

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

ЛЕКЦИИ

НГУ 2012 г.



Программа курса

- Вводная лекция. История изучения процессов горения и современное состояние исследований.
- Термодинамика процессов горения, температура и химический состав системы в равновесии.
- Химическая кинетика. Скорость химических реакций. Элементарные химические реакции, теория переходного состояния. Кинетика обратимых, параллельных, последовательных и цепных реакций.
- Роль диффузии и теплопередачи в процессах горения.
- Основы и математическое описание теории горения. Самовоспламенение и зажигание. Теория теплового взрыва Семенова и Франк-Каменецкого. Цепной взрыв.
- Теория распространения пламени в газах. Тепловая теория Малляра–Ле-Шателье, Зельдовича–Франк-Каменецкого. Теория цепного распространения пламени Зельдовича. Пределы распространения пламени. Поджигание пламени искрой.

Программа курса

- Численное моделирование многокомпонентных реагирующих газовых потоков с применением многостадийных механизмов реакций и детальной кинетики для описания скорости распространения и структуры ламинарных пламен с помощью пакета CHEMKIN. Определение лимитирующих стадий процесса и характерных путей реакций.
- Экспериментальные методы изучения горения газовых пламен.
- Измерение нормальной скорости распространения пламен.
- Измерение структуры пламен – профили концентрации веществ и температуры в волне горения.
- Методы управления процессом горения - ингибирование и промотирование горения.
- Ламинарные диффузионные пламена.
- Образование вредных веществ при горении, методы уменьшения их выбросов.
- Горение конденсированных систем, экспериментальные методы исследования.
- Исследование кинетики термического разложения конденсированных веществ как первичного этапа процесса их горения.
- Горение энергетических материалов.

Литература.

1. Коробейничев О.П. Физика и химия горения: Учебное пособие / НГУ, Новосибирск, 2011
2. Фристром Р.М., Вестенберг А.А. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
3. Fristrom, R.M., Flame Structure and Processes. Oxford University Press, New York, 1995.
4. Варнатц Ю., Маас У. и Диббл Р. «Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ». Москва. Физматлит. 2003
5. Кuo К.К. Principles of Combustion. A Wiley-Interscience. Publication, 1986.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под редакцией В.П. Глушко., М., Изд-во АН СССР, т. 1, т. 2, (1962)
7. JANAF Thermochemical Tables. (Stull D.R. Prophet- eds.). US Department of Commerce, Washington DC (1971)
8. Щетинков Е.С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
9. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, 1987.
10. Зельдович Я.Б., Барнеблатт Г.И., Либрович В.Б. и Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

Горение – это сложный физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением тепла, ярким свечением и теплообменом с окружающей средой.

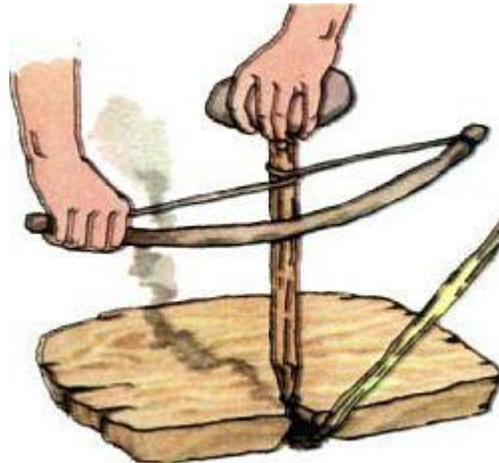


ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ЗНАНИЙ О ГОРЕНИИ

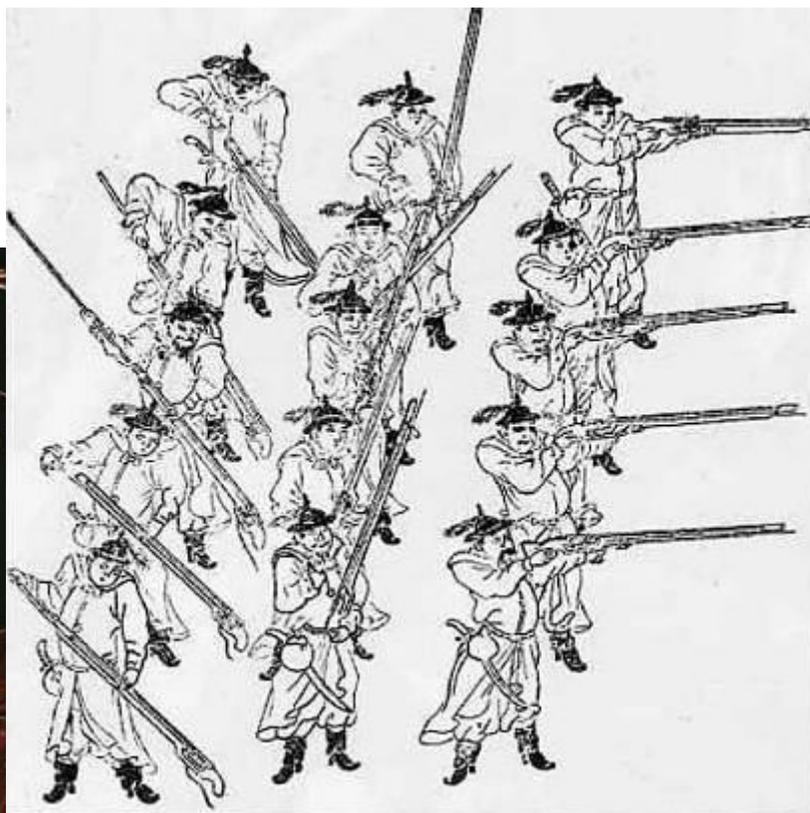
- люди начали пользоваться огнем для обогрева и приготовления пищи 600 тысяч лет назад



- получать огонь – 30 тысяч лет назад



Порох – Китай, Япония - IX век

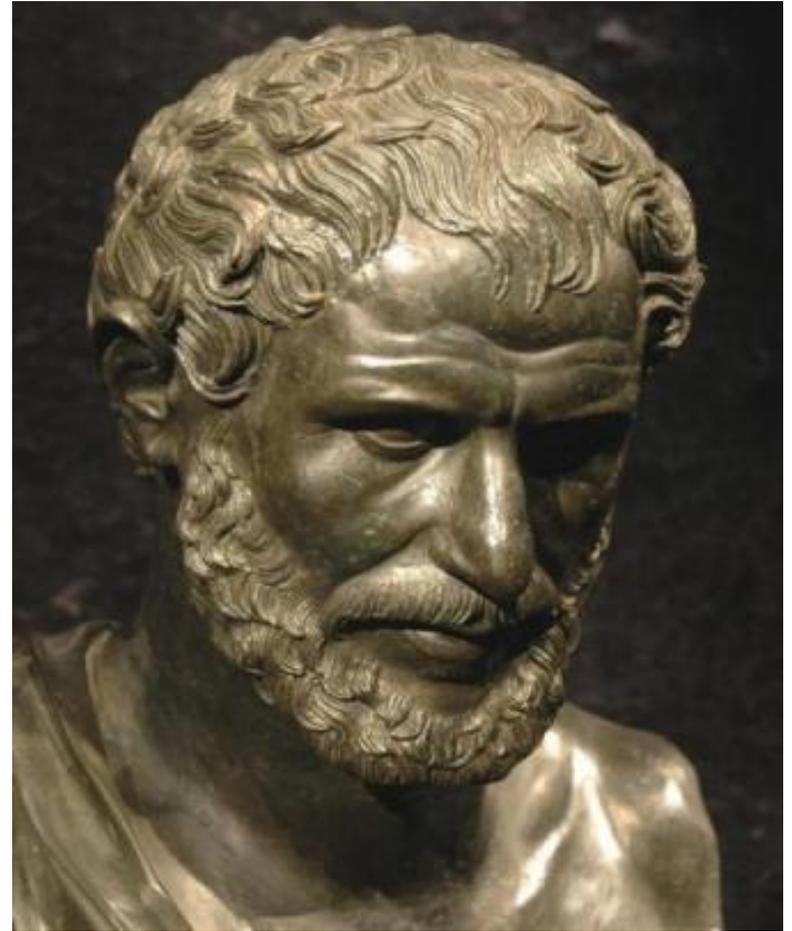


**Огню отводилось
значительное место в
ранних мифах и
легендах, например, в
греческом мифе о
Прометее, похитившем
огонь у богов и
отдавшем его людям.**



Огонь — наиболее динамичная, изменчивая из всех стихий, первоначало мира, в то время как вода — лишь одно из его состояний.

Огонь сгущается в воздух, воздух превращается в воду, вода — в землю («путь вниз», который сменяется «путём вверх»). Сама Земля, на которой мы живём, была некогда раскалённой частью всеобщего огня, но затем — остыла.



Гераклит Эфесский
(544—483 гг. до н. э.) —
древнегреческий
философ-досократик

Одна из первых теорий, объясняющих суть процесса горения - **теория флогистона**. *Иоганн Иоахим Бехер, 1703 г*



Процесс горения заключается в разложении вещества на флогистон и остаток — землю.

Роберт Бойль считал, что при нагревании металлов «огненная материя» соединяется с металлами и превращает их в окалину. Так как вес окалины больше веса металла, из которого она получена, то, по мнению Бойля, флогистон имеет вес.



Роберт Бойль
(1627-1691)

**Закон сохранения
массы вещества
(Ломоносов -1756 г,
Лавуазье - 1773 г).**

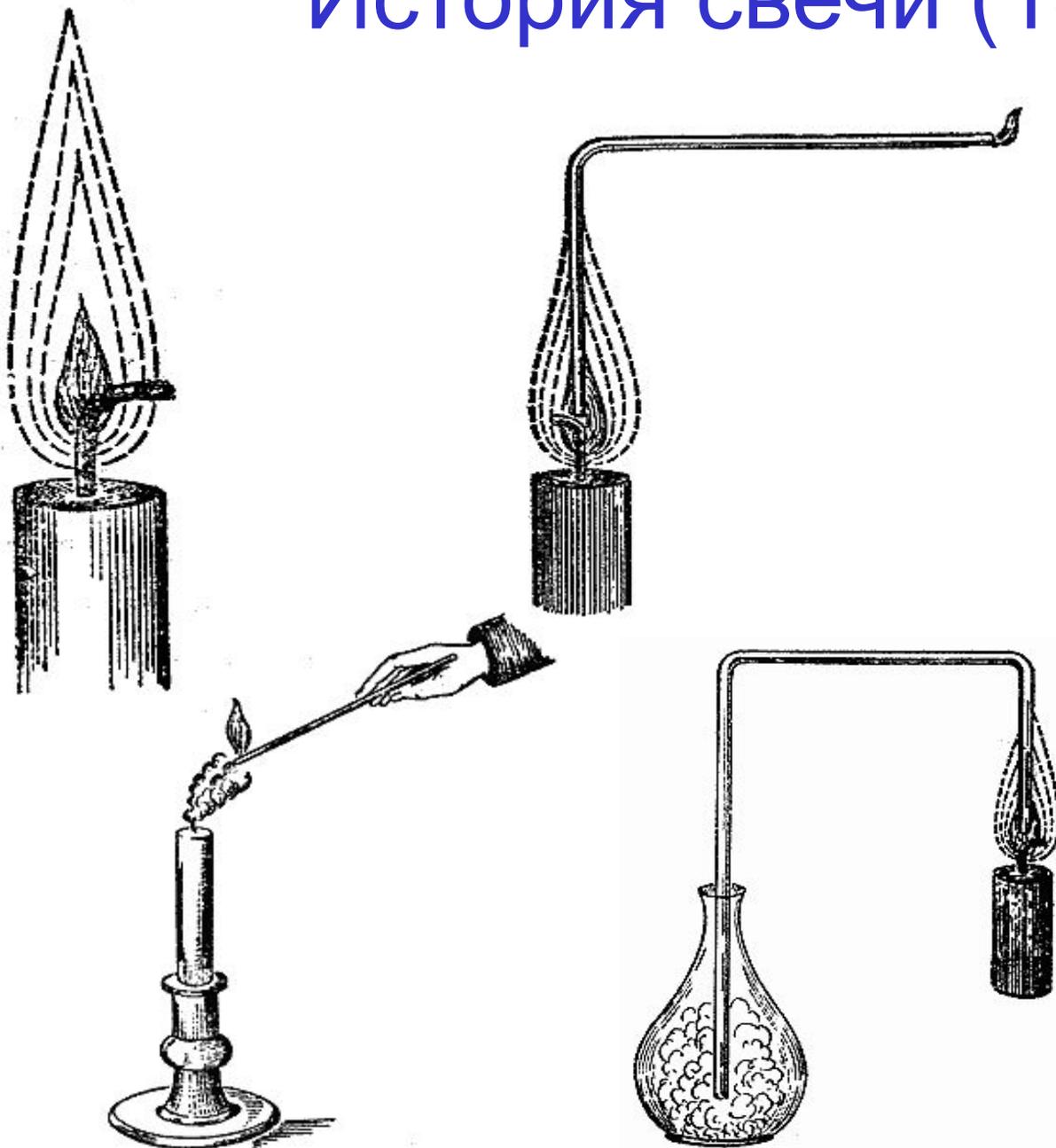


**Антуан Лоран Лавуазье
1743-1794**



**Ломоносов М.В.
1711-1765**

История свечи (1861)



Майкл Фарадей
1791 - 1867

Эра жидкостных ракетных двигателей - 1926



Роберт Хатчингс Гóддард
(1882—1945) один из пионеров
современной ракетной техники

Разработка в России ракет ГИРД-9 и ГИРД-10, первый запуск 17 августа 1933г

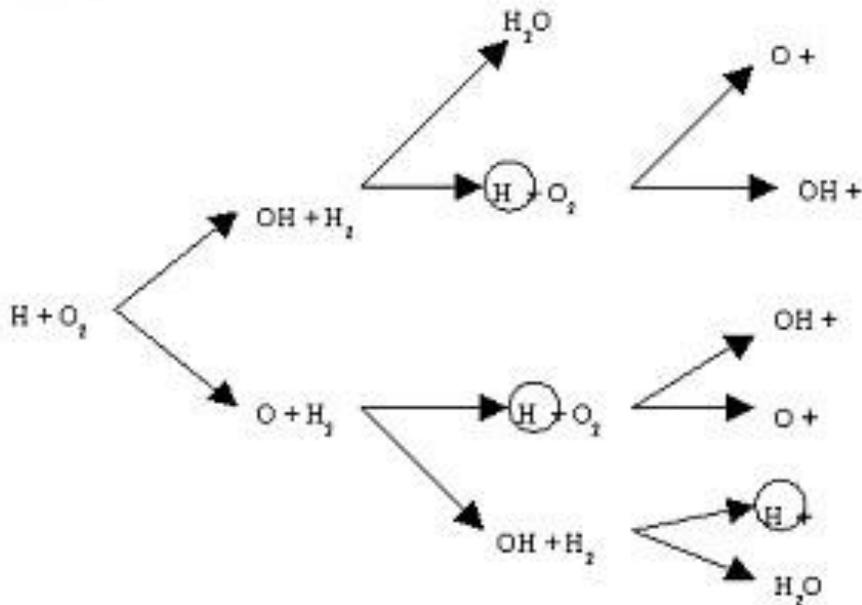


Королев С.П.
1907-1966

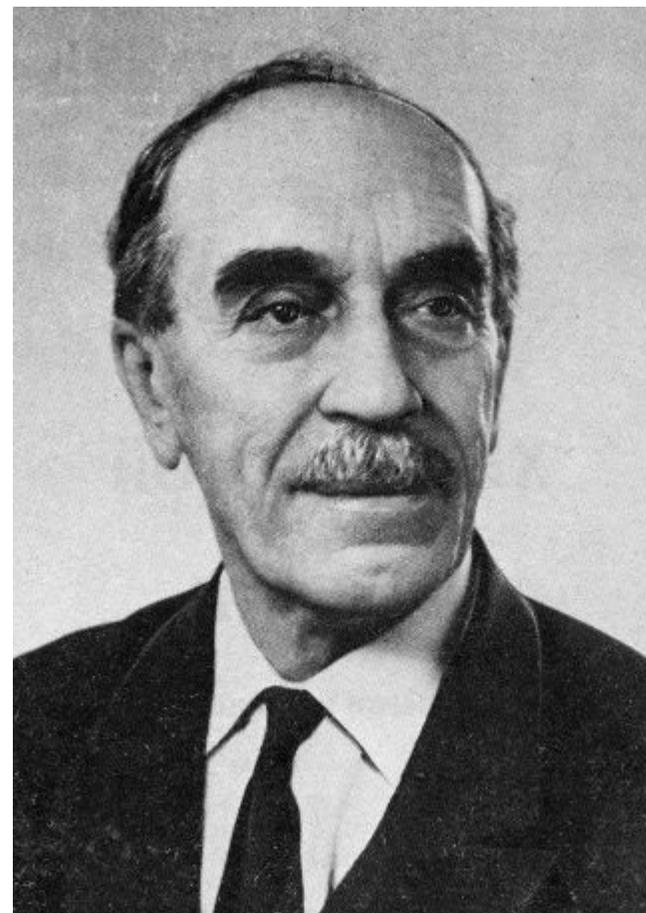


Тихонравов М.К.
1900-1974

Открытие Семеновым Н.Н. в 1928 г **цепных разветвленных реакций**, играющих определяющую роль в горении и взрыве.



Никола́й Никола́евич Семёнов (1896-1986), единственный советский лауреат Нобелевской премии по химии (получил в 1956 году совместно с Сирилом Хиншелвудом)



Теория распространения пламени

- Установление связи между скоростью распространения пламени и кинетикой химических реакций
- Условия поджигания смеси накаливаемой поверхностью, определение фронта распространения пламени и др.
- Механизм химич. реакции в детонационной волне, обосновывающий расчет скорости и давления детонации.



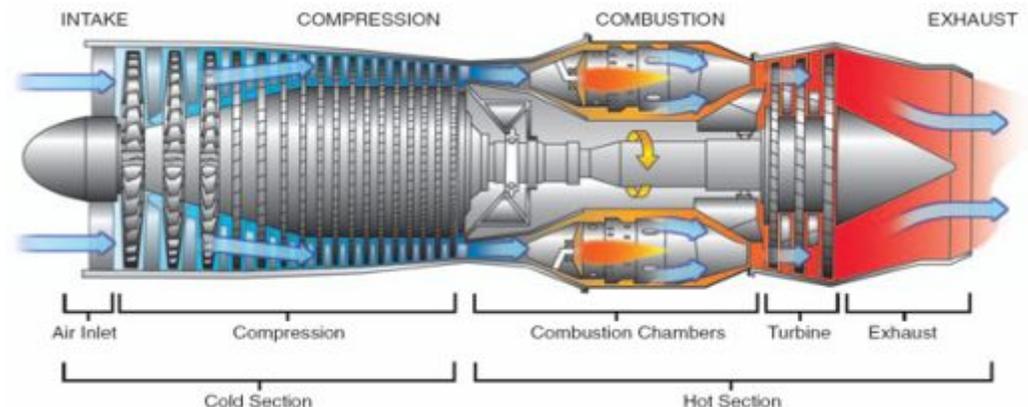
**Зельдóвич Яков Бори́сович
(1914-1987)**

Основные области применения горения

- Тепловые электростанции на горении угля, жидкого топлива.
- Печи для получения стали, цветных металлов, стекла, керамики, цемента, сажи углерода.
- Двигатели для автомобилей, самолетов, ракет, судов.
- Артиллерия, стрелковое оружие и другое вооружение.
- Взрывные работы.
- Уничтожение мусора, отходов, вредных веществ.



- В настоящее время горение является основным источником энергии.
- Более 85% потребляемой энергии в мире имеет своим источником горение, большинство современных технологий основано на использовании горения.
- Количественное описание этого явления представляет не только чисто научный интерес, но также имеет большое практическое значение.

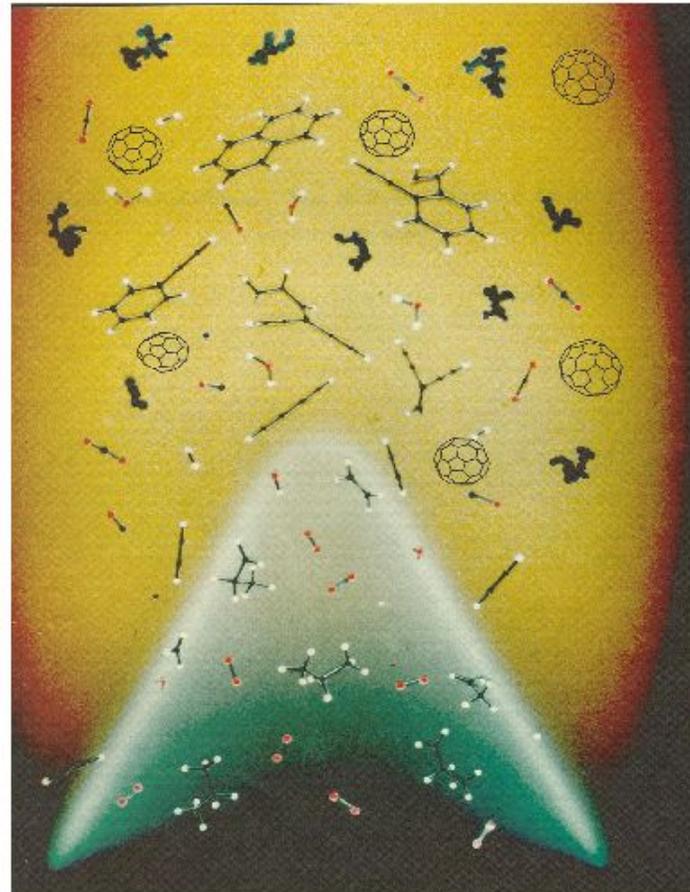


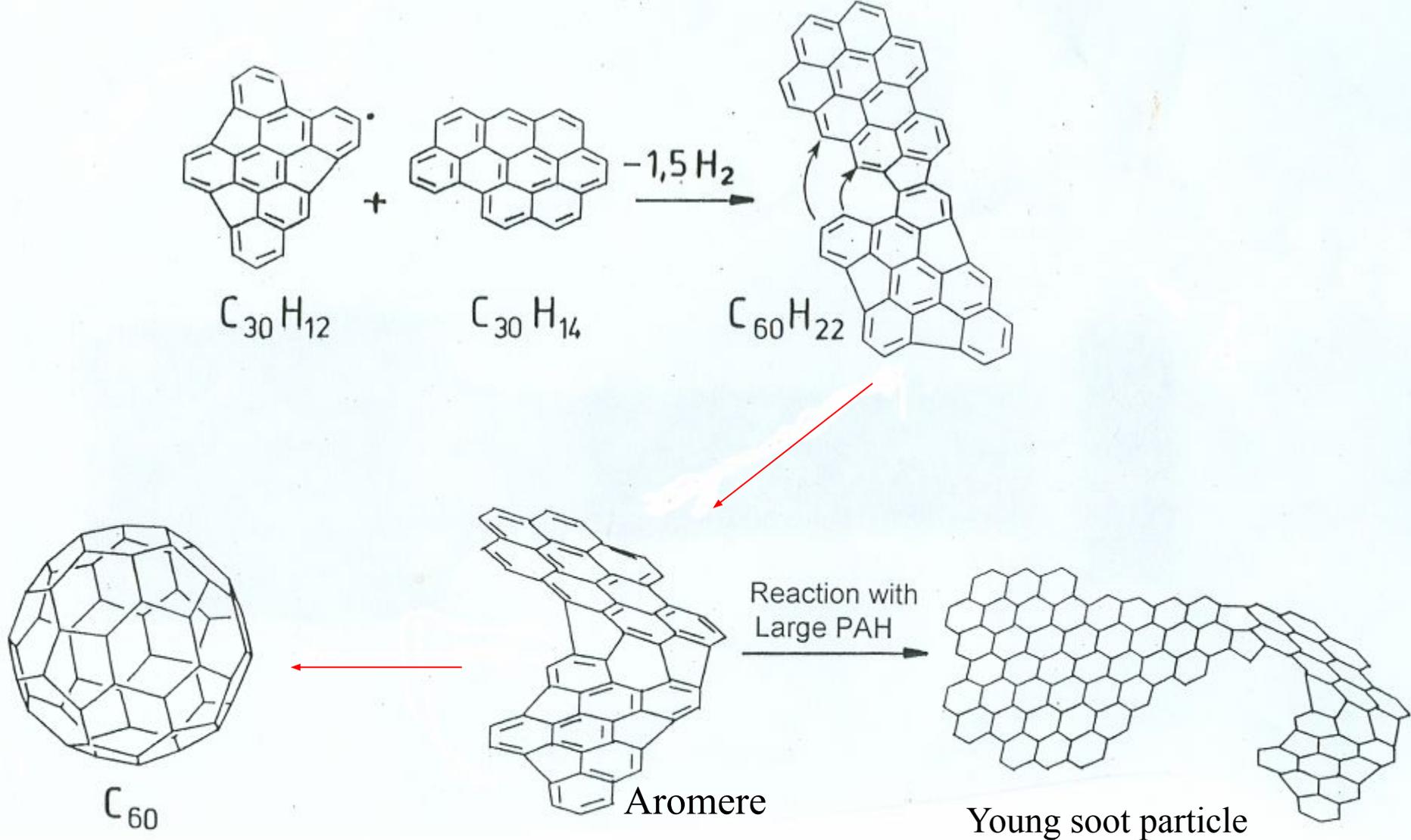
Hydrocarbon-Flames

H. Jander, H.Gg. Wagner

Institut für Physikalische Chemie der Universität

Tammannstr. 6, 37077 Göttingen, Germany





Pathway to soot particles and fullerenes

AT THE NEXT
GASOLINE STATION
WE CAN WASH

BOLD

SPEDITIONAR
BOLD



Классификация проблем горения.

Условия горения	Классификация процессов
Временная зависимость	Стационарное, нестационарное
Пространственная зависимость	Одномерное, двумерное, трехмерное
Условия начального смешения реактантов	Предварительно перемешанные, неперемешанные
Условия потоков	Ламинарное, турбулентное
Фазовый состав реагирующих веществ	Однофазное, многофазное
Место реакций	Гомогенное, гетерогенное
Скорость реакций	Равновесная химия, бесконечно большие скорости, конечные скорости
Конвективные условия	Естественная конвекция, вынужденная конвекция
Эффекты сжимаемости	Сжимаемый, несжимаемый газ
Скорость волны горения	Дефларгация (дозвуковая волна), детонация (сверхзвуковая волна)

Процедуры разработки теоретической модели

- 1. Укажи общие цели модели**
- 2. Разработай физическую модель, основанную на понимании главных механизмов и подходящих предположениях (гипотезах)**
- 3. Сконструируй главные рамки математической модели, используя подходящие уравнения сохранения и транспорта**
- 4. Проведи анализ порядков величин, чтобы упростить модель**
- 5. Задай другие компоненты модели – начальные и граничные условия, константы скорости, термодинамические и транспортные свойства**
- 6. Сделай математическую модель безразмерной, идентифицируй безразмерные параметры .**
- 7. Исследуй способность модели генерировать точное решение для простых предельных случаев**
- 8. Сравни теоретическое решение с экспериментом для подтверждения модели**

Основные соотношения в теории горения

Уравнение состояния для идеального - $pV = nRT$,

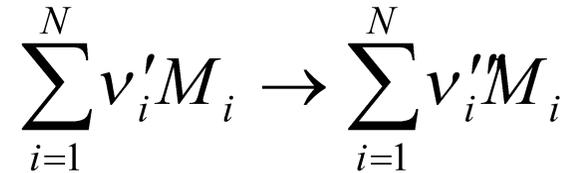
где p – давление [Па], V – объем [м³], n – число молей [моль], T – температура [К], R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль К)).

Для смеси идеальных газов справедлив закон **Дальтона**:

$$p = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N n_i RT$$

где N – полное число компонентов смеси

Сохранение масс. Химическую реакцию можно записать как



где M_i – химический символ элемента, ν_i – стехиометрические коэффициенты. Например, $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$, здесь

$$M_1 = CO, M_2 = O_2, M_3 = CO_2;$$

$$\nu_1' = \nu_3'' = 1; \quad \nu_2' = 1/2; \quad \nu_3' = \nu_1'' = \nu_2'' = 0.$$

Массовый баланс для одностадийной реакции

$$\sum_{i=1}^N v_i' W_i \rightarrow \sum_{i=1}^N v_i'' W_i$$

где W_i – молекулярный вес i -й компоненты смеси.

Определение долей реактантов

Массовая доля i -го реагента Y_i с массой m_i

$$Y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

причем
$$\sum_i Y_i = 1.$$

Аналогично, мольная доля

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$

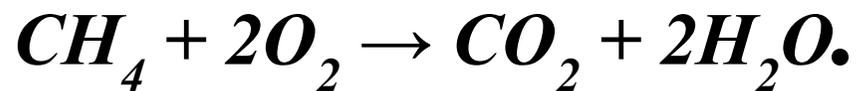
Топливо-окислитель отношение

$$F / O = \frac{\text{масса топлива}}{\text{масса окислителя}}.$$

Стехиометрический коэффициент (equivalence ratio)

$$\phi = \frac{F / O}{(F / O)_{st}}$$

индекс st соответствует стехиометрической реакции, например:



Для бедных топливом смесей $\phi < 1$;

для стехиометрических смесей $\phi = 1$

для богатых топливом $\phi > 1$.

Стандартная теплота образования ΔH_f^0

[ккал/моль] теплота, необходимая, чтобы один моль вещества был образован из элементов при

стандартных условиях ($T = 298,16 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$);

индекс f означает образование из элементов,

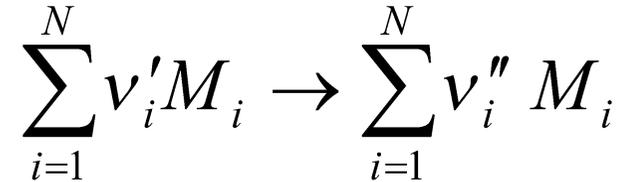
Надстрочный индекс “0” означает стандартные условия

СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

Вещество	ΔH_f^0	ккал/моль
Атом кислорода O (г)	59,5	
Окись азота NO (г)	21,6	
Молекула кислорода O ₂ (г)	0	
Двуокись азота NO ₂ (г)	8,0	
Озон O ₃ (г)	34,0	
Атом водорода H (г)	52,1	
Молекула водорода H ₂ (г)	0	
Вода H ₂ O (г)	-57,8	
Закись азота N ₂ O(г)	19,5	
H ₂ O (ж)	-68,3	
NH (г)	81,2	
Радикал HO2 (г)	3,9	
NH2 (г)	42,3	
Перекись водорода H ₂ O ₂ (ж)	-44,7	
Аммиак NH ₃ (г)	-11,0	
Гидроксил OH (г)	9,3	

Теплота реакции

Рассмотрим реакцию



Теплота реакции при стандартных условиях при температуре T_0 :

$$\Delta H_{r, T_0} = \sum_i \nu''_i \Delta H_{f, M_i}^0 - \sum_i \nu'_i \Delta H_{f, M_i}^0 \quad (\text{x})$$

Во многих случаях требуется определить ΔH_r при некоторой температуре T_2 , если известна теплота реакции при температуре T_1 . В этом случае имеем два равновесных состояния $(\Delta H)A = (\Delta H)B$. Таким образом, можно записать:

$$\Delta H_{\text{исх.вещ.}} + \Delta H_{r, T_2} = \Delta H_{\text{прод.}} + \Delta H_{r, T_1}$$

$$\Delta H_{\text{исх.вещ.}} = \sum_{i=1}^N \nu'_i \int_{T_1}^{T_2} c_{p, M_i} dT$$

$$\Delta H_{\text{прод.}} = \sum_{i=1}^N \nu''_i \int_{T_1}^{T_2} c_{p, M_i} dT$$

$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_{r,T_1} + \sum_{i=1}^N \nu_i'' \int_{T_1}^{T_2} c_{p,M_i} dT - \sum_{i=1}^N \nu_i' \int_{T_1}^{T_2} c_{p,M_i} dT \quad (\text{xx})$$

$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_{r,T_1} + (H_{T_2} - H_{T_1})_{\text{прод.}} - (H_{T_2} - H_{T_1})_{\text{исх.вещ}}$$

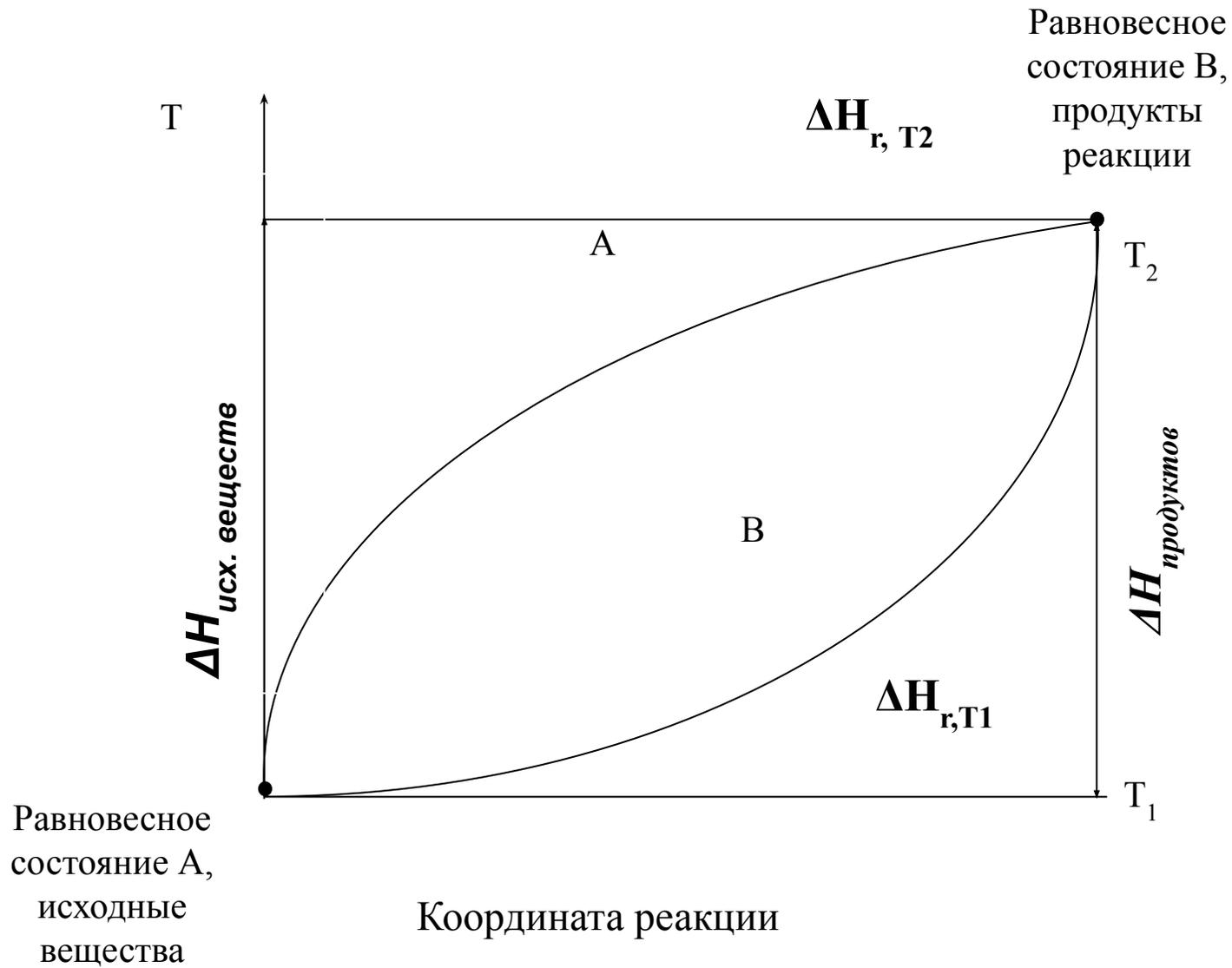
Используя (x), (xx), а также приняв $p = 1$ атм.,

$T_1 = T_0 = 298,16$ К и обозначив $T \equiv T_2$, получим:

$$\Delta H_{r,T} = \left[\sum_i \nu_i'' \Delta H_{f,M_i}^0 - \sum_i \nu_i' \Delta H_{f,M_i}^0 \right] +$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i'' \int_{T_1}^{T_2} c_{p,M_i} dT - \sum_{i=1}^N \nu_i' \int_{T_1}^{T_2} c_{p,M_i} dT \quad \text{или:}$$

$$\Delta H_{r,T} = \sum_{i=1}^N \nu_i'' \left[\Delta H_{f,M_i}^0 + \int_{T_1}^T c_{p,M_i} dT \right] - \sum_{i=1}^N \nu_i' \left[\Delta H_{f,M_i}^0 + \int_{T_1}^T c_{p,M_i} dT \right]$$



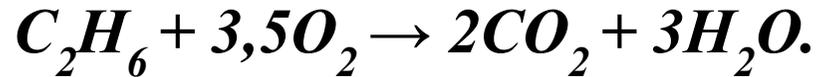
Расчет адиабатической температуры пламени

Если реагирующие вещества находятся при температуре T_i , тогда баланс энергии примет вид:

$$\Delta H = \sum_{j=1, \text{prod}}^N \nu'' \left\{ \left[\left(H_{T_f}^0 - H_0^0 \right) - \left(H_{T_0}^0 - H_0^0 \right) \right] + \left(\Delta H_f^0 \right)_{T_0} \right\}_j -$$
$$- \sum_{j=1, \text{исх.вещ.}}^N \nu' \left\{ \left[\left(H_{T_i}^0 - H_0^0 \right) - \left(H_{T_0}^0 - H_0^0 \right) \right] + \left(\Delta H_f^0 \right)_{T_0} \right\}_j$$
$$C = - \sum_{j=1}^N \nu'' \left[\left(H_{T_f}^0 - H_0^0 \right) - \left(H_{T_0}^0 - H_0^0 \right) \right]_j$$
$$B = \sum_{j=1}^N \nu'' \left(\Delta H_f^0 \right)_{T_0, j} - \sum_{j=1}^N \nu' \left(\Delta H_f^0 \right)_{T_0, j} \quad \Delta H = A + B + C$$
$$A = - \sum_{j=1}^N \nu' \left[\left(H_{T_i}^0 - H_0^0 \right) - \left(H_{T_0}^0 - H_0^0 \right) \right]_j$$

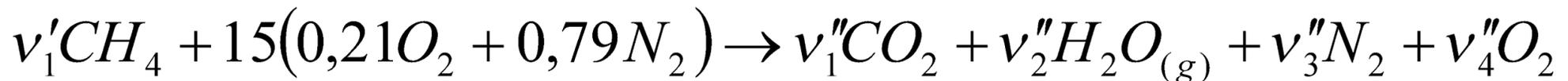
В адиабатическом процессе

Пример 1. Найти теплоту реакции окисления этана C_2H_6 .



$$\begin{aligned} \Delta H = \sum v_i'' \Delta H_{fMi}^0 - \sum v_i' \Delta H_{fMi}^0 &= 2\Delta H_{fCO_2}^0 + 3\Delta H_{fH_2O}^0 - \\ - \Delta H_{fC_2H_6}^0 - 0 &= -2 \cdot 94 - 3 \cdot 57,8 - (-20,24) = -341,16 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

Пример 2. Определить адиабатическую температуру пламени метановоздушной смеси состава: 1 моль метана + 15 молей воздуха и концентрации продуктов без учета их диссоциации:



Решение. Уравнения сохранения элементов:

$$\text{C: } 1 = v_1' = v_1'';$$

$$\text{O: } 15(0,21 \cdot 2) = 2v_1'' + v_2'' + 2v_4'';$$

$$\text{N: } 15(0,79 \cdot 2) = v_3'';$$

$$\text{H: } 4 = 2v_2''$$

Решая эти уравнения, получим значения для v_1'' , v_2'' , v_3'' , v_4'' . Адиабатическая температура пламени может быть вычислена, с учетом того, что $\Delta H = 0$, и следующего уравнения:

$$\Delta H = \left[\sum_i v_i'' \Delta H_{f, M_i}^0 - \sum_i v_i' \Delta H_{f, M_i}^0 \right] - \sum_i v_i' (H_{T_i} - H_{T_{298}})_{M_i} + \\ + \sum_i v_i'' (H_{T_f} - H_{T_{298}})_{M_i} = 0.$$

Выражение в квадратных скобках есть Δ_r . Заметив, что $(H_{T_i} - H_{T_{298}}) = 0$, так как $T_i = T_{298}$ и что $\Delta H_f^0 = 0$ для O_2 и N_2 , получим

$$\left[1\Delta H_{f, CO_2}^0 + 2\Delta H_{f, H_2O(g)}^0 \right] - \left[1\Delta H_{f, CH_4(g)}^0 \right] + 1(H_{T_f} - H_{298})_{CO_2} + \\ + 2(H_{T_f} - H_{298})_{H_2O(g)} + 11,85(H_{T_f} - H_{298})_{N_2} + 1,15(H_{T_f} - H_{298})_{O_2} = 0,$$

$$\Delta r = [(-94,054) + 2(-57,798)] - [-17,895] = -191,755 \text{ ккал}.$$

Предположим, что $T_f = 2000 \text{ K}$ и, используя данные из таблиц, получим для второго члена

$$1(21901,89)_{CO_2} + 2(17262)_{H_2O} + 11,85(13422,5)_{N_2} + 1,15(14148,2)_{O_2} = \mathbf{231,753 \text{ ккал.}}$$

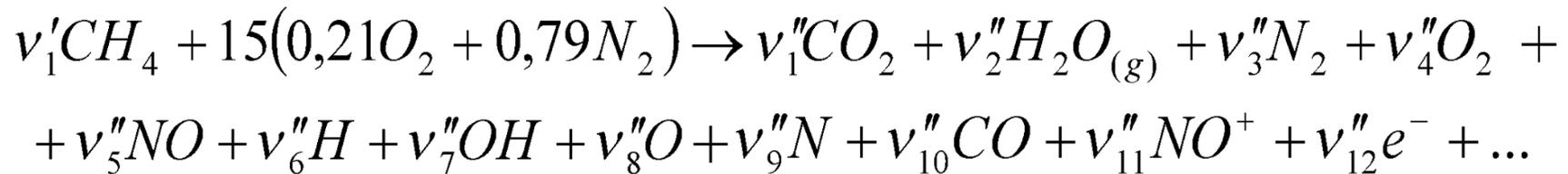
Предположив, что $T_f = 1700 \text{ K}$, для второго члена получим

$$1(17582)_{CO_2} + 2(13738)_{H_2O} + 11,85(10861)_{N_2} + 1,15(11467)_{O_2} = \mathbf{186,952 \text{ ккал.}}$$

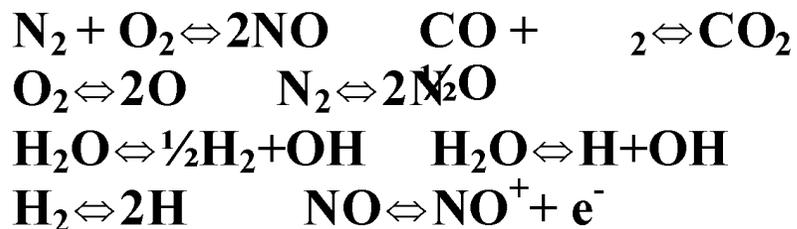
Интерполируя, находим $T_f = 1732 \text{ K}$.

УЧЕТ ДИССОЦИИАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Приведенный выше метод вычисления приемлем только, если $T_f < 1200 \text{ K}$. При более высоких температурах продукты реакции диссоциируют и образуются другие соединения. Так, описанную реакцию следовало бы заменить на



В этом случае нужно к указанным выше уравнениям добавить уравнения равновесия по реакциям, содержащие константы равновесия.



Химический состав системы в равновесии

Рассмотрим обратимую реакцию:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \leftrightarrow \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i$$

При условии, что все компоненты находятся в газообразном состоянии, в состоянии равновесия при постоянном давлении можно записать выражение для константы равновесия:

$$K_P = \prod_{i=1}^N \left(\frac{p_{i,e}}{p_0} \right)^{(\nu_i'' - \nu_i')}$$

где $p_{i,e}$ – парциальное давление компонентов системы в равновесии,

p_0 – общее давление в системе, $p_0 = \sum p_i$

По определению, свободная энергия Гиббса:

$$G \equiv H - TS$$

В химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора — энтропийный ($T\Delta S$) и энтальпийный (ΔH). Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение энергии Гиббса (G):

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

Если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс *принципиально* может протекать ($\Delta G < 0$), если наоборот ($\Delta G > 0$) — то не может.

Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии **химического равновесия**.

Существует соотношение, связывающее изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции с её константой равновесия:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_p^0}{RT}\right)$$

ИЛИ

И

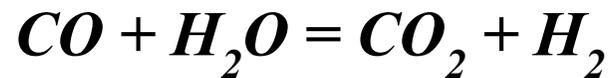
$$\Delta G_p^0 = -RT \ln K_p$$

позволяющее находить состав системы в равновесии

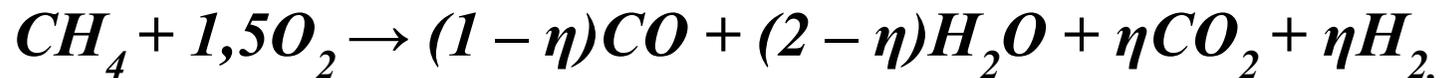
Пример 3. Рассмотрим реакцию окисления метана при недостатке кислорода



которая благодаря реакции водяного газа



идет по уравнению



Необходимо найти соотношения для нахождения равновесного состава и определения адиабатической температуры пламени.

$$K_P = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

$$n_T = \sum n_i = (1 - \eta) + (2 - \eta) + \eta + \eta = 3$$

Тогда

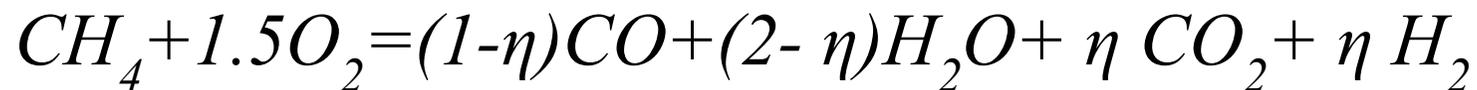
$$X_{CO} = \frac{1 - \eta}{3}; X_{H_2O} = \frac{2 - \eta}{3}; X_{CO_2} = X_{H_2} = \frac{\eta}{3};$$

$$P_{CO} / P = \frac{1 - \eta}{3}; P_{H_2O} / P = \frac{2 - \eta}{3}; P_{CO_2} / P = P_{H_2} / P = \frac{\eta}{3};$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{\eta}{3}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1 - \eta}{3}\right) P \left(\frac{2 - \eta}{3}\right) P} = \frac{\eta^2}{(1 - \eta)(2 - \eta)} \quad (A)$$

$$\eta = f(K_P) = f(K_P(T))$$

Для химической реакции в адиабатической системе



Можно записать уравнение сохранения энтальпии

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N v_i'' (\Delta H_f^0)_i - \sum_{i=1}^N v_i' (\Delta H_f^0)_i + \sum_{i=1}^N v_i'' H_i \Big|_{298}^{T_f} + \sum_{i=1}^N v_i' H_i \Big|_{T_i}^{298} = 0$$

Это выражение можно переписать для индивидуальных соединений:

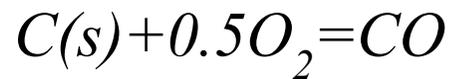
$$\begin{aligned}
 & (1-\eta)\Delta H_{f,CO}^0 + (2-\eta)\Delta H_{f,H_2O}^0 + \eta\Delta H_{f,CO_2}^0 - \Delta H_{f,CH_4}^0 + [H_{298} - H_{T_i}]_{CH_4} \\
 & + 1.5[H_{298} - H_{T_i}]_{O_2} + (1-\eta)[H_{T_f} - H_{298}]_{CO} + (2-\eta)[H_{T_f} - H_{298}]_{H_2O} \quad (\text{Б}) \\
 & + \eta[H_{T_f} - H_{298}]_{CO_2} + \eta[H_{T_f} - H_{298}]_{H_2} = 0
 \end{aligned}$$

Предполагая некоторое значение T_f , константа равновесия $K_p(T_f)$ может быть определена из констант равновесия реакций образования CO_2 , CO и H_2O ,

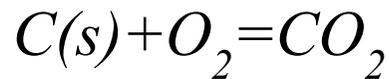
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{p,\text{CO}_2}}{K_{p,\text{CO}} K_{p,\text{H}_2\text{O}}}$$



$$K_{p,\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$



$$K_{p,\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$



$$K_{p,\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}}$$

Табулируются
как $K_p = f(T)$

Зная K_p , из выражения (А) может быть найдена η . Подставляя полученную величину η , энтальпии образования и энтальпию реакции в левую часть выражения (Б), сопоставляем сумму с 0. Если она не равна 0, снова предполагаем некоторое значение T_f и повторяем процесс. Проводя таким образом последовательные итерации находят значение T_f и η .