ТЕМА 2
МАТЕРІАЛЬНИЙ І ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ ГОРІННЯ

Лекція 5
ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ. ТЕМПЕРАТУРА ГОРІННЯ.

План лекції

1. Тепловий ефект хімічної реакції.
2. Теплота згоряння. Види теплоти згоряння. Розрахункове визначення теплоти згоряння
3. Поняття та види температури горіння речовин.
4. Визначення температури горіння речовин та матеріалів.

1. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Тепловий ефект реакції - кількість теплоти, що виділяється чи поглинається системою при протіканні в ній необоротної хімічної реакції за умови сталості температури й об’єму (**T, V = const**) чи температури і тиску (**T, P = const**).

Хімічна енергія перетворюється в теплову. Початковий і кінцевий рівні енергії системи різняться між собою на величину ***теплоти реакції Q.***

$$\mathbf{E_{кін} - E_{поч} = Q}$$

Якщо $E_{кін} < E_{поч}$, то $Q > 0$, реакція супроводжу-ється виділенням тепла і зветься ***екзотермічною.***

Якщо $E_{кін} > E_{поч}$, то $Q < 0$, реакція супроводжу-ється поглинанням тепла і зветься ***ендотермічною***

Для визначення теплоти реакції застосовують перший закон термодинаміки:

$$- dQ = dU + PdV = dH - VdP$$

Якщо горіння відбувається при $P = const$ ($dP=0$), теплота реакції дорівнює різниці ***повних ентальпій*** системи в початковому і кінцевому стані:

$$Q_p = - \int dH = - \Delta H$$

Якщо горіння відбувається при $V = const$ ($dV=0$), теплота реакції дорівнює різниці між ***внутрішньою енергією*** системи в початковому і кінцевому стані:

$$Q_v = - \int dU = - \Delta U$$

Стандартна теплота реакції - різниця між стандартними теплотами утворення продуктів реакції і вихідних речовин.

$$Q_p = -\Delta H_{хр} = -(\sum n_{кін} \Delta H^o_{f\ кін} - \sum n_{поч} \Delta H^o_{f\ поч}),$$

Стандартна теплота утворення речовини ΔH^o_f - теплота реакції, в якій утворюється один моль речовини зі складових його елементів за стандартних умов (Р=101,3 кПа, Т = 298К).

2. ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ

Теплота згоряння - кількість тепла, що виділяється під час повного згоряння одиниці кількості **ГР** за умови, що вихідна суміш та кінцеві **ПГ** знаходяться за стандартних умов.

$$\Delta \acute{I}_{\text{гор}} = \sum_{i} n_{\text{пг}_i} \Delta H^{o}_{f\,\text{пг}_i} - \sum n_{\text{гс}} \Delta H^{o}_{f\,\text{гс}}$$

Оскільки **ГР** 1 моль, а теплота утворення O_2 та N_2 дорівнює **0**, тепловий ефект реакції горіння становить:

$$\Delta \acute{I}_{\text{гор}} = \sum_{i} n_{\text{пг}_i} \Delta H^{o}_{f\,\text{пг}_i} - \Delta H^{o}_{f\,\text{гр}}$$

2.1. Види теплоти згоряння

Залежно від того, як визначають одиницю кількості ГР, розрізняють теплоти згоряння:

молярну **Q** - кількість тепла, що виділяється при згорянні ***1 молю ГР*** (кДж/моль),

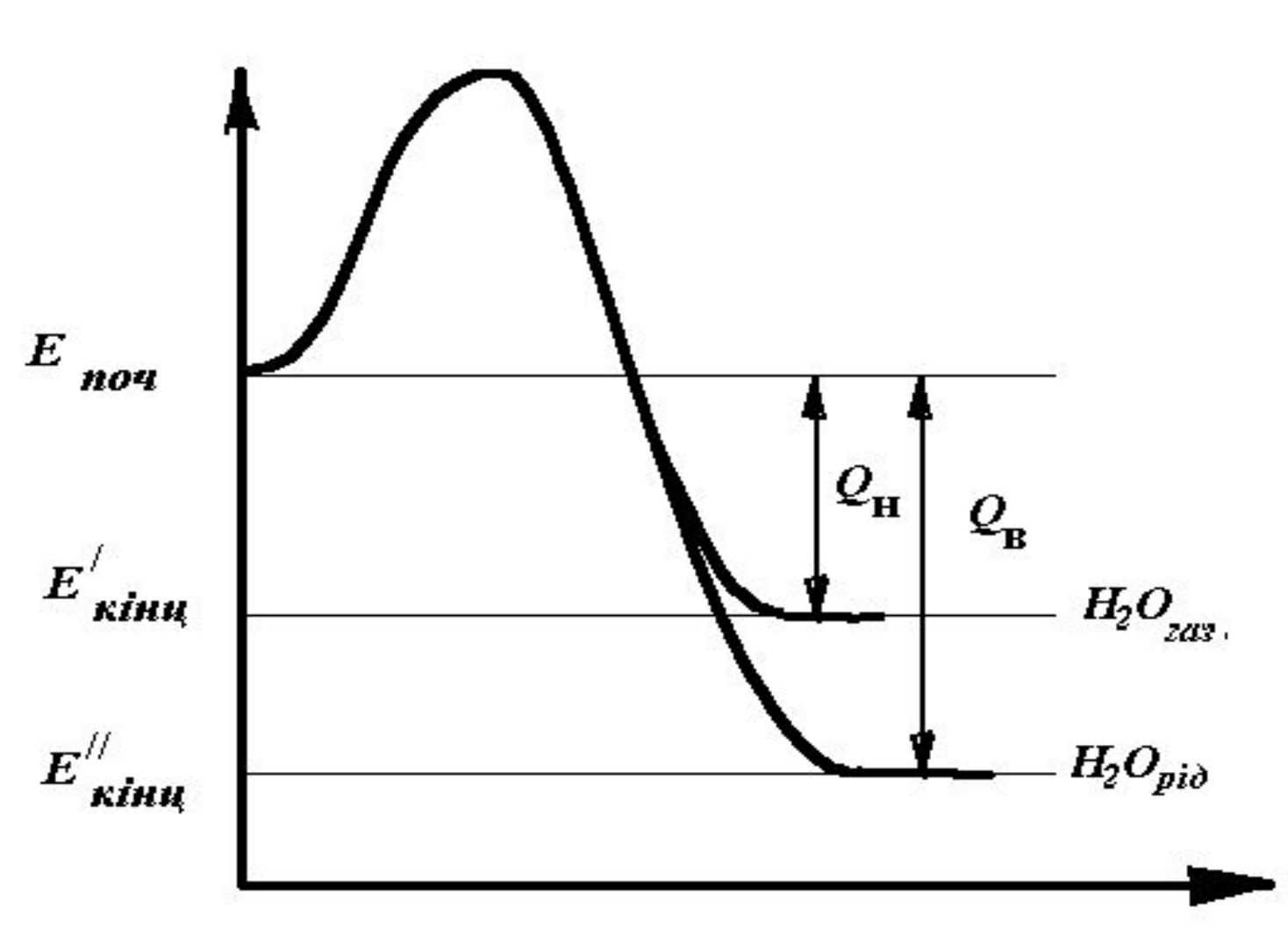
масову **$Q^{/}$** - кількість тепла, що виділяється при згорянні ***1 кг ГР*** (кДж/кг),

об'ємну **$Q^{//}$** - кількість тепла, що виділяється при згорянні ***1 м^3 ГР*** (кДж/м^3).

Залежно від агрегатного стану **H_2O**, яка утворилася під час горіння і знаходиться в ПГ, розрізняють **вищу** та **нижчу** теплоту згоряння.

Вища теплота згоряння **$Q_в$** **-** кількість тепла, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості ГР за умови, що **вода в ПГ** знаходиться у ***рідкому стані***.

Нижча теплота згоряння **$Q_н$** - кількість тепла, що виділяється при повному згорянні одиниці кількості ГР за умови, що **вода в ПГ** знаходяться в ***газоподібному стані***.



$$Q_в - Q_н = Q_{конденс}$$

$$Q_{конд} = n_{H2O}\Delta H_{вип}$$

При урахуванні хімічного недопалу, вологості матеріалу, втрати на теплове випромінювання, визначають ***практичну*** або ***робочу теплоту згоряння*** матеріалу $\mathbf{Q_н^р}$.

2.2. Розрахунок теплоти згоряння

- **Горюча речовина індивідуального складу**

Молярна теплота згоряння

$$Q_{гор} = \left| \sum_{i=1}^{n} n_{пг_i} \Delta H^o_{f\,пг_i} - \Delta H^o_{f\,гр} \right|, \text{ кДж/моль}$$

масова

$$Q'_{гор} = \frac{Q_{гор} \cdot 1000}{\mu}, \text{ кДж/кг}$$

об'ємна

$$Q''_{гор} = \frac{Q_{гор} \cdot 1000}{V'_{\mu}}, \text{ кДж/м}^3$$

Горючі матеріали складного хімічного складу

- суміш газів

$$Q''_{н(в)сум} = \sum_{i=1}^{n} Q''_{н(в)i} r_i = \sum_{i=1}^{n} Q''_{н(в)i} \frac{\varphi_i}{100}$$

- тверді або рідкі складні матеріали

$$Q_{скл} = \Sigma Q_i \, g_i$$

$$C_{тв} + (O_2 + 3{,}76\ N_2) = CO_2 + 3{,}76\ N_2$$

$$Q_в = \left| \sum n_i \Delta H^o_{f\,пгi} - \Delta H^o_{f\,гр} \right| = \left| -393{,}78 - 0 \right| = 393{,}78 \frac{кДж}{моль}$$

$Q_{(H)}$=285,83кДж/моль; $Q_{(S)}$= 297,09 кДж/моль

Внесок кожного елементу в масову теплоту згоряння:

$$q_в' = Q_в' g_i = \frac{Q_в \cdot 1000}{\mu_i} \cdot \frac{\varphi_i}{100} = \frac{10 \cdot Q_в \cdot \varphi_i}{\mu_i}$$

$$C:\ q_в' = \frac{10 \cdot 393{,}08 \cdot \varphi_C}{12} = 327{,}6 \cdot \varphi_C$$

кДж/ кг;

$$H:\ q_в' = \frac{10 \cdot 285{,}83 \cdot \varphi_H}{2} = 1429{,}1 \cdot \varphi_H$$

кДж/ кг;

$$S:\ q_в' = \frac{10 \cdot 297{,}09 \cdot \varphi_S}{32} = 92{,}8 \cdot \varphi_S$$

кДж/ кг.

$$Q_в' = 327{,}6 \cdot \phi_C + 1429{,}2 \cdot \phi_H + 92{,}8 \cdot \phi_S$$; кДж/ кг

ФОРМУЛА МЕНДЄЛЄЄВА

Враховує наявність в ГР оксигену, нітрогену та вологи.

Вища теплота згоряння:

$$Q'_в = 339{,}4\phi_C + 1256{,}8\phi_H + 108{,}9(\phi_S - \phi_O - \phi_N),$$

кДж/кг

Нижча теплота згоряння:

$$Q_н^{/} = Q_в^{/} - Q_{конд}$$

$$Q'_{конд} = g_{H_2O}\Delta H_{вип} = \frac{18/2\,\varphi_H + W}{100} \cdot 2510 = 25{,}1(9\varphi_H + W)$$

$$Q_н^{/} = 339{,}4 \cdot \phi_C + 1256{,}8 \cdot \phi_H + 108{,}9\,(\phi_S - \phi_O - \phi_N) -$$

$$- 25{,}1(9 \cdot \phi_H + W), \quad \text{кДж/ кг}$$

де **W** – мас. відсоток вологи в ГР

ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ

1) Використовують для розрахунку **пожежної навантаги**, що є характеристикою теплового впливу пожежі на будівельні конструкції.

Пожежна навантага P - кількість тепла, що може виділитися при згорянні речовин з одиниці поверхні підлоги приміщення.

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i Q^{/}_{н_i}}{S_{підл}}$$

Розрізняють *постійну* і *тимчасову* пожежну навантагу.

2) Використовують для визначення горючості речовини.

Речовини є негорючими, якщо вони не відносяться до вибухонебезпечних та їх $\mathbf{Q_н^{/}}$ менша за **2100 кДж/кг** або **1830 кДж/м^3**.

3) Використовують при розрахунку параметрів пожежної небезпеки речовин, таких як температура горіння, температура вибуху, максимальний тиск вибуху, нижча концентраційна межа поширення полум’я.

3. ПОНЯТТЯ ТА ВИДИ ТЕМПЕРАТУРИ ГОРІННЯ РЕЧОВИН

Температура горіння - температура, до якої нагріваються продукти горіння в зоні реакції.

Розрахувати температуру горіння можна знаючи величину теплоти згоряння. Рівняння теплового балансу під час горіння має вигляд:

$$Q_{гор} - Q_{нед} = Q_{нагр.\ пг} + Q_{твт},$$

Залежно від умов, в яких протікає процес горіння, розрізняють температури горіння

- **калориметричну**,
- **теоретичну**,
- **адіабатичну**,
- **дійсну**.

Калориметрична температура горіння - температура, до якої нагріваються ПГ, якщо виконуються наступні умови:

1) вихідна система знаходиться за стандартних умов (T_o=298 К, P_o=101,3 кПа);
2) відбувається повне згоряння ГР, при цьому повітря для горіння надходить у стехіометричному співвідношенні;
3) в процесі утворення ПГ не відбувається їх дисоціація;
4) немає тепловтрат від системи в навколишнє середовище.

Через відсутність тепловтрат і недопалу вважаємо, що все тепло, що виділилося під час реакції, іде на нагрівання ПГ.

ПГ в зоні реакції мають високу температуру, отже вода в ПГ залишається в газоподібному стані, тому в розрахунках використовують ***нижчу теплоту згоряння***.

$$Q_{нед} = Q_{твт} = 0, \; Q_{нагрів\ пг} = Q_н$$

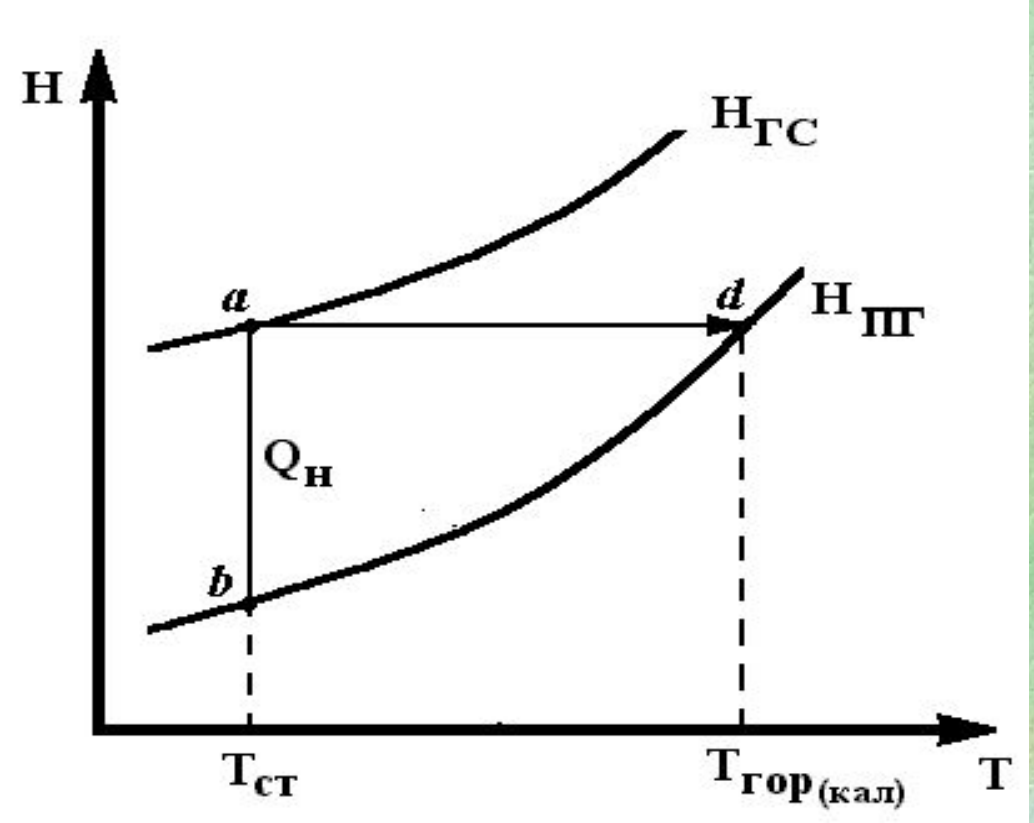
$$Q_{нагрПГ} = \sum_i n_{пг\,i} \overline{c_{p_{пг\,i}}} (T_{гор} - T_{ст})$$

$$T_{гор_{кал}} = T_{ст} + \frac{Q_н}{\sum_i n_{пг\,i} \overline{c_{p_{пг\,i}}}}$$

Якщо горіння відбувається за P=const, Q_p=-ΔH.

Через відсутність теплообміну між системою і навколишнім середовищем, процес відбувається за ***адіабатичних умов***, а зміна ентальпії системи при цьому дорівнює нулю:

$$\Delta H = \sum n_{пг} H_{пг}^{Tгор} - \sum n_{гс} H_{гс}^{To} = 0$$



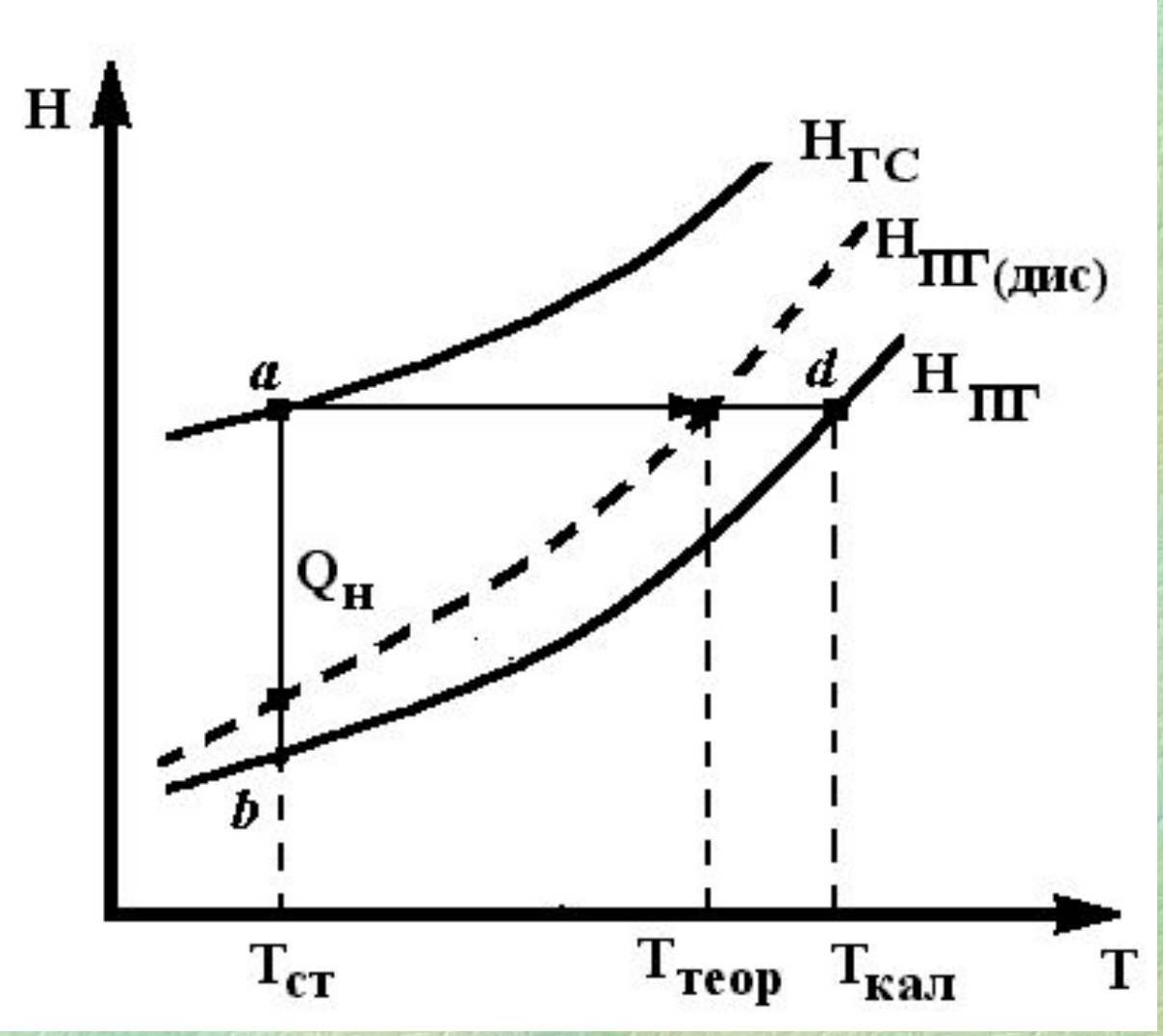
Якщо $T_{гор}$ достатньо висока, то ПГ можуть дисоціювати з витратою значної кількості тепла.

$$2CO_2 = 2CO + O_2 - 566 \text{ кДж}$$

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 - 478 \text{ кДж}$$

Теоретична температура горіння - ступінь нагрітості продуктів горіння з урахуванням їх дисоціації, якщо виконуються наступні умови:

1) вихідна ГС знаходиться за стандартних умов;
2) відбувається повне згоряння горючої суміші стехіометричного складу;
3) відбувається суттєва дисоціація ПГ;
4) немає тепловтрат від системи в навколишнє середовище.



$\alpha_п = 1$

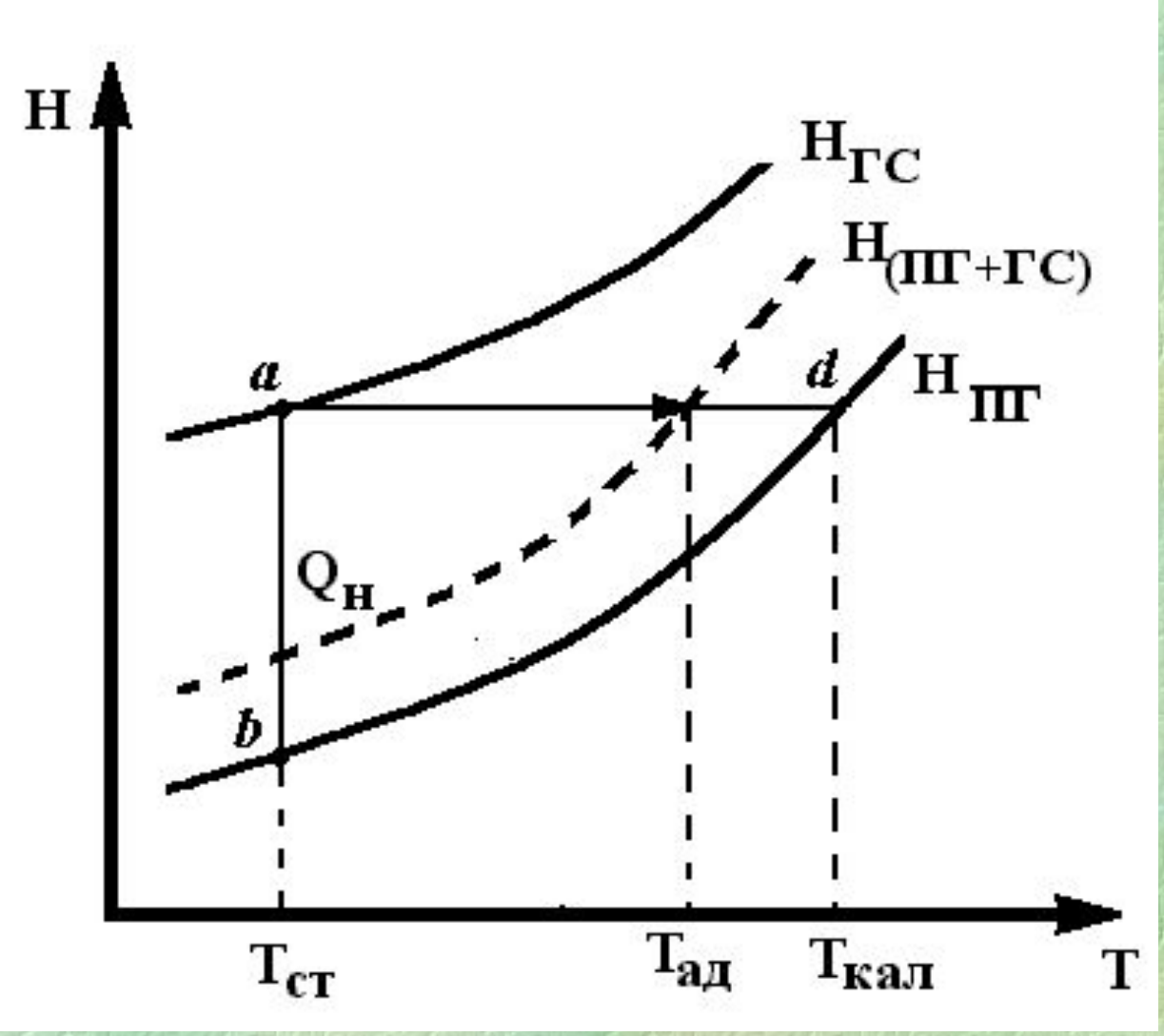
$Q_{нед} = Q_{твт} = 0$

$Q_{нагрПГ} = Q_н - Q_{дис}$

$$T_{гор\,теор} = T_{ст} + \frac{Q_н - Q_{дис}}{\sum_i n_{пг\,i}\, \overline{c_{p\,пг\,i}}}$$

Адіабатична температура горіння - температура, до якої нагріваються продукти горіння за умов:

1) вихідна ГС знаходиться за стандартних умов;
2) горіння відбувається з надлишком чи нестачею повітря;
3) дисоціація ПГ не відбувається;
4) немає тепловтрат від системи в навколишнє середовище.



$$\alpha_п \geq 1$$

$$Q_{нед} = Q_{твт} = 0$$

$$Q_{нагрів\ пг} = Q_н$$

$$T_{гор_{ад}} = T_{ст} + \frac{Q_н}{c_p n_{пг}}$$

$n_{пг}$ – дійсне число молів ПГ з урахуванням надлишку повітря

Дійсна температура горіння – температура, до якої нагріваються продукти горіння за реальних умов, при цьому враховується:

1) горіння може проходити з надлишком або нестачею повітря,
2) значні тепловтрати у навколишнє середовище,
3) початкові умови, в яких знаходиться вихідна горюча суміш, можуть відрізнятися від стандартних..

$$T_{гор\ дійсн} = \frac{Q_н - Q_{твт} - Q_{недоп}}{c_p n_{пг}} + T_о$$

де $Q_{недоп}$ - кількість тепла, яка не реалізується в зоні горіння внаслідок хімічного або фізичного недопалу.

$$Q_{нед} = (1 - \eta)\, Q_н,$$

η - коефіцієнт повноти згоряння $\eta = 0{,}9 \div 0{,}75$

$Q_{твт}$ - кількість тепла, що втрачається в навколишнє середовище.

Фактори, що впливають на $T_{гор}$:

1. $T_о \uparrow$ $T_{гор} \uparrow$
2. $P \uparrow$ $Q_{дис} \downarrow$ $T_{гор} \uparrow$
3. $Q_{твт} \uparrow$ $T_{гор} \downarrow$
4. $Q_н \uparrow$ $T_{гор} \uparrow$
5. $\varphi_{нг} \uparrow$ $T_{гор} \downarrow$
6. $\varphi_{O^2} \uparrow$ $T_{гор} \uparrow$
7. $\alpha_п = 1$ $T_{гор} = max$

   $\alpha_п < 1$ $Q_{нед} \uparrow$ $T_{гор} \downarrow$

   $\alpha_п > 1$ $Q_{твт} \uparrow$ $T_{гор} \downarrow$

Завдання на самопідготовку

1. Вивчити матеріал
   - Демидов, Шандыба, Щеглов, Горение и свойства горючих веществ, стор. 29 – 33.
   - Демидов, Саушев. Горение и свойства горючих веществ, стор. 24-42.