100 \frac{0,151}{1,01} = 15,0.$$

Тогда условная формула данного бензина $C_{7,07}H_{15,0}$.

Характеристика состава горючей смеси

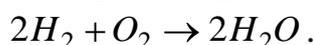
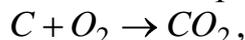
Важной характеристикой горючей смеси является коэффициент избытка окислителя (воздуха)

$$\alpha = \frac{G_r}{L_0 G_0} = \frac{g_r}{L_0 g_0}, \quad (1.8)$$

где L_0 - стехиометрический коэффициент, т.е. количество окислителя, требующегося для стехиометрического сжигания 1кг горючего; G_r , G_0 - соответственно веса горючего и окислителя в смеси.

«Богатая смесь», если $\alpha < 1$, «бедная смесь», если $\alpha > 1$. Если $\alpha = 1$, то смесь стехиометрическая.

Пример. Пусть состав горючего характеризуется величинами g_{Cr} , g_{Hr} , g_{Or} и окислителя g_{Co} , g_{Ho} , g_{Oo} . Стехиометрические реакции горения:



Если моли выразить в килограммах, то, например, для сгорания 4кг H_2 требуется 32кг O_2 или на 1кг H_2 нужно 8кг O_2 . Тогда на 1кг горючего кислорода (кг) нужно:

$$\frac{8}{3} g_{Cr} + 8g_{Hr} - g_{Or}.$$

В 1кг окислителя свободного кислорода содержится

$$g_{Oo} - \frac{8}{3} g_{Co} + 8g_{Ho},$$

где g_{Co} и g_{Ho} - весовое содержание C и H в 1кг окислителя, на сжигание которых необходимо затратить некоторое количество O_2 . Следовательно,

$$L_0 = \frac{\frac{8}{3} g_{Cr} + 8g_{Hr} - g_{Or}}{g_{Oo} - \frac{8}{3} g_{Co} + 8g_{Ho}}. \quad (1.9)$$

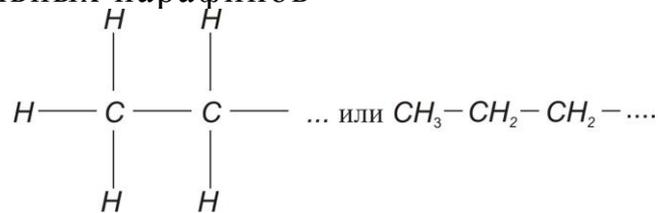
Если окислитель - воздух, то $g_{Ho}=0$, $g_{Co}=0$ и $g_{Oo}=0,232$, откуда

$$L_0 = 11,5g_{Cr} + 34,5g_{Hr} - 4,31g_{Or}. \quad (1.10)$$

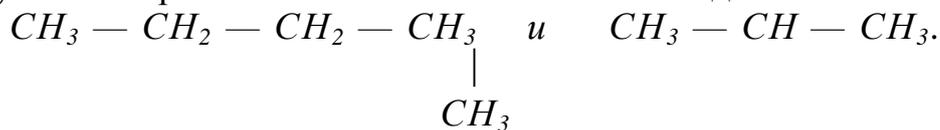
Например, для керосина (состав: $g_C=0,86$ и $g_H=0,14$) в воздухе $L_0=14,75$ кг воздуха на 1кг керосина.

1.4. Классификация и общие свойства углеводородов

Нефть и природный газ являются смесью различных углеводородов. Углеводородные горючие классифицируются по гомологическим рядам. Наиболее стабильными являются углеводороды *парафинового* или метанового ряда. Состав парафинов характеризуется формулой C_nH_{2n+2} . Структурная формула нормальных парафинов

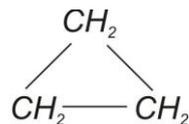


При $n > 3$ существуют изомеры с разветвленной цепью. Примером могут служить *n*-бутан и изобутан, структурные формулы которых соответственно имеют вид



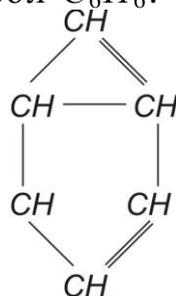
При малых n парафины являются газами при нормальных условиях, например, метан CH_4 , бутан C_4H_{10} . При $5 < n < 16$ парафины являются жидкостями, например октан C_8H_{18} . При $n > 16$ парафины находятся в твердом состоянии.

Нафтовый ряд (или циклопарафины) имеют состав C_nH_{2n} . Циклопарафины получают из парафинов путем удаления из цепи крайних атомов H и замыкания цепи в кольцо, как это можно видеть на примере циклопропана C_3H_6 :



Циклопарафины — это относительно прочные соединения, не реагирующие ни с серной кислотой, ни со щелочами.

Ароматический или бензольный ряд имеет состав C_nH_{2n-6} . Это непредельные углеводороды циклического строения. Начальным членом ряда является бензол C_6H_6 :



В сложных ароматиках один или несколько атомов H в кольце замещаются алкильной группой CH_3 . Примером может

служить толуол C_7H_8 . Ароматические углеводороды характеризуются высокой стойкостью против детонации в двигателях.

Этиленовый, или олефиновый, ряд относится к непредельным углеводородам с двойными связями состава C_nH_{2n} . Представителями этого ряда являются: этилен $CH_2=CH_2$, пропилен $CH_3-CH=CH_2$ и т.д. Олефины легко присоединяют водород и превращаются в предельные углеводороды. Поэтому при длительном хранении в обычных условиях они неустойчивы.

Фракционный состав продуктов переработки нефти характеризуется кривой разгонки, которая представляет собой зависимость между испарившейся долей горючего и температурой смеси.

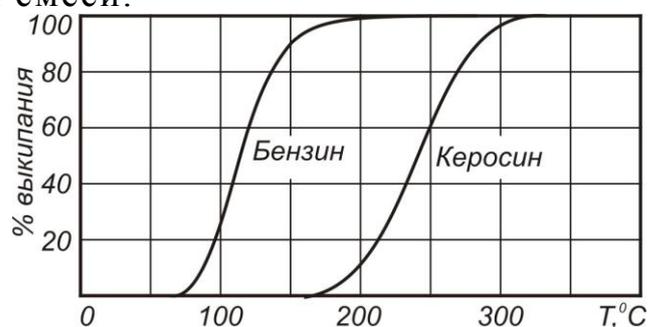


Рис. 1.1. Кривые разгонки для легкого бензина и тракторного керосина

На рис. 1.1 изображены кривые разгонки для бензина и для тракторного керосина. Видно, что 98% бензина испаряется при температуре $180^{\circ}C$. Для керосина это наступает только при $300^{\circ}C$. При температуре больше $350^{\circ}C$ почти все высокомолекулярные углеводороды разлагаются (*крекинг*) с образованием более легких молекул.

При сгорании молекулы углеводорода конечными продуктами получают углекислота и вода. Чем сложнее молекула, тем больше энергии заключено во внутренних связях и тем меньше тепловой энергии выделяется при сгорании одной молекулы в расчете на единицу веса. Например, для парафинового ряда теплота сгорания метана CH_4 составляет $212,8$ ккал/моль, а гексана C_6H_{14} составляет $1002,4$. Молекулярный вес метана и гексана соответственно равняется 16 и 86, и, следовательно, теплотворные способности (высшие) получают соответственно 13200 и 11650 ккал/кг.

Известно, что в гомологических рядах энергетические интервалы между членами ряда примерно постоянны. В парафиновом ряду присоединение каждой новой метиленовой группы CH_2 вызывает увеличение теплоты реакции на

157,5 ккал/моль. Таким образом, теплота реакции углеводородов парафинового ряда C_nH_{2n+2} может быть вычислена [11] по формуле

$$Q_{C_nH_{2n+2}} = Q_{CH_4} + 157,5(n-1) = 212,8 + 157,5(n-1) \text{ ккал/моль,}$$

что дает на единицу веса

$$H_0 = \frac{Q_{C_nH_{2n+2}}}{14n+2} = 6900 \frac{11,4n+4}{7n+1} \text{ ккал/кг.}$$

В [11] приводится также обобщенная формула для расчета высшей теплотворной способности углеводородов типа C_nH_{2n+2a} :

$$H_0 = 26640 \frac{3n+a}{7n+a} \text{ ккал/кг.}$$

1.5. Основные законы химической термодинамики

Теплота, выделяемая в реакциях, считается положительной ($Q > 0$), а поглощаемая теплота - отрицательной ($Q < 0$). Изменение внутренней энергии ΔU в системе идет на совершение работы, которая представляет собой алгебраическую сумму, складывающуюся из работы ΔA против внешних сил, а также тепла Q , выделяющегося (или поглощаемого) в ходе реакции. Работа, совершаемая в результате химической реакции, называется *работой реакции*.

1.5.1. Внутренняя энергия. Энтальпия. Тепловой эффект химической реакции

При отсутствии химических превращений внутренняя энергия идеального газа составляется из поступательной, вращательной и колебательной энергии молекул U_M и из энергии молекул U_0 , характеризующей внутриатомные движения при температуре абсолютного нуля. Газы обладают, кроме того, потенциальной химической энергией U_x , величина которой зависит от химического сродства между конкретными газами. В химической термодинамике внутренняя энергия U состоит из трех частей: $U = U_M + U_0 + U_x$, из которых только первая является функцией состояния газа. Прибавление к $U_M + U_0$ постоянной для данного газа величины U_x не должно отразиться на правильности написания всех термодинамических формул.

Другая термодинамическая функция - *энтальпия* (или теплосодержание) I отличается от внутренней энергии на работу проталкивания $pV=RT$, т.е.

$$I = U + pV = U + RT. \quad (1.11)$$

1.5.2. Первый закон термодинамики. Закон Гесса

Количество теплоты Q , которое передано от реагирующей системы в окружающую среду считается положительным. Работа

расширения L , совершенная системой, и увеличение внутренней энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ считаются положительными.

Первый закон термодинамики является выражением закона сохранения энергии: уменьшение внутренней энергии ΔU системы равно работе системы против внешних сил ΔA и теплоты $Q > 0$, выделяющейся в ходе химической реакции, т.е.

$$\Delta U = \Delta A + Q, \quad (1.12)$$

где $\Delta U = U_1 - U_2$ - разность свободных энергий системы в начальном и конечном состояниях.

Если скорость c движения системы изменяется, то в уравнении (1.11) вместо ΔU нужно писать ΔE , где E - полная энергия системы, включая и кинетическую, т.е. $\Delta E = \Delta \left(U + \frac{c^2}{2} \right)$.

Если в ходе химической реакции происходит изменение объема системы от V_1 до V_2 и при этом не совершаются другие виды работ, то работа ΔA против внешних сил будет равна [12]:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

С учетом сказанного можно записать

$$\Delta U = Q + \Delta A_{\text{хим}} + \int p dV. \quad (1.13)$$

Применительно к реакциям горения топлива, в ходе которых можно пренебречь «химической» работой (приняв $\Delta A_{\text{хим}} = 0$), уравнение (1.13) примет вид

$$Q = (U_1 - U_2) - \int p dV. \quad (1.14)$$

Практическое значение имеют два частных случая.

1. Изохорная реакция ($V = \text{const}$).

При $V = \text{const}$, $dV = 0$ и $\int p dV = 0$. Поэтому уравнение (1.14) примет вид

$$Q_v = (U_1 - U_2), \quad (1.15)$$

где Q_v - теплота изохорной реакции. Теплота изохорной реакции равна уменьшению внутренней энергии системы.

2. Изобарная реакция ($p = \text{const}$).

Если $p = \text{const}$, то $\int p dV = p(V_2 - V_1)$. Подставляя это значение в уравнение (1.14), получим

$$Q_p = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2), \quad (1.16)$$

но $U + pV = I$, где I - энтальпия системы. Поэтому в данном случае

$$Q_p = I_1 - I_2, \quad (1.17)$$

где Q_p - теплота изобарной реакции. Таким образом, в изобарной реакции теплота Q_p равна уменьшению энтальпии системы.

Найдем зависимость между Q_v и Q_p . Запишем уравнение (1.16) в виде: $Q_p = (U_1 - U_2) - p(V_2 - V_1)$. Если в ходе обоих процессов начальные и конечные состояния одинаковы, то изменение внутренней энергии $U_1 - U_2$ в них будет одинаковым (поскольку внутренняя энергия - функция

состояния). Подставляя в формулу для Q_p выражение U_1-U_2 из уравнения (1.15), получим

$$Q_p=Q_v-p(V_2+V_1). \quad (1.18)$$

Для вычисления соотношения между Q_p и Q_v воспользуемся уравнением состояния для идеального газа $pV=mRT$, где R - универсальная газовая постоянная ($R=8,31$ кДж/(кмоль град)), m - число молей газообразных веществ. Из уравнения (1.7) получим

$$p(V_2-V_1)=(m_2-m_1)RT=\Delta mRT,$$

где Δm - изменение числа газообразных молей; T - температура исходных и конечных продуктов. Тогда уравнение $L=\int pdV$ получает такой вид:

$$Q_p=Q_v-\Delta mRT, \quad (1.19)$$

То есть в реакциях при $\Delta m>0$, выполняется $Q_p<Q_v$; в реакциях при $\Delta m<0$, получается $Q_p>Q_v$.

Тепловые эффекты приписывают к химической формуле реакции. Например, при $p=const$ и $T=291K$



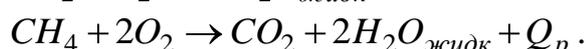
где $136640 \text{ кал} = Q_p$. Если Q_p дается в калориях на $1 \text{ г} \cdot \text{моль}$ конечного продукта, то уравнение имеет вид



Закон Гесса: тепловой эффект не зависит от пути реакции. Поэтому можно вычислить тепловой эффект результирующей реакции, если известны тепловые эффекты исходных реакций. Например, зная, что $O_2 + C = CO_2 + Q_1$ и $2CO + O_2 = 2CO_2 + Q_2$, можно найти Q_3 в реакции $2C + O_2 = 2CO + Q_3$. Действительно, подставив $2CO$ из третьей реакции во вторую и сопоставляя результат с первой реакцией, найдем: $Q_3=Q_2 - 2Q_1$.

Тепловой эффект можно вычислить, если известны теплоты образования компонентов или теплоты горения.

Пример. Расчет H_u метана (CH_4), если известна теплота его образования $17,87 \text{ ккал/г} \cdot \text{моль}$ и теплоты горения C и H_2 ($94,03$ и $68,32 \text{ ккал/г} \cdot \text{моль}$ воды) [13]. Составляем термохимические уравнения:



Из второго и третьего уравнений подставляем C и $2H_2$ в первое и сопоставляем с четвертым. В результате получаем

$$Q_p = 2 \cdot 68,32 + 94,03 - 17,87 = 212,8.$$

Поскольку скрытая теплота испарения воды $10,5 \text{ ккал/моль}$, а молекулярный вес метана равен 16 , получим для метана

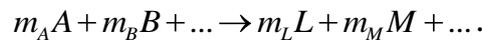
$$H_u = \frac{212,8 - 2 \cdot 10,5}{16} = 11,98 \frac{\text{ккал}}{\text{г}} \approx 12000 \frac{\text{ккал}}{\text{кг}}.$$

1.5.3. Зависимость теплового эффекта (теплоты) реакции от температуры. Закон Кирхгофа

Пусть тепловой эффект реакции при постоянном объеме и стандартной температуре T_1 равняется Q_{v1} . Тогда справедливо соотношение (1.15). Дифференцируя его по T , получим

$$\frac{dQ_v}{dT} = - \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v,$$

здесь $-\Delta U = \sum (U_i m_i)_{\text{нач}} - \sum (U_i m_i)_{\text{кон}}$, где U_i - внутренние энергии исходных и конечных компонентов; m_i - количество молей компонентов A, B, \dots и L, M, \dots , участвующих в реакции



Из термодинамики известно, что:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$

где c_v - молярная теплоемкость. Следовательно,

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum (c_{vi} m_i)_{\text{нач}} - \sum (c_{vi} m_i)_{\text{кон}} = -\Delta c_v.$$

После интегрирования получаем формулу Кирхгофа:

$$Q_{v2} = Q_{v1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT. \quad (1.20)$$

Аналогично для процесса при постоянном давлении

$$Q_{p2} = Q_{p1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT, \quad (1.21)$$

где Δc_p - алгебраическая разность между теплоемкостью продуктов реакции и теплоемкостью исходных веществ. Чем больше Δc_p , тем сильнее влияние температуры на тепловой эффект. В дифференциальной форме закон Кирхгофа имеет вид $\frac{dQ}{dT} = c_{v1} - c_{v2}$.

Пример. Тепловой эффект Q_p реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ при $T_1=298\text{K}$ составляет 115,6ккал, а при $T_2=1000\text{K}$ увеличивается до 118,5. Соответствующие цифры для реакции $CO_2 + C = 2CO$ составляют: $Q_{p1} = -41,2\text{ккал}$ и $Q_{p2} = -43,4\text{ккал}$.

2. Некоторые сведения из химической кинетики

2.1. Скорость простых химических реакций

Скорость реакции выражается формулой

$$W_i = - \frac{dC_i}{dt}, \quad (2.1)$$

где C_i - концентрация одного из исходных компонентов, участвующих в реакции. В зависимости от размерности C_i меняется и размерность W_i . Знак «минус» использован для того, чтобы W_i была положительна, поскольку в процессе реакции C_i уменьшается. Для продуктов реакции C_j :

$$W_j = \frac{dC_j}{dt}. \quad (2.2)$$

Обоснование закона (*действующих масс*) в том, что реакция осуществляется только при взаимных столкновениях молекул, а частота столкновений пропорциональна концентрациям.

Скорость прямой реакции:

$$W_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{m_A} C_B^{m_B} \dots, \quad (2.3)$$

где коэффициент k_A , зависящий от температуры и вида реакции, называется константой скорости реакции. Размерность k_A зависит от m_A , m_B и от размерности C и t .

Скорость обратной реакции:

$$W_{-A} = \frac{dC_A}{dt} = k_{-A} C_L^{m_L} C_M^{m_M} \dots, \quad (2.4)$$

где индекс $-A$ показывает, что данная величина относится к обратной реакции.

В смеси исходных веществ и продуктов реакции наблюдаются два противоположных процесса: один сопровождается исчезновением молекул A , а другой, наоборот, их появлением. Суммарное уменьшение концентрации C_A будет происходить со скоростью

$$W = W_A - W_{-A}.$$

Рано или поздно скорости W_A и W_{-A} сравняются так, что суммарная скорость станет равной нулю. Наступит состояние *химического равновесия*. В этом случае

$$\frac{k_A}{k_{-A}} = \frac{C_L^{m_L} C_M^{m_M} \dots}{C_A^{m_A} C_B^{m_B} \dots} = K_C, \quad (2.5)$$

где K_C - константа равновесия. Зная K_C и константу скорости какой-либо реакции, можно найти константу скорости обратной реакции:

$$k_{-A} = \frac{k_A}{K_C}.$$

Если скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации только одного из компонентов, например A , а от концентрации остальных компонентов не зависит, то кинетическое уравнение (первого порядка) имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A. \quad (2.6)$$

Кинетическое уравнение второго порядка:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B. \quad (2.7)$$

Этим уравнением описываются все бимолекулярные реакции, т.е. такие, в которых участвуют две молекулы и реакция происходит при их соударении ($m_A=m_B=1$; $m_C = \dots = 0$). Уравнение второго порядка может быть применено и для сложных реакций, если определяющая стадия этой реакции идет по бимолекулярному механизму.

Для реакций третьего порядка уравнение

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C. \quad (2.8)$$

Химическая реакция здесь происходит при одновременном соударении трех молекул (тримолекулярная реакция).

Если пренебречь скоростью обратной реакции, то уравнение (2.8) - дифференциальное. Обозначив начальную концентрацию реагирующего вещества через a , после интегрирования при $k=\text{const}$ (т.е. для изотермической реакции) получим

$$\ln \frac{a}{C_A} = kt. \quad (2.9)$$

Характеристическое время t_e - время, в течение которого начальная концентрация a уменьшается в e раз («время релаксации»). Время полураспада $t_{1/2}$ - время, в течение которого a уменьшается в два раза.

Из (2.9) получим

$$t_e = \frac{1}{k} \quad \text{и} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Значения t_e и $t_{1/2}$ не зависят от начальной концентрации a . Измеряя в эксперименте эти времена, можно однозначно определить константу скорости реакции первого порядка.

Аналогично для реакции второго порядка $A+B$ при начальных концентрациях a и b получим после интегрирования (2.8) при $k=\text{const}$

$$C_A = a \frac{(b-a)e^{-(b-a)kt}}{b - ae^{-(b-a)kt}}, \quad C_B = b \frac{b-a}{b - ae^{-(b-a)kt}}$$

откуда

$$k = \frac{1}{(b-a)t} \ln \frac{a C_B}{b C_A}.$$

В частном случае, когда $C_A=C_B=C$ и $a=b$, имеем

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad \text{и} \quad k = \frac{a-C}{aCt}.$$

Отсюда время полураспада $t_{1/2} = \frac{1}{ka}$, т.е. зависит от начальной концентрации.

Измерив время полураспада для смеси исходных веществ, взятых в одинаковых концентрациях a_1 , и затем повторив опыт для другой концентрации a_2 , можно сравнить времена t_1 и t_2 . Если $t_1 \approx t_2$, то реакция первого порядка. Если $t_1/t_2 \approx a_2/a_1$, то реакция второго порядка и т.д. Для реакций любого порядка m можно показать, что при одинаковых начальных концентрациях

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{m-1}. \quad (2.10)$$

Влияние давления на скорость реакции

Влияние давления на скорость протекания реакции зависит от *порядка* реакции. Если температура остается неизменной и задан состав исходной газовой смеси, то по уравнению состояния для каждой из концентраций можно написать: $p_a = aR_\mu T$, $p_b = bR_\mu T$. Здесь a, b, \dots , - молярные концентрации, а p_a, p_b, \dots , - парциальные давления соответствующих газов. Если общее число молей в единице объема есть z , то точно таким же образом можно написать $p = zR_\mu T$, где p - общее давление. Отсюда $p_a = \frac{a}{z}p$, $p_b = \frac{b}{z}p$, и т.д. Величины $\frac{a}{z}, \frac{b}{z}$ и т.д. есть относительные объемные концентрации. Обозначая их через A, B и т.д., получим: $p_a = Ap$,

$$a = \frac{p_a}{R_\mu T} = \frac{p}{R_\mu T} A, \quad \text{где} \quad A = \frac{a}{z}; \quad p_b = Bp, \quad B = \frac{b}{z}. \quad \text{Рассмотрим}$$

мономолекулярный процесс, описываемый уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = k \cdot a = k \frac{p_a}{R_\mu T} = k \cdot \frac{p}{R_\mu T} A,$$

в этом случае скорость превращения вещества прямо пропорциональна давлению $\frac{dm}{d\tau} \sim p$.

Для *бимолекулярной* реакции

$$\frac{dm}{d\tau} = k \cdot ab = k \frac{p^2}{R_\mu T^2} \cdot AB,$$

т.е. $\frac{dm}{d\tau} \sim p^2$. Соответственно для *тримолекулярной* реакции получим

$$\frac{dm}{dt} = k \frac{p^3}{R_{\mu} T^3} \cdot A \cdot B \cdot C,$$

где k - константа скорости реакции.

2.2. Энергия активации. Закон Аррениуса

Количество взаимных соударений реагирующих молекул растет $\sim \sqrt{T}$, что способствует росту скорости реакции. Например, для многих реакций увеличение температуры всего на 10°C приводит к увеличению константы скорости в 2÷4 раза.

Пример. Время полураспада йодистого водорода по уравнению $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$. При $T=373\text{K}$ время полураспада составляет 314000 лет, при $T=666\text{K}$ оно уменьшается до 1,3 часа, а при $T=973\text{K}$ $t_{1/2}=0,12$ с.

Аррениус: для совершения химической реакции необходимо предварительное ослабление или разрыв внутренних связей стабильной молекулы, для чего необходимо затратить некоторое количество энергии E . Чем больше тепловая энергия соударяющихся молекул, тем больше вероятность перестройки внутренних связей и создания новых молекул. При $E=\text{const}$ частота соударений, заканчивающихся реакцией, будет расти значительно быстрее, чем \sqrt{T} .

Энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, препятствующего сближению реагирующих молекул и образованию продуктов реакции, называется *энергией активации* E_a . Таким образом, элементарный акт химической реакции происходит лишь при столкновении тех молекул, кинетическая энергия которых больше E_a .

Энергия активации E_a обычно выше средней энергии теплового движения молекул. Чем ниже энергия активации, тем чаще будут происходить столкновения молекул, приводящие к образованию продуктов реакции, тем выше будет скорость химической реакции. Увеличение T приводит к увеличению числа молекул, обладающих избыточной энергией, превышающих E_a . Этим и объясняется увеличение скорости химической реакции при возрастании температуры (рис. 2.1).

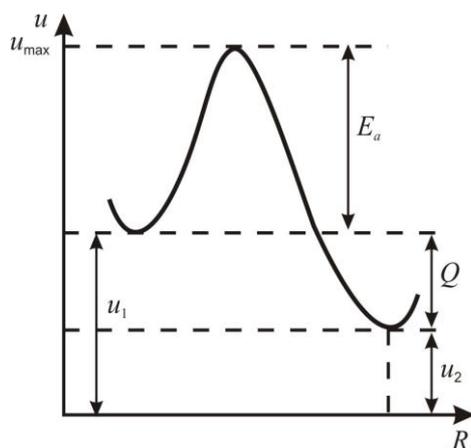


Рис. 2.1. Теплота горения Q и энергия активации $E=u_{\text{max}}-u_1$

В наиболее простых случаях константы скоростей химических реакций могут быть определены на основании общих соотношений молекулярно-кинетической теории (см., например, [6,10]).

Обозначим через n_A и n_B количества молекул A и B в 1см^3 . Скорость реакции будет равна числу Z таких соударений молекул A и B в единицу времени, энергия которых больше энергии активации E . Для идеального газа Z определяется на основании закона распределения энергий Максвелла–Больцмана

$$Z = n_A n_B d_{\text{cp}}^2 e^{-\frac{E}{RT}} \sqrt{\frac{8\pi R_{\mu} T}{\mu_{\text{пр}}}}. \quad (2.11)$$

Здесь $d_{\text{cp}} = (d_A + d_B)/2$ - средний эффективный диаметр сталкивающихся молекул, $\mu_{\text{пр}} = \mu_A \mu_B / (\mu_A + \mu_B)$ - приведенный молекулярный вес, $R_{\mu} = 8,315 \cdot 10^7$ эрг/град. - универсальная газовая постоянная, μ_A, μ_B - молекулярные веса.

В большинстве случаев экспериментальные величины получаются значительно меньше теоретических. Поэтому в расчетную формулу вводят так называемый вероятностный или *стерический* коэффициент P . В результате формула для расчета скорости бимолекулярной реакции, называемая *формулой Аррениуса*, принимает следующий вид

$$W = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = P n_A n_B d_{\text{cp}}^2 e^{-\frac{E}{RT}} \sqrt{\frac{8\pi R_{\mu} T}{\mu_{\text{пр}}}}. \quad (2.12)$$

Сравнивая полученную формулу с уравнением (2.8) реакций второго порядка, можно получить выражение для константы скорости этой реакции

$$k = P d_{\text{cp}}^2 \sqrt{\frac{8\pi R_{\mu} T}{\mu_{\text{пр}}}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (2.13)$$

Сильное влияние температуры на скорость реакции объясняется в основном фактором Аррениуса $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$. Поэтому при приближенных расчетах предэкспоненциальный множитель часто принимают не зависящим от T .

Анализ формулы (2.12) показывает, что с ростом T темп роста W сначала увеличивается, достигает некоторой максимальной величины, а затем уменьшается, другими словами, кривая W по T имеет точку перегиба. Приравняв нулю вторую производную от W по T , найдем температуру, соответствующую точке перегиба

$$T_{\text{п}} = \frac{E}{2R_{\mu}}.$$

Легко видеть, что эта температура достаточно высока. Например, при $E=20000$ кал/(г-моль) $T_n=5000$ К. При использовании формулы (2.12) для численных расчетов следует учитывать размерности входящих в нее величин.

Для практических расчетов значения d_A и d_B берут из косвенных данных, например из экспериментальных измерений вязкости. В табл. 2.1 [14] приводятся эффективные диаметры молекул некоторых газов. Если точное значение его неизвестно, то без большой ошибки можно принимать $d_{cp} \approx (4 \div 5) \cdot 10^{-8}$ см.

Таблица 2.1

Длина свободного пробега l и эффективный диаметр d газовых молекул при $T=298$ К и $p=760$ мм рт. ст.

Вещество	Мол. вес, μ	$l \cdot 10^6$, см	$d \cdot 10^8$, см
Водород	2,016	11,77	2,74
Метан	16,03	5,16	4,14
Аммиак	17,03	4,51	4,43
Водяной пар	18,02	4,18	4,60
Этан	30,05	3,15	5,30
Кислород	32,00	6,79	3,61
Углекислый газ	44,00	4,19	4,59
Воздух	28,90	6,40	3,72

Формулу (2.12) можно написать в таком виде

$$W = P n_A n_B k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.14)$$

где $k_0 = d_{cp}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu_{пр}}}$ - предэкспоненциальный множитель, т.е.

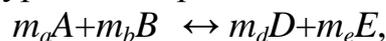
общее количество соударений при $n_A=n_B=1$ молекула/см³. Иногда P также включают в предэкспоненциальный множитель.

Для оценочных расчетов порядка скорости реакции величину k_0 можно принимать для температуры $T=300$ К равной 10^{-10} см³/(молекула·сек.) (для $d_{cp} \approx 4 \cdot 10^{-8}$ и $\mu_A=\mu_B \approx 30$).

2.3. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие.

Полнота сгорания топлива

Всякая химическая реакция обратима, т.е. она протекает и в прямом и в обратном направлениях. Так, например, для взаимодействующих друг с другом молекул A и B , из которых получаются вещества D и E , уравнение реакции можно записать в виде



где A и B - символы исходных веществ (субстратов реакции), D и E - символы конечных продуктов реакции, m_a, m_b - число молей исходных

продуктов, m_d , m_e - число молей конечных продуктов. Величины m_a , m_b , m_d и m_e - стехиометрические коэффициенты.

Всякая реакция горения сопровождается одновременным распадом продуктов сгорания на исходные вещества. Распад продуктов сгорания на исходные вещества или распад соединения на более простые вещества называется *диссоциацией*. Например, в реакции $2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$ может происходить распад соединения продукта на более простые исходные вещества. Диссоциация наступает при определенных условиях, зависящих от температуры и давления.

Степенью диссоциации α называется доля моля вещества, разложившегося к моменту равновесия. Зависимость α от T для двух реакций: $2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$ и $2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$ показана на рис. 2.2. Видно, что с точки зрения полноты сгорания весьма высокие температуры невыгодны из-за роста степени диссоциации.

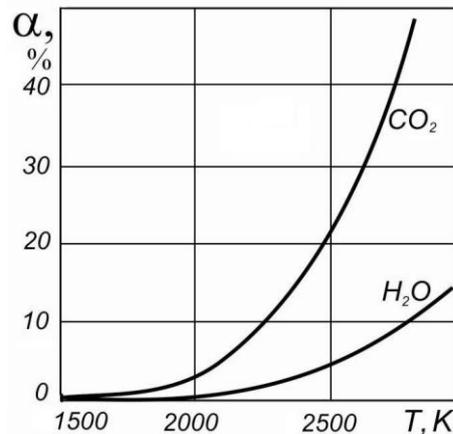


Рис. 2.2. Зависимость степени диссоциации α от температуры

Реакция горения заканчивается тогда, когда в протекании химической реакции наступило *равновесие*, т.е. скорость прямой реакции стала равной скорости обратной реакции. Но из этого следует, что после прекращения горения в зоне реакции будут присутствовать как продукты сгорания, так и исходные продукты, которые потенциально могли бы вступить в реакцию. Следовательно, полнота сгорания не может быть 100%.

Согласно *закону действующих масс* скорость прямой реакции

$$W_1 = k_1 \cdot C_a^{m_a} \cdot C_b^{m_b}, \quad (2.15)$$

скорость обратной реакции равна

$$W_2 = k_2 \cdot C_d^{m_d} \cdot C_e^{m_e}, \quad (2.16)$$

где W_1 и W_2 - скорости прямой и обратной реакций, k_1 и k_2 - константы пропорциональности (константы скоростей прямой и обратной реакций), C_a , C_b , C_d , C_e , - концентрации реагирующих веществ, m_a , m_b , m_d и m_e - соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Из уравнений (2.15) и (2.16) видно, что если концентрации реагирующих веществ изменяются во времени (например, в случае, когда количество исходных продуктов задано и не возобновляется), то

скорости прямой и обратной реакций также являются функциями времени. Вначале скорость прямой реакции наибольшая, а скорость обратной реакции равна нулю, потому конечных продуктов еще нет. В дальнейшем скорость прямой реакции будет уменьшаться, а обратной - возрастать, так как концентрация конечных продуктов будет увеличиваться. Наступит момент, когда скорость обратной реакции станет равной скорости прямой реакции, т.е. наступит *химическое равновесие*.

Полнота сгорания топлива, т.е. полнота прямой реакции, определяется соотношением концентраций исходных веществ и конечных продуктов, создавшихся к моменту достижения химического равновесия. Найдем соотношение концентраций в момент равновесия.

Приравняем правые части уравнений (2.15) и (2.16)

$$k_1 \cdot C_a^{m_a} \cdot C_b^{m_b} = k_2 \cdot C_d^{m_d} \cdot C_e^{m_e} .$$

Откуда найдем соотношение констант

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_a^{m_a} \cdot C_b^{m_b}}{C_d^{m_d} \cdot C_e^{m_e}} . \quad (2.17)$$

В этой формуле под C_a и C_b подразумеваются концентрации веществ A и B , оставшиеся в системе при равновесии. K_c - *константа химического равновесия*. Величина K_c характеризует химическую неполноту сгорания.

В случае реакции горения, протекающей в газовой фазе, удобно выразить константу химического равновесия через парциальные давления

$$K_p = \frac{p_a^{m_a} \cdot p_b^{m_b}}{p_d^{m_d} \cdot p_e^{m_e}} . \quad (2.18)$$

Можно показать, что $\frac{K_c}{K_p} = \left(\frac{RT}{p} \right)^{\Delta m}$, где $\Delta m = (m_d + m_e) - (m_a + m_b) = m_2 - m_1$.

Значения K_p для некоторых реакций приводятся в таблицах (см. [3,9,14] и др).

2.4. Расчет температуры горения при отсутствии диссоциации

Все способы расчета температуры горения основаны на законе сохранения энергии, т.е. на равенстве полных энтальпий исходных веществ и продуктов сгорания.

В простейшем случае примем начальную температуру воздуха и горючего одинаковой и пренебрежем разницей их теплоемкостей. Также пренебрежем изменением теплотворной способности горючего H_u вследствие отличия начальной температуры смеси от стандартной, при которой производилось измерение H_u . Тогда из балансного уравнения температура продуктов сгорания

$$\eta_r H_u = c_{pcp} \left(1 + \frac{1}{\alpha L_0} \right) T_r - T_n , \quad (2.19)$$

где $c_{p\text{ср}}$ - средняя теплоемкость продуктов сгорания в диапазоне температур $T_{\text{н}}$ - $T_{\text{г}}$; $c_{p\text{ср}}$ рассчитывается по составу охлажденных продуктов сгорания. Так как $T_{\text{г}}$ заранее не известна, а $c_{p\text{ср}} = f(T_{\text{г}})$, то расчет приходится производить последовательными приближениями. Множитель $\left(1 + \frac{1}{\alpha L_0}\right)$ учитывает изменение массы рабочего тела в камере сгорания; $T_{\text{г}}$, $T_{\text{н}}$ - соответственно температуры торможения потока продуктов горения и свежей смеси; $\eta_{\text{г}}$ - коэффициент полноты сгорания топлива.

Если расчет $T_{\text{г}}$ ведется применительно к фронту пламени, то в $\eta_{\text{г}}$ входят только химическая и физическая неполнота и радиационные потери тепла. Если расчет ведется для камеры сгорания, то в $\eta_{\text{г}}$ дополнительно входят потери тепла на охлаждение стенок $\eta_{\text{г}} = \eta_{\text{хим}} \cdot \eta_{\text{охл}} \cdot \eta_{\text{физ}}$.

По мере увеличения $T_{\text{г}}$ все большую роль начинает играть диссоциация. В результате температура горения может оказаться меньше температуры, рассчитанной по (2.19).

В табл. 2.2 даются примерные границы температур и давлений, соответствующие одинаковой степени диссоциации углеводородо-кислородных смесей [14].

Таблица 2.2

Связь между давлением, температурой и степенью диссоциации

Диапазоны давлений, ата	Отсутствие диссоциации	Слабая диссоциация	Сильная диссоциация
	Диапазоны температур, К		
0,1÷5	<1600	1600÷2400	>2400
5÷25	<1800	1800÷2600	>2600
25÷100	<2000	2000÷2800	>2800
100÷500	<2200	2200÷3000	>3000

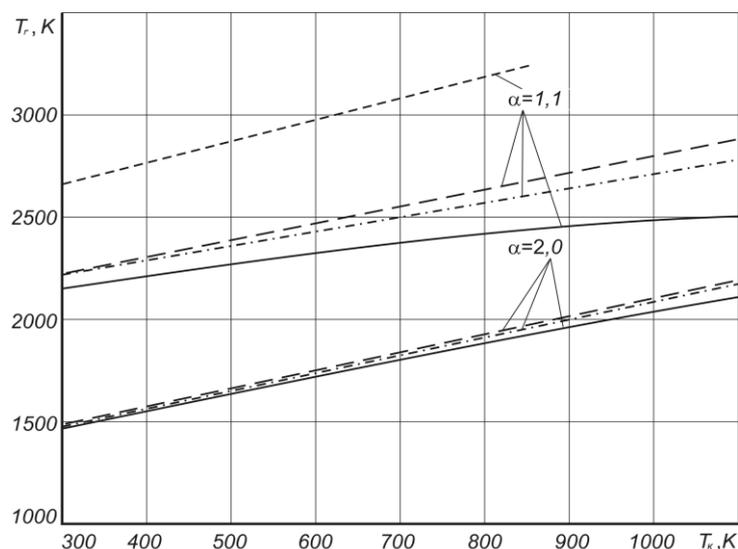


Рис. 2.3. Зависимость температуры горения керосина в воздухе от начальной температуры смеси

Реакции диссоциации являются эндотермическими. Увеличение давления подавляет диссоциацию. Влияние двух рассмотренных параметров и иллюстрируется табл. 2.2.

Из рис. 2.3 видно, что формула (2.19) дает приемлемую точность (ошибка 50°) до температуры $T_r \approx 2000\text{K}$. При $T_r > 2100\text{K}$ расчет следует вести с учетом диссоциации.

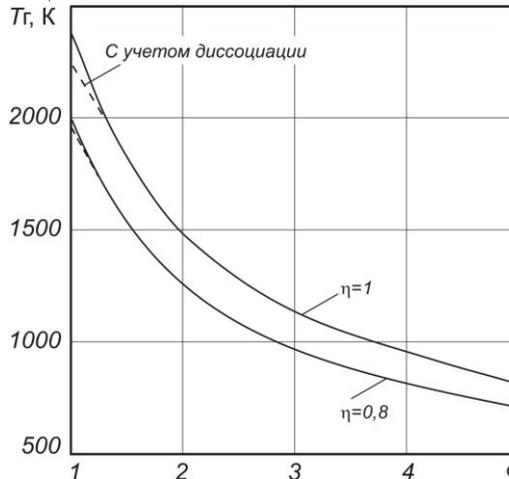


Рис. 2.4. Зависимость температуры горения керосина в воздухе от коэффициента избытка воздуха α

На рис. 2.4 показано влияние коэффициента избытка воздуха α на температуру горения керосина при $T_n = T_{ст} = 293\text{K}$ для двух значений химической полноты сгорания: $\eta = 1,0$ и $\eta = 0,8$. Из этой диаграммы также следует, что простейшие расчетные формулы можно применять при $T_r < 2100\text{K}$, так как влияние диссоциации мало. Для углеводородно-воздушных смесей это соответствует $\alpha > 1,2$.

3. Основы теории горения и взрыва

3.1. Общие сведения

Раздельное рассмотрение химических и физических процессов условно, так как в действительности они протекают совместно, взаимно влияя друг на друга.

Помимо передачи тепла существенную роль в горении играет процесс диффузии. Диффузия представляет собой процесс выравнивания концентраций. Процесс диффузии описывается законом Фика

$$M = -D \frac{\partial C}{\partial x},$$

где M - количество вещества, передаваемое через 1m^2 в единицу времени; $\frac{\partial C}{\partial x}$ - градиент концентрации; D - коэффициент диффузии, зависящий от природы и состояния вещества.

Закон Фурье для теплопроводности

$$q = -\lambda \cdot \text{grad } T \text{ или } q = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial n} \cdot n^0,$$

где q – плотность теплового потока в Дж/(м² ч), λ – коэффициент теплопроводности, n^0 – единичный вектор нормали к изотермической поверхности поля температуры.

Для смеси двух газов коэффициент диффузии зависит от молекулярных весов обоих газов; чем меньше молекулярные веса, тем выше коэффициент диффузии. При изменении температуры коэффициент диффузии газов пропорционален T^a , где $a=1,75 \div 2,0$.

Для газов коэффициент диффузии D и коэффициент теплопроводности λ связаны зависимостью $Dnc_{vm}=\lambda$, где n – число молекул в единице объема; c_{vm} – средняя мольная теплоемкость при постоянном объеме.

Пример. При горении свечи кислород, необходимый для сгорания стеарина, поступает из воздуха в пламя благодаря процессу диффузии. В пламени кислорода уже нет, его концентрация равна нулю, а в воздухе, окружающем пламя, концентрация кислорода достаточно велика. Следовательно, градиент концентрации достаточно велик, что обуславливает интенсивную диффузию кислорода воздуха в пламя свечи. В данном случае скорость сгорания стеарина определяется скоростью диффузии кислорода и само горение носит название *диффузионного*.

Если же горючее вещество заранее смешано с кислородом, то скорость его сгорания зависит от скорости химических реакций горения, т.е. определяется химической кинетикой процесса сгорания, поэтому горение носит название *кинетического*.

3.2. Воспламенение горючих смесей. Основные понятия

Причиной возникновения пламени может быть самовоспламенение или зажигание от постороннего источника.

Воспламенением называется возникновение пламени при принудительном зажигании под воздействием источника принудительного зажигания.

Самовоспламенением называется возникновение пламени в отдельных точках сильно нагретой смеси при отсутствии источника принудительного зажигания или самопроизвольным ускорением химических реакций окисления.

Рассмотрим самовоспламенение однородной смеси горючего с окислителем. Сосуд или бомба обычно нагревается электрической спиралью. Объем выбирается порядка 0,25 ÷ 1,0 литра. Сосуд нагревается до температуры T_0 . Затем в сосуд под давлением пускают газовую смесь с температурой порядка 15°C, которая нагревается до температуры стенки сосуда. При низкой температуре стенок реакции в

смеси не наблюдается. При увеличении температуры стенок наблюдается химическая реакция. При более высокой температуре реакция заканчивается взрывом. Возможны два случая:

1. Через некоторый промежуток времени после ввода смеси в сосуд скорость реакции сильно увеличивается и все топливо очень быстро сгорит в одной вспышке: резко повышается температура и давление, и реакция заканчивается. Это случай взрыва, самовоспламенения;

2. Реакция будет идти в течение длительного промежутка времени без значительного повышения температуры, пока не прореагирует вся масса газа.

Промежуток времени от момента ввода смеси в сосуд, в течение которого смесь становится способной к самовоспламенению, к взрыву, называется *периодом индукции* или *задержки* воспламенения (рис. 3.1а, б).

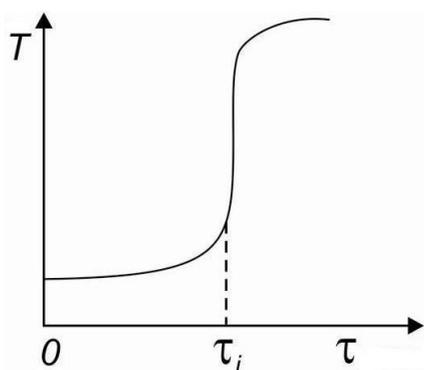


Рис. 3.1а. Определение периода индукции по кривой роста температуры

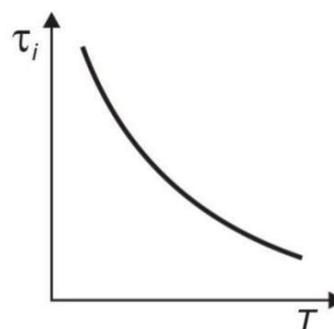


Рис. 3.1б. Зависимость периода индукции углеводородных топлив от температуры

Период индукции τ_i зависит от химического состава топлива, от состава смеси, от температуры и давления, от формы и размеров сосуда; значения τ_i характеризуются от $\tau_i \approx 10^{-5}$ с до нескольких секунд.

Температурой самовоспламенения называется минимальная температура стенок сосуда T_0 , при которой возможно самовоспламенение. Она не является константой, характеризующей только свойства горючей смеси. Величина T_0 зависит также от давления, от формы и размеров сосуда и т.д.

Если основной причиной резкого возрастания скорости реакции является разогрев смеси, то взрыв называют *тепловым*; если же заметного роста температуры до взрыва не наблюдается, а основной причиной увеличения скорости реакции является накопление активных радикалов и атомов, то взрыв называют *цепным*.

3.3. Тепловое самовоспламенение

Основная идея теплового самовоспламенения была сформулирована Вант-Гоффом в 1884 г. Если в некоторой точке инертной среды создать местный разогрев, а затем предоставить ее самой себе, то тепловая волна

будет распространяться от слоя к слою, причем в каждом последующем слое температура будет ниже. Если такой разогрев создать в среде, способной к экзотермической реакции, то падение температуры в последующих слоях будет компенсироваться выделением тепла при химической реакции. При сильном разогреве скорость реакции может стать такой, что скорость подвода тепла будет превышать скорость теплоотвода, в результате чего химические реакции самоускоряются до самовоспламенения или взрыва. Существует некоторая критическая температура в очаге разогрева, разграничивающая область медленной (затухающей) химической реакции и область самовоспламенения.

3.3.1. Теория теплового взрыва Н.Н.Семенова

Пусть реакционно-способная газовая смесь заключена в сосуд объемом V . Внутри сосуда и за его пределами начальная температура равна T_0 . В ходе реакции температура газа внутри сосуда повышается, а температура стенок остается равной $T_0 = \text{const}$. Тогда количество тепла, ежесекундно выделяемое в объеме сосуда, будет

$$q_1 = Q' W V, \quad (3.1)$$

где Q' - тепловой эффект одного элементарного акта реакции; V - объем сосуда, W - скорость реакции. Очевидно, что

$$Q' = \frac{Q}{N}, \quad (3.2)$$

где Q - тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 молю, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро (количество молекул в 1 моле газа).

До момента воспламенения выгоранием исходной смеси можно пренебречь. Поэтому скорость реакции

$$W = a^m \cdot z \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.3)$$

где m - порядок реакции, a - число молекул исходного вещества в единице объема, z - число соударений исходных молекул в единицу времени в единице объема, E - энергия активации.

Подставляя (3.2) и (3.3) в (3.1), получим выражение для скорости тепловыделения

$$q_1 = \frac{Q V a^m z}{N} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.4)$$

Количество тепла, отводимого в единицу времени через стенки сосуда

$$q_2 = \alpha S (T - T_0), \quad (3.5)$$

где α - коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К), S - суммарная площадь внутренней поверхности сосуда, T - температура газа внутри сосуда.

Уравнения (3.4) и (3.5) характеризуют зависимости скоростей тепловыделения и теплоотвода от смеси, графики которых приведены на рис. 3.2.

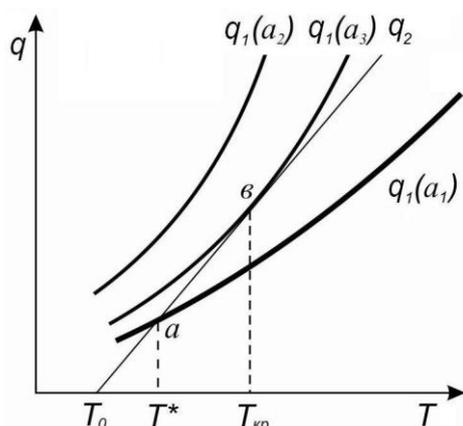


Рис. 3.2. Зависимости теплоподвода q_1 и теплоотвода q_2 от температуры смеси газов

Из рассмотрения этих графиков можно сделать следующие выводы:

1. Если начальная концентрация $a=a_1$, то саморазогрев смеси происходит до температуры T^* , поскольку при $T>T^*$ скорость теплоотвода больше скорости теплоподвода. В результате происходит саморегулирование термического состояния системы таким образом, что в течение достаточно длительного времени температура газа колеблется около среднего значения T^* (рис. 3.3);

2. Если $a=a_2$, то саморазогрев смеси происходит беспредельно вплоть до взрыва, поскольку при любых T $q_1>q_2$;

3. В семействе кривых $q_1(a, T_0)$ можно выбрать одну единственную кривую, которая касается прямой $q_2(T_0)$. Точка касания соответствует некоторому критическому значению температуры саморазогрева $T_{кр}$, при превышении которой тепловой взрыв неизбежен. Эта температура называется *температурой самовоспламенения*, а концентрация $a=a_3$ есть минимальная концентрация реакционно-способной смеси, ниже которой тепловой взрыв невозможен.

Зависимости изменения температуры по времени $T=f(\tau)$ при различных давлениях смеси показаны на рис. 3.4. Температура T_b может быть названа *критической температурой*.

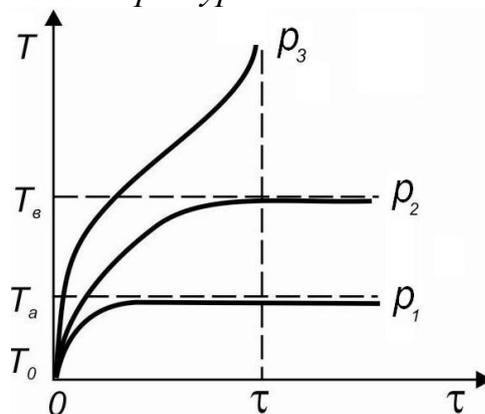


Рис. 3.4. Изменение температуры по времени при различных давлениях смеси

Для перехода реакции во взрыв необходимо превышение тепла q_1 , выделяемого за счет реакции, над теплом q_2 и поглощаемым стенками сосуда на всем диапазоне температур. Рассмотрим аналитическую зависимость между температурой самовоспламенения и концентрацией.

В точке касания (при $T=T_{кр}$) имеем:

$$q_1=q_2, \quad (3.6)$$

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT}. \quad (3.7)$$

Подставляя в (3.6) и (3.7) значения q_1 , q_2 , $\frac{dq_1}{dT}$ и $\frac{dq_2}{dT}$ из (3.4) и (3.5), получим

$$\frac{QVa^m z}{N} \cdot e^{-\frac{E}{RT_{кр}}} = \alpha \cdot S \cdot T - T_0. \quad (3.8)$$

При более строгом рассмотрении вопроса о допустимости реализации установившихся режимов Франк-Каменецким показано [10], что при стационарности процесса внутри сосуда, для условий горения $(T-T_0) \ll T_0$. Тогда можно принять, что $(T-T_0) \approx \frac{E}{RT^2}$. В этом случае уравнение (3.8) можно записать в виде

$$\frac{QVa^m z}{N} \cdot \frac{E}{RT_{кр}^2} \cdot e^{-\frac{E}{RT_{кр}}} = \alpha S. \quad (3.9)$$

Поделив выражение (3.8) на (3.9), получим квадратное уравнение относительно $T_{кр}$. $\frac{R}{E} T_{кр}^2 - T_{кр} + T_0 = 0$, откуда следует

$$T_{кр} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4T_0 \frac{R}{E}}}{2 \frac{R}{E}}. \quad (3.10)$$

Опыт показывает, что $T_{кр}$ не очень сильно отличается от T_0 , а $\frac{RT_0}{E} \leq 0,05$. Поэтому физический смысл имеет лишь решение со знаком минус. Следовательно,

$$T_{кр} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4T_0 \frac{R}{E}}}{2 \frac{R}{E}}. \quad (3.10a)$$

Поскольку $4T_0 R/E \ll 1$, то, используя ряд Маклорена, можно записать

$$\sqrt{1 - 4T_0 \frac{R}{E}} = 1 - 2 \left(\frac{RT_0}{E} \right) - 2 \left(\frac{RT_0}{E} \right)^2 - 4 \left(\frac{RT_0}{E} \right)^3 - \dots$$

Ограничимся первыми тремя членами разложения, которые подставим в (3.10a), получим

$$T_{кр} = T_0 + \frac{R}{E} T_0^2. \quad (3.11)$$

Таким образом, предвзрывной разогрев

$$\Delta T = T_{кр} - T_0 = \frac{R}{E} T_0^2. \quad (3.11a)$$

Нетрудно показать, что

$$\Delta T \ll T_{кр}, \quad (3.12)$$

и, следовательно,

$$T_{кр} \approx T_0. \quad (3.13)$$

Соотношения (3.12) и (3.13) позволяют исключить неизвестную величину $T_{кр}$ из уравнения (3.9). Для этого выполним преобразования

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{T_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right)} \approx \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0}\right). \quad (3.14)$$

Из (3.11a) имеем $\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{RT_0}{E}$, тогда

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{RT_0}{E}\right), \quad (3.15)$$

$$-\frac{E}{RT_{кр}} = -\frac{E}{RT_0} + \frac{T_0}{T_{кр}} \approx 1 - \frac{E}{RT_0}. \quad (3.16)$$

Подставив в (3.9) величины $T_{кр}$ и $-\frac{E}{RT_{кр}}$ из (3.13) и (3.16), получим формулу, характеризующую условия возбуждения теплового взрыва по Н.Н. Семенову

$$\frac{QVa^m z e^{-\frac{E}{RT_0}}}{\alpha SNRT_0^2} = 1. \quad (3.17)$$

Для идеального газа справедливы соотношения:

$$p_0 = n\rho RT_0 \text{ и } a = n\rho N, \quad (3.18)$$

где n - количество грамм-молекул газа в единице массы, ρ - плотность газовой смеси, a - число молекул исходного вещества в единице объема, N - число Авогадро. Подставляя выражение (3.9) в (3.17), получим окончательную формулу

$$\frac{QVz e p_0^m \cdot N^{n-1}}{\alpha SR^{n+1} \cdot T^{n+2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}} = 1, \quad (3.19)$$

где Q - тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 молю; V - объем сосуда; z - число соударений активных молекул в единицу времени в единице объема; p_0 - давление ($p_0 = m\rho RT_0$); α - коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К); S - суммарная площадь внутренней поверхности сосуда; m - порядок реакции.

Уравнение (3.19) является критерием воспламенения. Воспламенение обеспечивается тогда, когда левая часть (3.19) больше или равна единице. В противном случае воспламенение невозможно.

Из уравнения (3.19) видно, что температура самовоспламенения зависит от химико-кинетических характеристик газа (z и E), от размеров сосуда и его конфигурации (V и S), давления p_0 , экзотермичности реакции, условий теплообмена (Q и α) и порядка реакции m .

Теория Н.Н. Семенова предполагает, что распределение температуры в сосуде имеет П-образный характер, который возможен только при допущении о бесконечно большой теплоемкости стенок сосуда и о том, что теплообмен в газе осуществляется с бесконечно большой скоростью. Форма сосуда учитывается только через отношение V/S . Опыт показывает, что зависимость температуры воспламенения от формы сосуда является более сложной.

3.3.2. Самовоспламенение при адиабатном сжатии

В случае нагрева газа в бомбе температура газа в середине бомбы всегда ниже, чем у стенок бомбы. Следовательно, реакция газа начинается у стенок бомбы, а не по всему объему. При адиабатном сжатии температура газа равномерно повышается во всем объеме, что уменьшает период индукции. Например, при адиабатном сжатии такой же период индукции наблюдается при 28атм., так как при опытах в бомбе при 41атм.

Период индукции также зависит от экспериментальной установки. Следовательно, кроме температуры воспламенения надо всегда знать и метод ее определения. Поэтому значение $T_{\text{самов.}}$ выбирается в зависимости от цели, для которой она определяется. Если нужно установить минимальную температуру самовоспламенения для выяснения пожарной безопасности, тогда выбирают самую низкую из полученных цифр. Если же речь идет об использовании смеси в двигателе с воспламенением от сжатия, то следует выбирать наиболее высокую температуру, чтобы наверняка обеспечить воспламенение.

3.4. Цепное самовоспламенение

По внешнему эффекту между цепным и тепловым взрывами много общего. Во время скрытого протекания реакции при цепном взрыве в смеси происходит накапливание *активных центров*, а при тепловом взрыве - накапливание тепла. При некоторых условиях (низких давлениях) медленная реакция лавинообразно ускоряется не вследствие разогрева, а вследствие накопления активных промежуточных продуктов, создающих благоприятные условия для развития и разветвления цепей (рис. 3.6б).

Теория цепных реакций разработана в исследованиях Н.Н.Семенова и его школы, а также в работах английских ученых (Хиншельвуд и др.).

Для быстрого развития цепных реакций необходимо, чтобы при взаимодействии промежуточных продуктов с исходными веществами образовались не только конечные, но и новые *активные* продукты.

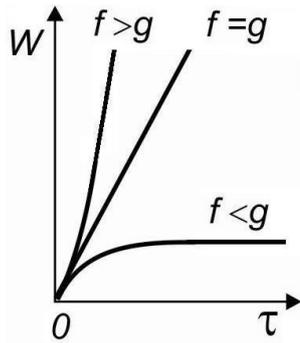


Рис. 3.6а. Зависимость скорости цепной реакции от времени при различных соотношениях констант f и g

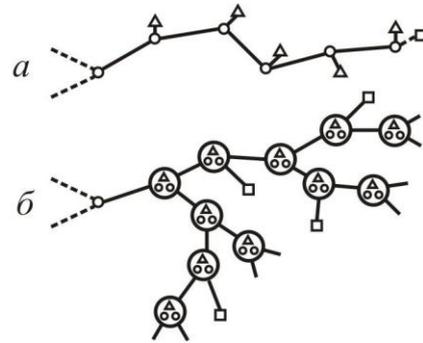


Рис. 3.6б. Схема простой (а) и разветвленной (б) цепных реакций: \circ - активные центры, Δ - продукты реакции, \square - побочные продукты

В качестве примера рассмотрим реакцию взаимодействия кислорода с водородом. Как показывают экспериментальные данные, в ходе этого взаимодействия протекают следующие реакции:

- 1) $O_2 + H_2 = 2OH$;
- 2) $OH + H_2 = H_2O + H$;
- 3) $H + O_2 = OH + O$;
- 4) $O + H_2 = OH + H$;
- 5) $OH + OH = H_2 + O_2$;
- 6) $OH + H = H_2O$;
- 7) $H + H = H_2$;
- 8) $O + O = O_2$.

Легко видеть, что все эти реакции можно разбить на четыре группы: №1 - реакция зарождения цепей (1); №2 - реакция продолжения цепей (2); №3 - реакция разветвления цепей (3-4); №4 - реакция гомогенного обрыва цепей (5-8). Кроме этого происходят и реакции гетерогенного обрыва цепей. Сущность этих реакций заключается в том, что активные центры гибнут на стенках сосуда, и вследствие этого лавинообразный процесс регенерации активных промежуточных продуктов замедляется.

Кинетическое уравнение, характеризующее изменение концентрации активных частиц во времени, записывается следующим образом

$$\frac{dy}{dt} = n_0 + (f - g)y, \quad (3.20)$$

где n_0 - скорость образования активных частиц из исходных веществ; y - концентрация активных частиц к моменту времени t ; f - константа скорости реакции разветвления цепей; g - константа скорости реакций обрыва цепей.

Из уравнения (3.20) имеем $\int_0^y \frac{dy}{(f-g)y + n_0} = \int_0^t dt$. Откуда получим

$$y = \frac{n_0}{f-g} \cdot \left[1 - e^{-(f-g)t} \right]. \quad (3.21)$$

Следовательно, скорость изменения концентрации активных промежуточных продуктов равна

$$\frac{dy}{dt} = n_0 \cdot e^{(f-g)t}. \quad (3.22)$$

Анализ зависимостей (3.21) и (3.22) показывает следующее:

1. Если $f < g$, то уже при малых значениях времени t

$$y \rightarrow \frac{n_0}{g-f} \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} \rightarrow 0;$$

2. Если $f > g$, то как концентрация активных продуктов, так и скорость их образования с течением времени резко возрастает;

3. Если $f = g$, то решение уравнения (3.20) приводит к следующим результатам: $\frac{dy}{dt} = n_0$ и $y = n_0 t$, т.е. при равенстве констант реакций разветвления цепей и их обрыва концентрация активных промежуточных продуктов линейно возрастает по времени.

Скорость суммарной реакции взаимодействия (если образуется единственный тип активных промежуточных продуктов) равна произведению константы ϕ реакции продолжения цепи на концентрацию активных центров

$$W = \phi y. \quad (3.23)$$

$$\text{Следовательно, при } f < g \quad W = \frac{\phi}{g-f} n_0 [1 - e^{(f-g)t}], \quad (3.23a)$$

$$\text{при } f = g \quad W = \phi \cdot n_0 \cdot t; \quad (3.23б)$$

$$\text{при } f > g \quad W = \frac{\phi}{f-g} n_0 [e^{(f-g)t} - 1]. \quad (3.23в)$$

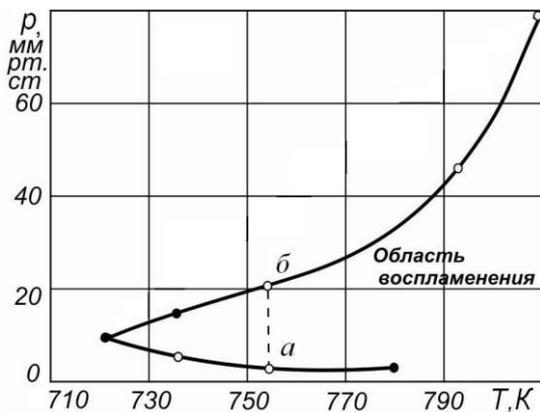


Рис. 3.7. Область воспламенения смеси кислорода с водородом

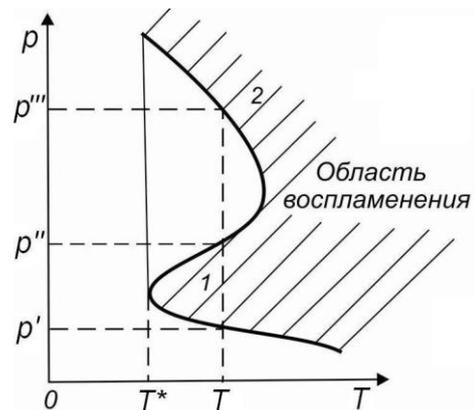


Рис. 3.8. Общий вид воспламенения: 1 - область воспламенения при цепном взрыве, 2 - при тепловом взрыве

Цепные реакции весьма чувствительны к колебаниям констант f и g , которые, в свою очередь, сильно зависят от условий опыта, к действию различных излучений (рис. 3.6а). Константа g сильно зависит от примесей, свойств стенок сосуда и т.п.

Механизм цепного воспламенения хорошо объясняет наличие пределов воспламенения парогазовых смесей (например, H_2+O_2 ; CH_4+O_2 и т.д.). Опытом установлено, что в системе координат p, T область, в которой возможно воспламенение подобного рода смесей, имеет форму полуострова (рис. 3.7). Давления p' и p'' характеризуют нижний и верхний пределы воспламенения, определяемые по теории цепных реакций. Давление p''' , характеризующее так называемый третий предел воспламенения, определяется условиями теплового взрыва (рис. 3.8).

Чисто цепной взрыв имеет место лишь при очень малых давлениях (для смесей углеводородов с воздухом при давлениях 20÷40 мм рт. ст., для водородо-воздушных смесей - при давлениях 5÷40 мм рт.ст. [10]).

Любой взрыв, происходящий в ограниченной системе, характеризуется конечной скоростью, поскольку бесконечная скорость реакции никогда не может быть получена из-за израсходования исходных веществ. Поэтому типичная картина изменения скорости цепной реакции во времени при $T=const$ имеет вид, изображенный на рис. 3.9.

Отдельные параметры этой кривой (например, $t_{ин}$, W_{max} и др.), вообще говоря, могут быть рассчитаны, если известны кинетические характеристики реакции на разных ее ступенях.

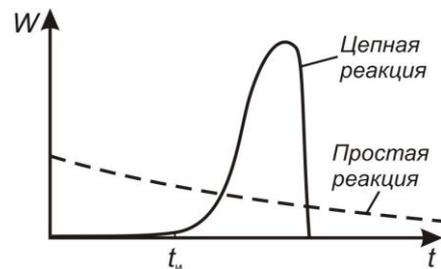


Рис. 3.9. Изменение скорости цепной реакции во времени

4. Распространение пламени в неподвижной смеси и в ламинарном Tl , потоке

4.1. Распространение пламени в ламинарном потоке.

Закон Михельсона

Распространение экзотермических реакций в газовых смесях происходит при значительных градиентах температуры и концентрации и вызванных ими потоков тепла и вещества. Если холодную стабильную горючую смесь подогреть в какой-либо точке локальным источником тепла до высокой температуры, то в соответствии с законом Аррениуса в этой точке экспоненциально возрастет скорость реакции. Выделившимся при этом теплом за счет теплопроводности будут нагреты близлежащие слои свежей горючей смеси, в которых также начнется быстрая реакция.

Одновременно в зоне подогрева и реакции будет иметь место диффузия свежей смеси в сторону продуктов горения и продуктов горения в обратном направлении. Активные центры и другие промежуточные вещества будут диффундировать из зоны горения в обоих направлениях. В

результате во всем рассматриваемом объеме холодная горючая смесь очень быстро превратится в продукты горения.

Описанный процесс распространения волны реакции в неподвижной смеси носит название *ламинарного* (послойного) или нормального горения или горения во *фронте* горючей смеси.

Фронт пламени можно рассматривать как волну реакции, в которой происходит плавное изменение температуры от T_n - температуры свежей смеси до T_r - температуры продуктов реакции (рис. 4.1).

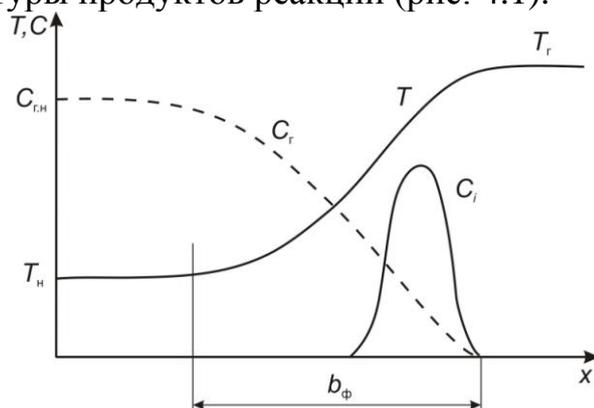


Рис. 4.1. Изменение температуры, концентрации C_r и концентрации C_i промежуточных продуктов по нормали к поверхности ламинарного пламени

Одновременно за счет реакции и диффузии происходит уменьшение концентрации недостаточного компонента до 0 и возрастание концентрации продуктов сгорания от 0 до предельной величины. Эти изменения происходят на протяжении короткого отрезка b_ϕ по нормали к поверхности волны, который называется шириной зоны горения.

Когда размеры системы или радиус кривизны поверхности фронта пламени велики по сравнению с b_ϕ , последней величиной можно пренебречь и рассматривать волну реакции как тепловой скачок, в котором происходит мгновенное повышение температуры от T_n до T_r .

Основными характеристиками горения являются:

1) повышение температуры во фронте $T_r - T_n$ (или, точнее, $T_{0r} - T_{0n}$, где индекс 0 относится к заторможенному состоянию потока);

2) скорость распространения поверхности горения u_n .

Возьмем трубку, заполненную горючей смесью. Если мгновенно нагреть тонкий плоский слой смеси у открытого конца, то начнется распространение пламени внутрь трубки. Пренебрегая влиянием трения, пограничного слоя, охлаждающего действия стенок, положим, что фронт пламени будет плоским. Скорость движения фронта пламени относительно холодной смеси называется *нормальной скоростью* горения u_n . Во фронте пламени происходит скачок плотности и скорости газа. Поэтому скорость пламени относительно продуктов горения будет отличаться от u_n .

Нормальная скорость распространения пламени зависит от скорости химической реакции горения. Для смесей углеводородов с воздухом,

имеющих слабое разветвление цепи реакций, $u_n=27\div 45\text{см/с}$. Для реакций с сильно разветвленными цепями $u_n=2,5\div 10\text{м/с}$.

Кроме того, величина u_n зависит от соотношения горючего и кислорода воздуха в смеси. На рис. 4.2 показана зависимость u_n от концентрации разложившихся газов в смеси с воздухом. Наименьшая концентрация горючего, при которой пламя может распространяться в смеси, называется нижним концентрационным пределом. Наибольшая концентрация называется верхним концентрационным пределом.

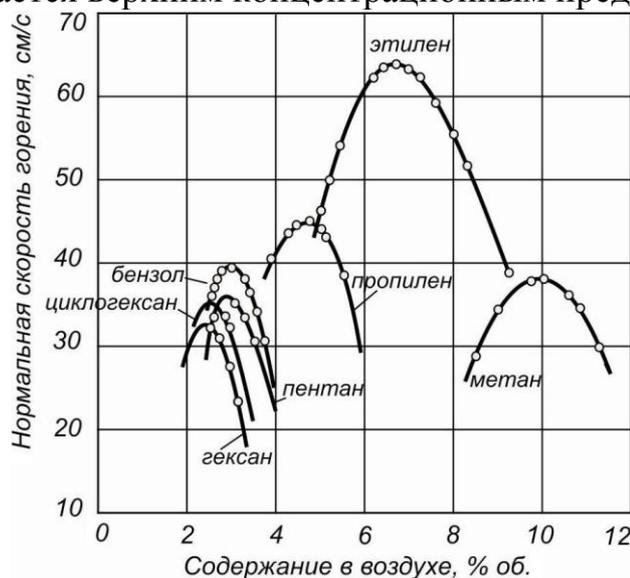


Рис. 4.2. Зависимость u_n от концентрации горючего в газозвушных смесях

Величина $u_n \sim T^2$ зависит также от примесей, давления. Очевидно, u_n не изменится, если холодная смесь будет передвигаться относительно стенок трубки. При этом должно выполняться $Re < Re_{кр}$.

Нормальная скорость является физико-химической константой для заданной горючей смеси (т.е. для заданного состава, p_n и T_n). Величина u_n практически не изменится, если поверхность пламени имеет не плоскую, а любую изогнутую форму. Так как передвижение фронта определяется диффузией и теплопроводностью, то вектор скорости будет направлен по нормали к поверхности пламени, причем $u_n = dn/dt$, где dn — длина участка свежей смеси, проходимого фронтом за время dt в направлении нормали. Именно поэтому u_n называется нормальной скоростью.

Закон Михельсона

Рассмотрим движение фронта пламени в ламинарном потоке с переменным полем скоростей. На рис. 4.3 изображен случай, когда пламя распространяется против потока, имеющего в точке D минимальную скорость v_{min} . Выберем оси координат xDu , связанные с фронтом. Примем, что температура сгорания мала ($T_f \approx T_n$).

Скорость пламени относительно стенок трубы w будет определяться соотношениями в точке D , так как во всех остальных точках пламя будет сильнее сноситься потоком по сравнению с D . Очевидно, $w = v_{min} - u_n$. В частном случае $v_{min} = u_n$ пламя будет неподвижно относительно стенок.

Пусть в некоторый момент времени t пламя занимает положение AB , а в предшествующий момент $t-\Delta t$ занимало положение $A'B'$. Скорость распространения фронта относительно свежей смеси в направлении нормали всюду должна быть одинакова и равна u_n , тогда кривая $A'B'$ эквидистантна AB , причем расстояние между ними по нормали всюду dx_0 .

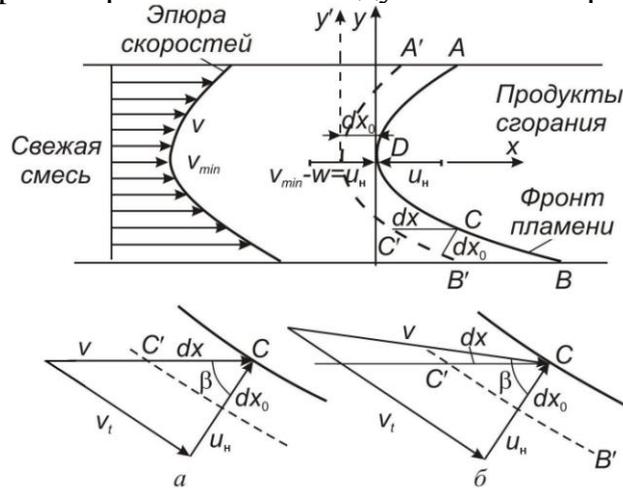


Рис. 4.3. Распространение фронта пламени против потока с неравномерным полем скоростей

Так как выделение тепла мало, линии тока параллельны оси потока. Частица, находящаяся в момент t в точке C , в момент $(t-\Delta t)$ находилась в точке C' , причем CC' параллельно оси. Поэтому $CC'=dx=vd t$. Следовательно, угол β между нормалью к поверхности горения и скоростью v определится из соотношения (см. схему a на рис. 4.3).

$$\cos \beta = \frac{dx_0}{dx} = \frac{u_n}{v}. \quad (4.1)$$

Если $T_r \neq T_n$, то формула (4.1) останется справедливой, так как единственным изменением будет то, что вектор скорости в точке C изменится по величине и направлению из-за теплового расширения ранее сгоревших частиц (при $y < y_C$). Одновременно изменится и форма кривых AB и $A'B'$, однако взаимное их расположение, т.е. $dx_0 = u_n \cdot dt = const$, останется без изменения. Значит, формула (4.1) справедлива и для случая $T_r > T_n$. Однако по сравнению со случаем $T_r = T_n$ угол β увеличится (см. схему b на рис. 4.3).

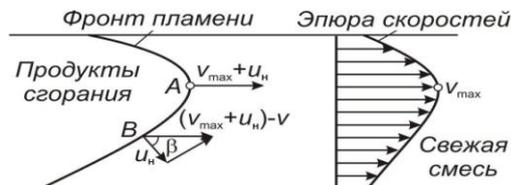


Рис. 4.4. Распространение пламени по потоку с неравномерным полем скоростей

Формула (4.1) выведена В.А. Михельсоном в 1890 г. и носит название «закона косинуса» или «закона Михельсона». Согласно этому закону проекция скорости набегающего потока на нормаль к поверхности фронта пламени всегда равна нормальной скорости горения.

Если пламя распространяется вниз по потоку, то при неравномерном поле скоростей поджигающей точкой может явиться, например, струйка в A , имеющая максимальную скорость v_{\max} (рис. 4.4). Тогда наклон пламени в точке B при $T_{\Gamma} \approx T_{\text{н}}$ можно определить по закону Михельсона:

$$\cos \beta = \frac{u_{\text{н}}}{(v_{\max} + u_{\text{н}}) - v},$$

где v - скорость потока в точке B . Если $T_{\Gamma} > T_{\text{н}}$, то в знаменателе должен стоять вектор скорости свежей смеси относительно фронта в точке B , определенный с учетом теплового расширения продуктов сгорания.

Из рассмотрения рис. 4.3 и 4.4 следует, что если поверхность стационарного пламени имеет участки, наклон которых к вектору набегающей скорости меньше 90° , то суммарная скорость распространения такого пламени вдоль трубы во столько раз больше $u_{\text{н}}$, во сколько раз поверхность пламени $F_{\text{пл}}$ превышает поперечное сечение трубы $F_{\text{тр}}$. Для доказательства этого положения введем понятие массовой скорости горения u_m , под которой будем понимать выражение

$$u_m = \rho_{\text{н}} u_{\text{н}},$$

т.е. u_m равно массе горючей смеси, сгорающей в 1с на единичной площадке поверхности горения. Очевидно, общее количество смеси, сгорающей на фронте пламени в 1с, равно $u_m F_{\text{пл}}$. Если форма фронта неизменна во времени, то такое же количество свежей смеси должно доставляться потоком в трубе. Следовательно,

$$v_{\text{ср}} = u_{\text{н}} \frac{F_{\text{пл}}}{F_{\text{тр}}}, \quad (4.2)$$

где $v_{\text{ср}}$ - средняя скорость потока относительно фронта.

Таким образом, чем более извилиста и изогнута поверхность пламени, тем больше сгорает на ней горючего и тем больше средняя скорость перемещения пламени относительно свежей смеси.

4.2. Горение в Бунзеновской горелке

Одним из методов измерения нормальной скорости является метод Бунзеновской горелки [14]. Это вертикально поставленная трубка, к нижнему концу которой подается горючий газ и воздух из атмосферы. Протекая по трубке, газ и воздух перемешиваются, так что из верхнего конца вытекает однородная топливная смесь. Скорость течения выбирается такой, чтобы число Рейнольдса не превышало критического. Если вытекающую струю поджечь, то образуется характерный факел Бунзеновской горелки, схема которого изображена на рис. 4.5.

Если, как обычно, $\alpha < 1$, то в этом фронте выгорает весь кислород, содержащийся в горючей смеси. Догорание излишнего горючего происходит во внешнем факеле («конусе»), куда кислород проникает из

атмосферы за счет диффузии. При $\alpha \geq 1$ внешний слабо светящийся факел тоже существует; в нем происходят процессы догорания и смешения продуктов с воздухом.

При $\alpha < 1$ внешний и внутренний конусы Бунзеновской горелки можно искусственно разделить, если выходное сечение горелки расположить в более широкой трубке (рис. 4.6). Тогда Бунзеновский конус останется на внутренней трубке, а на выходе из широкой трубки образуется так называемый диффузионный факел, в котором горение будет осуществляться за счет взаимной диффузии оставшегося горючего и атмосферного кислорода.

Особенностью Бунзеновской горелки является прямолинейность линий тока свежей смеси при подходе к фронту пламени. Получается это потому, что продукты сгорания имеют возможность за фронтом свободно расширяться в стороны. Плавное искривление линии тока происходит внутри зоны горения (рис. 4.7). В пределе при бесконечно малой толщине зоны горения имеет место излом линий тока на фронте.

Рассмотрим трубку тока при пересечении ее с бесконечно тонким фронтом плоского пламени (рис. 4.8). Найдем связь между нормальной компонентой скорости до сгорания u_n и нормальной компонентой после сгорания u_r . Из уравнения расхода через элемент поверхности фронта ΔF_r получим

$$u_r = u_n \frac{\rho_n}{\rho_r} = u_n \frac{p_n}{p_r} \frac{M_n}{M_r} \frac{T_r}{T_n}, \quad (4.3)$$

где p и M с соответствующими индексами обозначают давление и средний молекулярный вес газа до и после сгорания.



Рис. 4.5. Схематическое изображение пламени Бунзеновской горелки

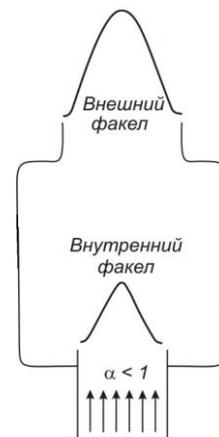


Рис. 4.6. Разделенное внутреннее и внешнее горение при $\alpha < 1$

Изменение M для воздушного горения в большинстве случаев невелико, и им можно пренебречь. Из уравнения импульсов, примененного к сечениям до и за фронтом, получим

$$\Delta p = p_{\text{н}} - p_{\text{г}} = \rho_{\text{н}} u_{\text{н}} (u_{\text{г}} - u_{\text{н}}) = \rho_{\text{н}} u_{\text{н}}^2 \left(\frac{u_{\text{г}}}{u_{\text{н}}} - 1 \right).$$

Если в (4.3) в качестве первого приближения принять, что $p_{\text{г}} \approx p_{\text{н}}$ и $M_{\text{г}} \approx M_{\text{н}}$, то $u_{\text{г}}/u_{\text{н}} \approx \tau$, где $\tau = T_{\text{г}}/T_{\text{н}}$ - степень повышения температуры при горении. Следовательно, $p_{\text{н}} - p_{\text{г}} \approx \rho_{\text{н}} u_{\text{н}}^2 (\tau - 1)$. (4.4)

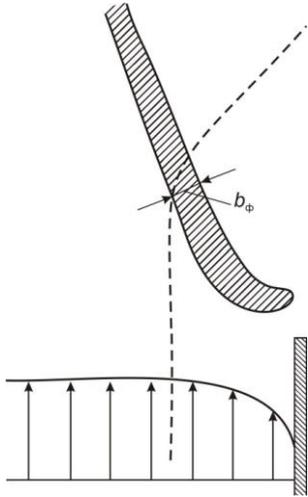


Рис. 4.7. Искривление линий тока в зоне горения

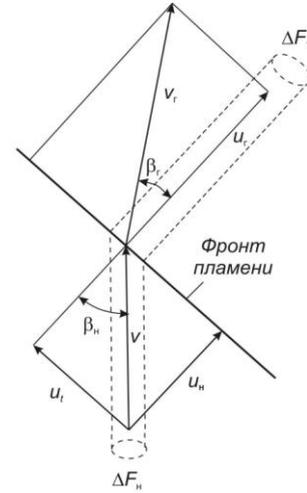


Рис. 4.8. Излом линий тока на бесконечно тонком фронте пламени

Оценим $\Delta p/p_{\text{н}}$ для некоторых типичных случаев. При горении углеводородов в воздухе при $\alpha=1$ и при нормальной температуре $\tau_{\text{max}}=7\div 8$ и $u_{\text{н}}=0,3\div 0,4\text{м/с}$. Следовательно, $\Delta p/p \approx 10^{-5}$. При повышении $T_{\text{н}}$ нормальная скорость растет пропорционально $T_{\text{н}}^{1,5\div 2,0}$, но если учесть уменьшение $\rho_{\text{н}}$ и τ , то Δp растет слабее. Например, при $T_{\text{н}}=900^\circ$ получается $u_{\text{н}} \approx 6,4\text{м/с}$, $\Delta p/p \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Если горение происходит в кислороде, то $u_{\text{н}}$ может достигать до $10\div 12\text{м/с}$. Но даже и в этом случае $\Delta p/p$ не превышает 1%.

Таким образом, в (4.3) при выводе (4.4) действительно можно принимать

$$u_{\text{г}} \approx u_{\text{н}} \tau. \quad (4.5)$$

Зная соотношение между $u_{\text{г}}$ и $u_{\text{н}}$ и учитывая, что при прохождении фронта тангенциальная составляющая скорости не меняется, из рис. 4.8 найдем излом линий тока

$$\frac{\text{tg}\beta_{\text{г}}}{\text{tg}\beta_{\text{н}}} = \frac{u_{\text{н}}}{u_{\text{г}}} = \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{н}}} \approx \frac{1}{\tau}. \quad (4.6)$$

Пользуясь формулой (4.1), нетрудно рассчитать форму Бунзеновского конуса, если известно поле «холодных» скоростей на выходе из трубки $u=u(y)$. Представив в (4.1) угол β в виде $\text{tg}\beta = dx/dy$, получим дифференциальное уравнение для координат фронта x и y . Примем, что поле скоростей остается неизменным по высоте конуса. Сравнение расчетных и экспериментальных данных дает

удовлетворительное совпадение для средних участков фронта и значительные расхождения для вершины и основания.

По расчетным данным вершина конуса получается остроконечной (особая точка), а по экспериментальным - она имеет закругленную форму. Расхождение объясняется тем, что в расчете не учитывается влияние на u_n дополнительного подогрева, который сообщается центральной струе свежей смеси, когда к ней сбоку приближается коническая поверхность пламени. Выше уже указывалось, что $u_n \sim T_n^{1,5 \div 2,0}$. Поэтому закругленная вершина факела устанавливается на такой высоте, где соблюдается условие $u'_n = v'_m$. Здесь u'_n - увеличенное значение нормальной скорости, соответствующее дополнительному подогреву смеси на данной высоте до $T'_n > T_n$, v'_m - значение скорости потока на оси.

Объяснение формы нижней части Бунзеновского конуса связано с охлаждающим действием стенок, с уменьшением скорости в пристеночном слое, а также с диффузией горючего в пограничном слое вытекающей струи.

В сечении 1 поле скоростей потока v имеет параболическую форму, а u_n по мере приближения к стенкам быстро уменьшается из-за охлаждающего действия последних. Но, так как всюду $v > u_n$, пламя не может проникнуть внутрь трубки. Если скорость потока уменьшить до значений, указанных пунктирной кривой, то в некоторых точках u_n превысит v и в результате произойдет «проскок пламени», т.е. произойдет воспламенение смеси в трубке.

В сечении 2, находящемся в области пограничного слоя AB основного участка вытекающей струи происходит подмешивание воздуха из окружающей атмосферы. Из-за этого внутри AB уменьшается градиент скорости и увеличивается α смеси. Изменение α , а также ослабление охлаждающего действия стенок вызывают изменение u_n , и в некоторых точках внутри AB получается $u_n > v$. В этом случае пламя стабилизируется в сечении между 1 и 2, в точке, где $u_n = v$. Если в вытекающей свежей смеси $\alpha < 1$, то при подмешивании воздуха u_n будет увеличиваться. Поэтому Бунзеновская горелка работает более устойчиво при $\alpha < 1$.

Нижняя точка Бунзеновского конуса является поджигающей точкой и с ее помощью осуществляется *стабилизация* пламени. Пламя может быть стабилизировано и другими способами. Если в ламинарной струе горючей смеси поместить кольцо из достаточно толстой проволоки, то Бунзеновский конус будет «держаться» за зону заторможенного проволокой потока (рис. 4.9).

Поместив в поток проволоку в виде крючка, как это показано на рис. 4.10, получится так называемый «обратный конус», который стабилизируется зоной торможения, образующейся в следе за торцевым

сечением проволоки. Угол наклона конуса ϑ будет определяться не только нормальной скоростью u_n , но и степенью поджога τ .

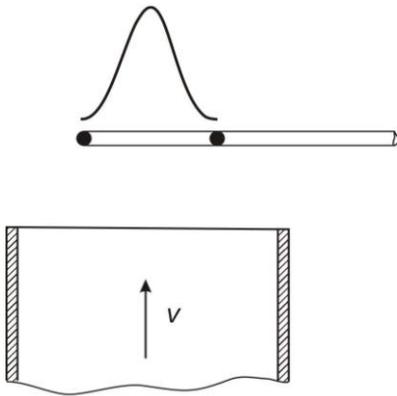


Рис. 4.9. Стабилизация Бунзеновского конуса на кольце

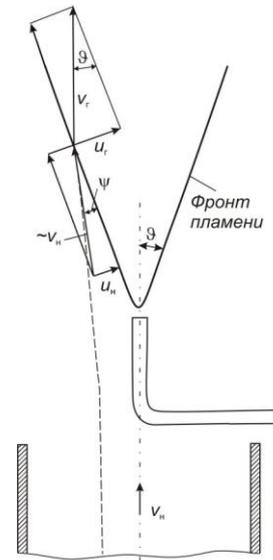


Рис. 4.10. «Обратный Бунзеновский конус», стабилизированный в следе за цилиндром

Из треугольников скоростей до и после сгорания можно получить:

$$v_n \cos \psi = v_r \cos \vartheta, \quad v_n \sin \psi = u_n, \quad v_r \sin \vartheta = u_r,$$

где ψ - угол между направлением местной скорости потока и поверхностью пламени. Отсюда находим

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{u_r}{u_n} \operatorname{tg} \psi, \quad (4.7)$$

где ψ определяется из соотношения

$$\sin \psi = \frac{u_n}{v_n}, \quad (4.8)$$

а u_r/u_n вычисляется по формуле (4.3) или приближенно по (4.5).

Для частного случая $v_n \gg u_r$, т.е. для большой скорости набегающего потока, когда $\operatorname{tg} \vartheta \approx \vartheta$, используя (4.5), (4.7) и (4.8), получим следующую простую формулу для угла раскрытия обратного конуса

$$\vartheta \approx \tau \frac{u_n}{v_n}. \quad (4.9)$$

4.3. Распространение пламени в бомбе

Рассмотрим бомбу постоянного объема, когда распространение пламени происходит в сферическом сосуде, заполненном горючей смесью заданной температуры и давления. В этом случае воспламенение производится в центре искрой, и пламя распространяется по сферическим

поверхностям. Так как продукты сгорания при этом неподвижны, то видимая скорость пламени u_{Γ} связана с нормальной $u_{\text{н}}$ формулой (4.3)

$$u_{\Gamma} = \frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_{\Gamma}} u_{\text{н}}.$$

Таким образом, для определения $u_{\text{н}}$ в этом случае нужно, кроме u_{Γ} , измерить также ρ_{Γ} .

Элементарный объем $4\pi R dR$ при $R \ll R_{\text{max}}$ сгорает практически при постоянном давлении, равном начальному давлению в бомбе $p_{\text{н}}$. Пусть температура этого объема в результате сгорания повысилась на ΔT_{Γ} от $T_{\text{н}}$ до $T_{\Gamma, R=0} = T_{\text{н}} + \Delta T_{\Gamma}$. Когда фронт пламени приблизится к стенкам бомбы ($R \approx R_{\text{max}}$), то общее давление газа увеличится от $p_{\text{н}}$ до $p_{\text{к}}$. В результате температура рассматриваемого объема в районе $R \approx 0$ увеличится вследствие адиабатического сжатия от $T_{\Gamma, R=0}$ до $T_{\text{к}, R=0}$. Аналогичный элементарный объем, находящийся у стенок сосуда, сначала будет адиабатически сжат от температуры $T_{\text{н}}$ до $T_{\text{х}, R_{\text{max}}}$, а затем, после сгорания этого объема, температура его увеличится примерно на ту же величину ΔT_{Γ} и станет равной $T_{\text{к}, R_{\text{max}}}$. Так как работа адиабатического сжатия прямо пропорциональна начальной температуре элемента, а $T_{\Gamma, R=0} > T_{\text{н}}$, то, очевидно, энергия сжатия, поглощенная элементом, находящимся в центре бомбы, будет больше энергии, поглощенной элементом, находящимся у стенок. В результате в бомбе после сгорания будет наблюдаться градиент температур: максимальная температура будет в центре ($T_{\text{к}, R=0}$), минимальная - у стенок ($T_{\text{к}, R=\text{max}}$).

Это явление называют «эффектом Махе» и им объясняют наблюдаемое иногда вторичное увеличение светимости продуктов сгорания в центре бомбы в момент приближения пламени к стенкам.

Влияние давления

В литературе известно большое число работ, в которых исследуется влияние давления на $u_{\text{н}}$ при различных условиях. Известно, что

$$u_{\text{н}} \sim p^{\frac{m}{2}-1} = p^n, \quad (4.10)$$

где n - эмпирически подбираемый параметр.

Параметр n вычислялся из формулы

$$\frac{(u_{\text{н}})_{p=p_a}}{(u_{\text{н}})_{p=p_b}} = \left(\frac{p_a}{p_b} \right)^n.$$

Влияние давления неодинаково для различных смесей: для медленно горящих смесей $u_{\text{н}}$ уменьшается с давлением, а для быстро горящих - растет.

Влияние начальной температуры смеси

Из соотношений для $u_{\text{н}}$ очевидно, что повышение начальной температуры смеси должно сопровождаться значительным ростом $u_{\text{н}}$.

Рассмотрим для примера реакции второго порядка [14]. При $\lambda_r \sim T_r$ получаем

$$u_n^2 \sim \frac{T_n^2 T_r^5}{(T_r - T_n)^3} \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right). \quad (4.11)$$

Так как энергия активации E и коэффициент пропорциональности в (4.11) в большинстве случаев неизвестны, то сравнение эксперимента с теорией возможно только по сравнению форм кривых между двумя точками $T_{n \min}$ и $T_{n \max}$. Приравнявая в этих точках экспериментальные и теоретические значения u_n , можно найти численные значения E и коэффициента пропорциональности. После этого по формуле (4.11) вычисляется теоретическая кривая $u_n(T_n)$ и сравнивается с экспериментальной.

Для углеводородно-воздушных смесей при грубых расчетах для u_n вместо (4.11) можно принимать $u_n \sim T_n^{1,8}$, что близко к зависимости, предложенной Пассауэром, $u_n \sim T_n^2$ (рис. 4.11).

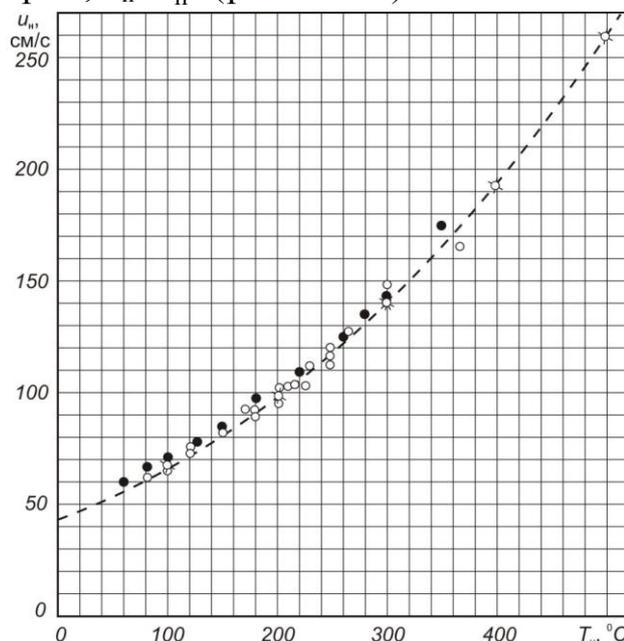


Рис. 4.11. Зависимость u_n от начальной температуры для смесей воздуха с керосином и бензином при $p=1 \text{ атм}$ и $\alpha=0,95$:
 • - бензин (Б-70), ○ - керосин (Т-1), ✕ - расчет

Влияние состава свежей смеси

Изменять состав свежей смеси можно разными способами:

- а) изменять относительную концентрацию горючего при постоянном соотношении между окислителем и инертными веществами (изменение α);
- б) изменять относительную концентрацию инертных веществ при постоянном α ;
- в) заменять одни инертные вещества другими без изменения их общей концентрации;

г) вводить в состав свежей смеси небольшие добавки активных веществ, влияющих на скорость химической реакции.

Так как скорость реакции максимальна при $\alpha \approx 1$, то кривая $u_n(\alpha)$ должна иметь максимум при $\alpha \approx 1$. В действительности максимум u_n обычно несколько смещается в сторону более богатых смесей и приходится на значения $\alpha = 0,90 \div 0,96$. На рис. 4.12 дана зависимость для смеси окиси углерода с кислородом при давлениях от 200 до 2530 мм рт. ст. Максимум u_n лежит практически при $\alpha = 1$.

Все экспериментальные данные указывают на наличие концентрационных пределов распространения ламинарного пламени. Как видно из расчетных формул, u_n имеет конечное значение для любых $\alpha < \infty$. Это противоречие с опытными данными объясняется тем, что в теории не учитываются потери тепла из пламени.

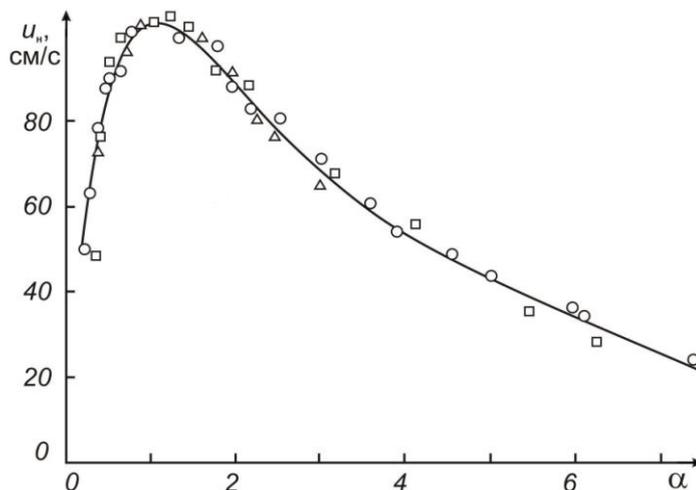


Рис. 4.12. Изменение u_n в зависимости от α для смеси CO с O_2 при разных давлениях:
 \square – 200 мм рт.ст., Δ – 760 мм рт.ст., \circ – 2530 мм рт.ст.

4.4. Устойчивость пламени в потоке газа

Рассмотрим условия устойчивости пламени в потоке газа. Пусть в неподвижной газовой смеси в точке A (рис. 4.13а) на мгновение вспыхнула искра электрического разряда. Смесь загорается в точке A и пламя будет распространяться от точки A во все стороны; поверхность пламени в каждый момент будет поверхностью сферы. Через 1 секунду пламя займет положение 1, через 2 секунды - положение 2 и т.д. Повторим тот же опыт в смеси, движущейся со скоростью $c_r < u_n$. В этом случае пламя будет сноситься потоком (рис. 4.13б). Если $c_r = u_n$, то фронт пламени будет после зажигания в точке A разворачиваться из сферы в плоскость (рис. 4.13в). Пока $c_r = u_n$ фронт пламени будет неподвижен, но это равновесие не является устойчивым. При колебаниях c_r или u_n фронт пламени будет

перемещаться по потоку или против потока. Такая стабилизация ($c_{\Gamma}=u_{\text{н}}$) не может применяться в газотурбинных двигателях.

Если поджигать смесь в точке A непрерывно, то пламя примет форму опрокинутого конуса с вершиной в точке A . При колебаниях величины $c_{\Gamma}>u_{\text{н}}$ будет изменяться угол α , но фронт пламени будет оставаться устойчивым. Следовательно, при $c_{\Gamma}>u_{\text{н}}$ возможно устойчивое горение, если обеспечить непрерывное поджигание горючей смеси (рис. 4.14а).

Если построить параллелограмм (рис. 4.14б), учитывая, что $u_{\text{н}}$ направлена по нормали к поверхности пламени, то получим очевидное соотношение: $u_{\text{н}}/c_{\Gamma}=\cos\alpha$, носящее название *закона Михельсона*. Это соотношение широко используется для экспериментального определения скорости распространения пламени.

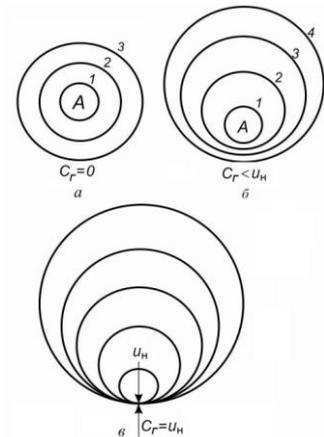


Рис. 4.13. Схема распространения пламени:

a - при $c_{\Gamma}=0$; b - при $c_{\Gamma}>0$, v - при $c_{\Gamma}=u_{\text{н}}$

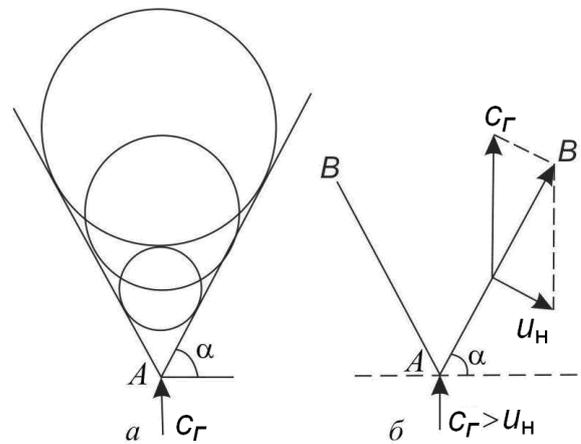


Рис. 4.14(а,б). Форма пламени в вертикальном потоке при непрерывном поджигании горючей смеси; A - поджигающая искра