

Лекция 3

Равновесное горение

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН ПРИ ГОРЕНИИ

Горение — это непрерывный процесс тепловыделения, теплообмена и массообмена.

Химическое превращение веществ на молекулярном уровне начинается с массообменных и теплообменных процессов. Молекулы соударяются, обмениваются энергией, и если энергия соударения велика, происходит разрыв внутримолекулярных связей и обмен атомами между молекулами. При этом возникают новые химические соединения, а выделяющаяся тепловая энергия передается в окружающее пространство.

Эта тепловая энергия распространяется на тепловое возбуждение ближайших молекул, которые, в свою очередь, вступают в химическое взаимодействие. Таким образом, продолжается цепочка процесса реагирования.

Такие процессы изучаются специальным разделом науки — химической физикой. Поэтому при макрокинетическом рассмотрении процессов горения является достаточно очевидным тепло- и массообмен в горении. В однородной и изотермической среде процесс горения создает неоднородность состава среды, а также и поля температур.

В зоне горения могут сразу возникнуть процессы как диффузии, так и теплопередачи.

Если рассмотреть равномерно перемешанную смесь горючего с окислителем, равномерно прогретую по всему объему, то в момент воспламенения такой смеси возникают новые молекулы, которые по законам диффузии начинают распространяться из зоны горения в окружающее пространство.

Одновременно с возникновением новых молекул продуктов горения в зоне реакции горения выделяется тепловая энергия, которая нагревает до высокой температуры продукты горения и начинает распространяться в окружающее пространство на еще непрореагировавшую горючую смесь — возникает процесс теплопередачи, теплообмена.

Роль конвекции в механизме диффузионного горения.

Особую роль в процессах горения, особенно диффузионного, играют явления конвекции.

Конвективные потоки над зоной горения являются механизмом уноса горячих продуктов горения из зоны реакции, а также обуславливают приток свежего воздуха, богатого кислородом, в зону горения.

Конвективные потоки газов определяют интенсивность процессов диффузионного горения, формируют размеры и форму факела пламени, температуру факела и другие параметры процессов диффузионного горения.

Наибольшее значение имеют конвективные потоки при горении жидких и твердых горючих материалов.

При горении горючих газов газовоздушная смесь может формироваться за счет кинетической энергии вытекающего газа.

При горении сжиженных газов, горючих жидкостей и твердых горючих материалов их пары и продукты термического разложения, вступающие в реакцию горения над поверхностью жидкого (над зеркалом жидкости) или твердого горючего материала, смешиваются с воздухом и образуют горючую смесь ***только по механизму молекулярной и конвективной диффузии.***

Скорость протекания процессов тепло- и массообмена конвекцией будет определяться:

- скоростью выделения теплоты в зоне горения,
- теплотворной способностью топлива — количества теплоты, выделяющегося при полном сгорании единицы массы или единицы объема горючего вещества или горючего материала.

Скорость выделения теплоты в зоне горения (q_1) определяется также скоростью химической окислительно-восстановительной реакции, протекающей между горючим и окислителем, и описывается уравнением

$$q_1 = Q_{\text{гор}} \cdot V \cdot k \cdot C_{\text{Г}}^{n_1} \cdot C_{\text{О}}^{n_2} \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

где $Q_{\text{гор}}$ — теплота сгорания, кДж/моль; V — объём горючей смеси; k — константа скорости реакции горения; C_1, C_0 — концентрация горючего и окислителя соответственно; n_1, n_2 — порядки реакции по горючему и окислителю; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации реакции, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Возникновение и протекание процесса горения определяется не только физико-химическими свойствами топлива и окислителя, но и теплотворной способностью топлива, скоростью протекания процессов массо- и теплообмена, конвекции.

После возникновения горения источником поджигания горючей смеси является сама зона горения, в которой происходит интенсивное выделение теплоты.

Эта теплота является причиной непрерывного поддержания процесса горения — распространения зоны горения по горючей смеси.

При сравнительно медленном распространении
зоны химических реакций по горючей смеси
($W_{р,п} = 0,5 \pm 50$ м/с) наблюдается
дефлаграционный режим горения.

Горение, распространяющееся со скоростью ударной волны, т.е. от нескольких сот метров в секунду до нескольких километров в секунду, является *детонационным*.

В условиях пожара горение протекает в основном в дефлаграционном режиме.

В зависимости от агрегатного состояния компонентов горючей смеси в зоне протекания химических реакций взаимодействия горючего с окислителем различают два вида горения: *гомогенное и гетерогенное.*

Гомогенное горение — это горение, когда оба компонента находятся в одном агрегатном состоянии.

Гетерогенное горение — это горение, когда агрегатное состояние у компонентов различное (разнофазное).

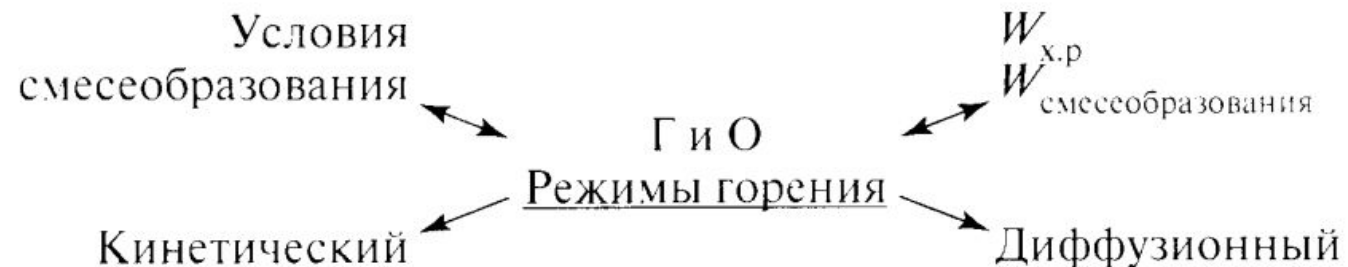
Горючие газы, жидкости и многие твердые вещества и материалы горят на пожаре преимущественно в режиме гомогенного пламенного горения.

В зону горения поступают продукты их испарения (при горении жидкостей) и продукты термического разложения (при горении твердых материалов).

Тление углеродного остатка твердых горючих материалов, когда все летучие компоненты уже выгорели из прогретого слоя, является *гетерогенным* беспламенным горением в условиях пожара.

Для протекания химической окислительно-восстановительной реакции между горючим и окислителем должен произойти физический процесс — смесеобразование между горючим и окислителем.

В зависимости от условий смесеобразования горючего и окислителя и от соотношения скорости химической окислительно-восстановительной (о/в) реакции и скорости смесеобразования различают два режима горения — *кинетический* и *диффузионный*.



Горение предварительно равномерно перемешанных газов или паровоздушных смесей всегда протекает в кинетическом режиме, так как скорость процесса горения лимитируется только скоростью химической о/в реакции и W перемещения зоны горения по горючей смеси (кинетическое горение).

Если компоненты горючей смеси смешиваются непосредственно перед зоной горения или в самой зоне, то наблюдается диффузионное горение.

*Скорость горения определяется
(лимитируется) диффузией окислителя в
зону горения.*

Скорость химической окислительно-восстановительной реакции на несколько порядков выше скорости диффузии, поэтому скорость кинетического горения горючих смесей значительно превышает скорость диффузионного горения.

Согласно закону действия масс Гульдберга и Вааге:

В однородной среде при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Скорость любой химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ и определяется следующим математическим выражением:

$$W_{\text{х.р}} = k \cdot C_1^n C_2^m,$$

где $W_{\text{х.р}}$ — скорость химической реакции;

k — константа скорости реакции;

C_1, C_2 — концентрации реагирующих веществ;

n, m — порядки реакции по реагирующим веществам.

Скорость химической реакции зависит также от температуры согласно закону Вант-Гоффа:

$$W_{\text{х.р}(2)} = W_{\text{х.р}(1)} \cdot a^{(T_2 - T_1)/10}; \quad a = 2 \div 4,$$

где T_1 , T_2 — исходная и конечная температура реакционной смеси; a температурный коэффициент скорости реакции.

Значительное влияние на процесс горения оказывает газодинамическое состояние компонентов горючей смеси в зоне реакции. Оно характеризуется интенсивностью их поступления в зону горения. Если компоненты горючей смеси поступают в зону горения сравнительно спокойно, то численное значение критерия Рейнольдса будет значительно меньше критического. В этом случае процесс горения будет *ламинарным* (спокойным) с постепенным, плавным переходом от зоны смесеобразования к зоне горения и далее — к зоне формирования потока оттекающих продуктов горения.

Численное значение критерия Рейнольдса имеет важное значение. Если критерий Рейнольдса для потока компонентов горючей смеси будет иметь численное значение, близкое к критическому, или находиться в переходной области значений ($2300 < Re < 10000$), то процесс горения будет *турбулентным*.

Турбулентный режим горения характеризуется интенсивными завихрениями, перемешиванием продуктов горения с непрореагировавшей смесью, отрывами клубящихся зон горения от основного факела пламени. Характерным примером такого горения является пожар на мощном газовом фонтане, крупном резервуаре, большом штабеле древесины и на других крупных объектах.

По своей физической сущности видимое нами при горении пламя представляет собой газовую оболочку, в которой происходит горение. Газы пламени накалины до высокой температуры за счет теплоты реакции горения. Горение всех жидких и газообразных веществ сопровождается пламенем.

Появившееся при горении пламя всегда испускает свет. Свечение пламени может иметь различную интенсивность и оттенок. Всякое лучеиспускание является следствием наличия возбужденных атомов в смеси, в которых электрон перескакивает с высших энергетических уровней на низшие. Атом при этом переходит в невозбужденное (нормальное) состояние.

Свечение пламени имеет химическую природу и определяется радикалами C^\bullet , CN^\bullet , H^\bullet , HSO^\bullet и др. При этом толщина зоны свечения соответствует толщине зоны реакции и не превышает, как правило, долей миллиметра.

При горении различных веществ можно отметить три вида пламени:

- 1) пламя неяркое (почти бесцветное);
- 2) пламя яркое, желтоватого или беловатого цвета;
- 3) пламя окрашенное.

Веществ, горящих бесцветным пламенем, очень мало. Они обычно содержат большое количество водорода, серы и кислорода.

При увеличении в веществах количества углерода пламя становится светящимся, а при избытке углерода оно начинает коптить.

Цвет пламени от красного через желтый к ярко-белому зависит от степени накала частиц углерода, имеющих в пламени и придающих ему яркость.

Температура пламени зависит от природы горючих газов и паров.

Высокая температура пламени получается при горении метана с воздухом — 1880 °С, при горении этилена — 1975 °С. При сжигании этих газов в чистом кислороде температура пламени будет еще выше.

Температура пламени уменьшается с увеличением его яркости, температура большого яркого пламени обычно ниже, чем небольшого и бесцветного.

Характер пламени определяется также скоростью сгорания газа. При равных условиях истечения газов быстро сгорающие газы имеют короткое пламя, медленно сгорающие — более длинное. По скорости сгорания горючие газы можно расположить в следующем порядке: H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CO .

Пламя быстро сгорающего водорода погасить труднее, чем медленно сгорающего монооксида углерода (угарного газа).

Введение инертных газов (азота, углекислого газа, паров воды) уменьшает скорость сгорания.