

Лекция 7.1

Теория горения и взрывов

доктор технических наук, профессор

Лепешкин Олег Михайлович

Тема: Классификация процессов горения газов, жидкостей и твердых веществ

Учебные вопросы

- ***ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ***
 - Цепные реакции горения газового топлива.
-

Учебная литература:

- 1. Зинченко А.В. Теория горения и взрыва, 2016.**

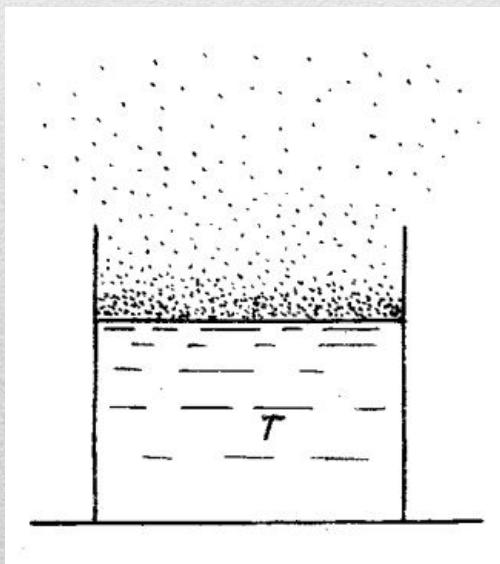
URL:

[http:// elib.spbstu.ru/dl/2/s16-138.pdf](http://elib.spbstu.ru/dl/2/s16-138.pdf)

1. *ГОРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ*

**Условия для возникновения
горения жидкостей**

Жидкости непрерывно испаряются даже при низких температурах. Поэтому над зеркалом жидкости всегда присутствует парообразная смесь с воздухом за счет того, что часть молекул на поверхности, которые имеют большую кинетическую энергию, покидают жидкость и смешиваются с воздухом. При этом поверхность жидкости охлаждается. За счет теплового движения молекулы постепенно распространяются за пределы открытого сосуда. Плотность пара жидкостей по воздуху больше единицы, т.е. пар тяжелее воздуха. Он оседает вниз, скапливаясь на поверхности земли, пола и т.п. В результате длительного испарения могут образовываться взрывоопасные паровоздушные облака очень большой протяженности



Концентрация пара по высоте над зеркалом жидкости в открытом сосуде монотонно уменьшается от $\phi_{нас.}$ до 0. На характер зависимости не оказывает влияние температура и вид жидкости.

Схема испарения жидкости из открытого сосуда

Иначе ведут себя жидкости в закрытом сосуде. В этом случае пары уже не могут рассеиваться в окружающую среду. По мере испарения концентрация пара за время τ_0 до $\tau_{испар}$.

В свободном пространстве сосуда повышается и в итоге достигает состояния насыщения. Устанавливается

динамическое равновесие, за время при котором количество испаряющихся

молекул жидкости равно количеству молекул пара конденсирующихся обратно в жидкость.

Такой пар называют насыщенным, а его парциальное давление - давлением насыщенного пара P_s

Как правило, давление насыщенного пара обозначается P_s .

Концентрация насыщенного пара во всем закрытом объеме одинакова.

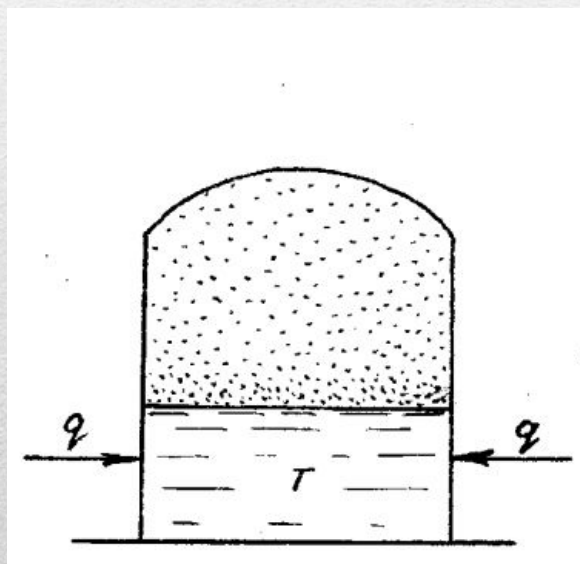
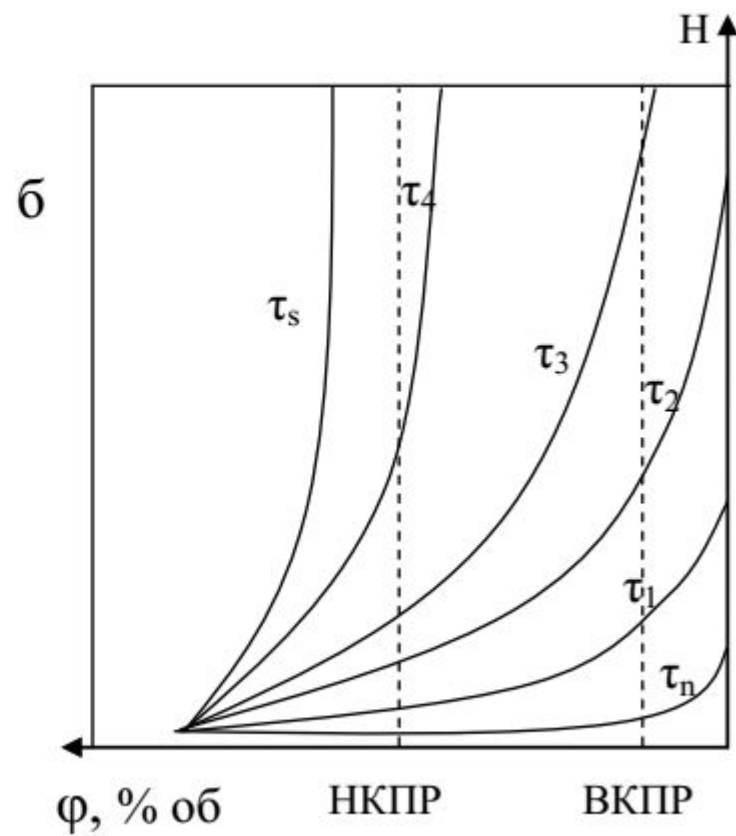
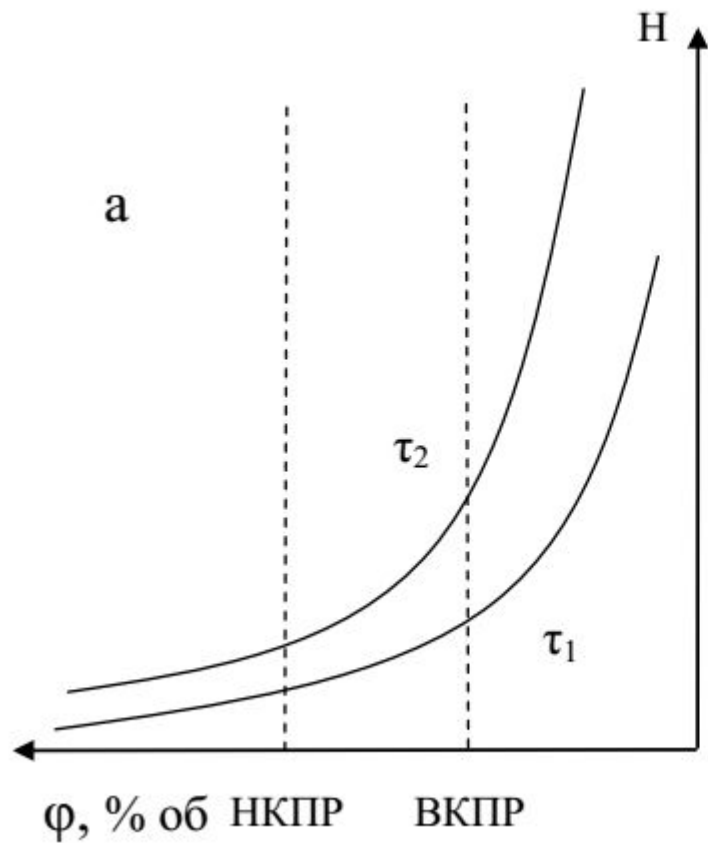


Схема парообразования в закрытом сосуде



Изменение концентрации паров от высоты над уровнем жидкости и времени.

а - открытая емкость;

б - закрытая емкость;

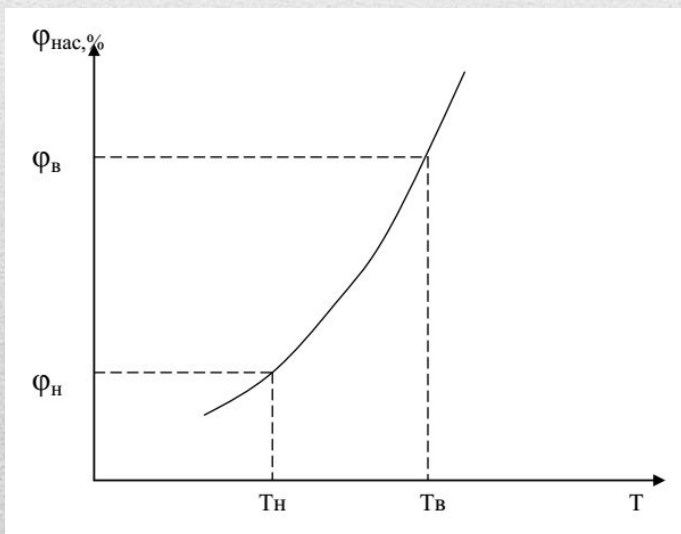
τ - время, $\tau_n > \tau$

Температурные пределы распространения пламени

Нижним (НТПР) или верхним (ВТПР) температурным пределом распространения пламени называется температура жидкости, при которой концентрация паров над ее поверхностью равна соответствующему концентрационному пределу.

Температурные пределы распространения пламени могут быть определены как экспериментальным, так и расчетным путем.

На приведенном графике видно, что НКПР и ВКПР пара достигаются при значениях температур: T_n и T_v . Эти температуры называются температурными пределами распространения пламени жидкости, обозначаются ТПР



Температурные пределы T_n и T_v связаны с КПР пламени зависимостью:

$$t_{\text{пр}} = \frac{B}{A - \lg(0,01 \varphi_{\text{пр}} P_0)} - C_a$$

где $\varphi_{\text{пр}}$ - нижний или верхний КПР, %;
 P_0 - атмосферное давление, кПа;
 A, B, C_a - константы уравнения Антуана для давления насыщенных паров.

Зависимость концентрации паров
от температуры жидкости

Температура вспышки. Температура воспламенения жидкости

Температура вспышки - это наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары и газы, способные вспыхивать от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает.

При дальнейшем нагревании жидкости можно достичь такой температуры, при которой скорость испарения будет уже достаточной для возникновения самоподдерживающегося процесса горения жидкости после удаления источника зажигания. Такая температура называется температурой воспламенения.

Температура воспламенения - это наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие газы и пары с такой скоростью, что при воздействии источника зажигания наблюдается воспламенение жидкости.

Температура воспламенения обычно на 1-30 °С выше температуры вспышки. Температура вспышки является важнейшим показателем пожарной опасности жидкостей. Применяется при классификации жидкостей по степени пожарной опасности, при категорировании помещений и зданий по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности, а также при определении классов взрывоопасных и пожароопасных зон.

Жидкости с температурой вспышки до 61°С относятся к **легковоспламеняющимся (ЛВЖ)**, а выше 61 °С - к **горючим (ГЖ)**.

Температура вспышки и температура воспламенения могут быть определены как экспериментально, так и расчетными методами.

Температуру вспышки жидкостей ($t_{всп}$) в закрытом тигле в °С, имеющих нижеперечисленные виды связей (табл. 9.3), вычисляют по формуле:

$$t_{всп} = a_0 + a_1 \cdot t_{кип} + \sum_{j=2}^n a_j \cdot l_j, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (10.8)$$

где a_0 - размерный коэффициент, равный минус 73,14 °С;

a_1 - безразмерный коэффициент, равный 0,659;

$t_{кип}$ - температура кипения исследуемой жидкости, °С;

a_j - эмпирические коэффициенты, приведённые в табл. 10.3. в зависимости от связей в структурной формуле вещества;

l_j - количество связей вида j в молекуле исследуемой жидкости.

Средняя квадратичная погрешность расчета по этой формуле составляет 13°С.

Механизм теплового распространения горения жидкостей

Жидкости с низкими температурами вспышки, содержащие летучие компоненты, представляют пожарную опасность уже при обычных температурах, независимо от того, где они находятся: в закрытых объемах или в открытых емкостях. Над поверхностью летучего нефтепродукта всегда находится пар, который на определенном расстоянии от зеркала образует однородные паровоздушные смеси по всей площади жидкости. Первоначально возникает кинетическое горение подготовленной смеси, которое переходит в диффузионное. Распространение пламени осуществляется по гомогенной смеси и ничем не отличается от горения газовой смеси. После того, как подготовленная смесь сгорела, и если интенсивность испарения достаточна для поддержания горения, возникает диффузионное пламя.

При повышении температуры от T_1 до T_2 растет концентрация паров над жидкостью и увеличивается зона области распространения пламени. При температуре T_2 концентрация паров в горючей смеси может быть равной стехиометрической. Тогда скорость распространения пламени (U) будет иметь максимальное значение. Дальнейшее повышение температуры до T_3 увеличивает зону распространения пламени, однако скорость распространения пламени по поверхности жидкости остается примерно постоянной. Пламя распространяется над всей поверхностью жидкости. Однородная смесь быстро сгорает, и пламя переходит из кинетического режима горения в диффузионный.

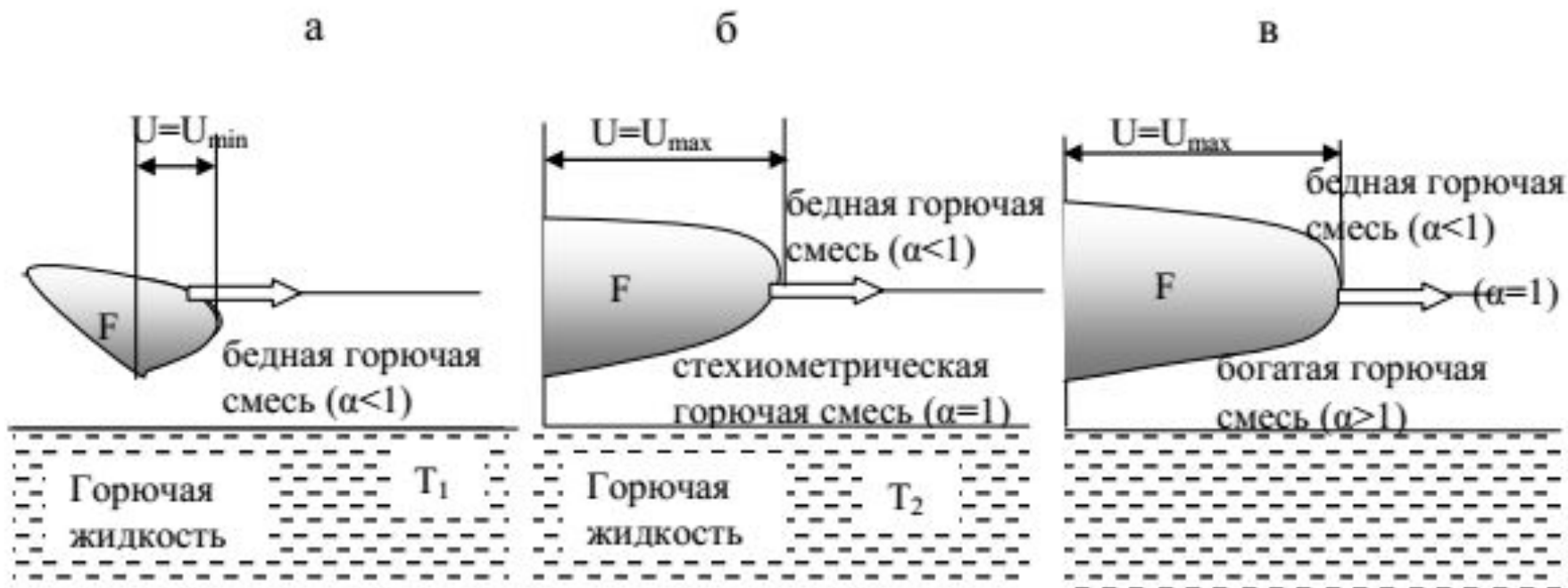


Схема образования горючей зоны и фронта пламени по поверхности жидкости с низкой температурой вспышки.

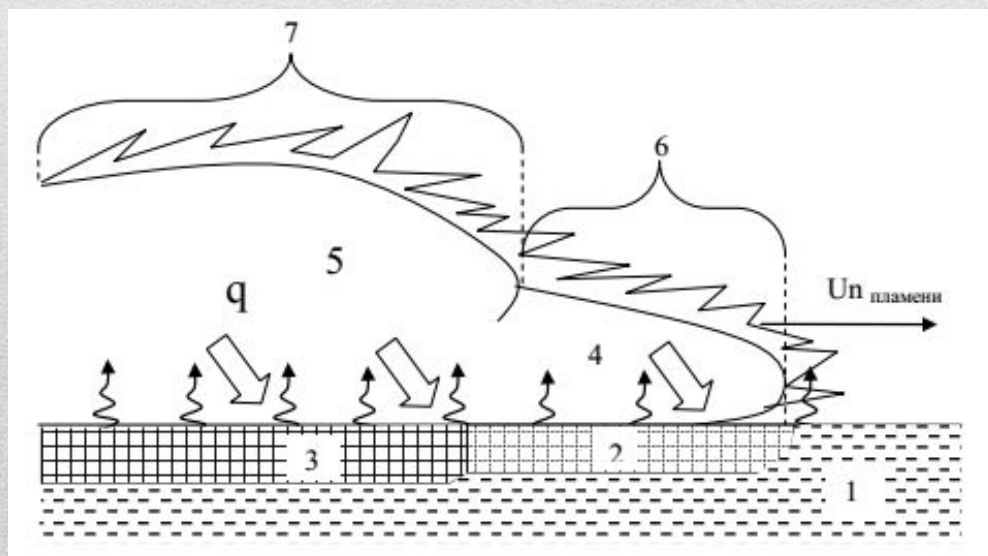
а- движение пламени по жидкости с температурой T_1

б- движение пламени по жидкости с температурой T_2

в- движение пламени по жидкости с температурой T_3

$$T_3 > T_2 > T_1$$

Жидкости с высокой температурой вспышки можно поджечь и, не подогревая всю её, а ограничится подогреванием лишь незначительной части ее поверхности. Часто пожары имеют именно такой характер развития. Горючая среда над поверхностью таких жидкостей отсутствует, а возникает она постепенно, вследствие подогрева топлива непосредственно перед движущимся фронтом пламени. Первоначальный фронт пламени создается в результате локального теплового воздействия. Распространение пламени до полного охвата зеркала занимает некоторое время, которое требуется для нагрева поверхности до температуры вспышки, дальнейшего прогрева до температуры воспламенения и времени продвижения фронта по всей жидкости.



- 1- Горючая жидкость;
- 2- Зона прогрева до температуры вспышки;
- 3- Зона прогрева до температуры воспламенения;
- 4 - Пульсирующее пламя;
- 5- Основной фронт пламени;
- 6- Неустойчивое пламя;
- 7- Устойчивое пламя.

Тепловые процессы, которые имеют место при горении жидкостей. На рис. изображен резервуар с горящей жидкостью.

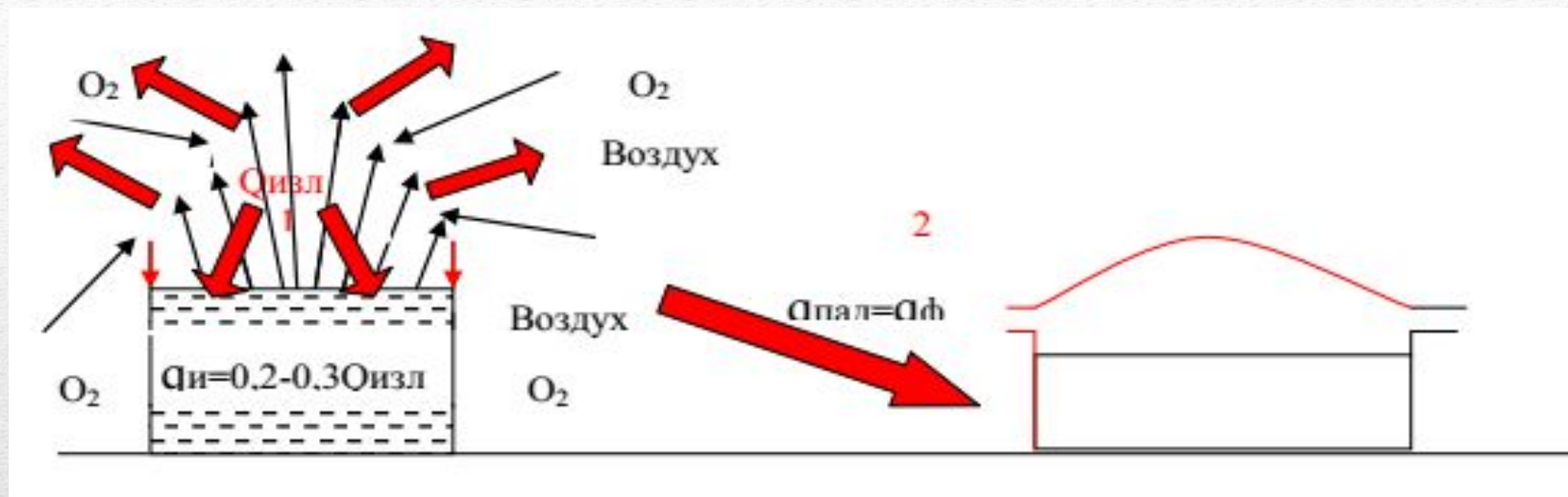


Схема процессов теплообмена при горении жидкостей

1- нагрев жидкости;

2-нагрев соседних резервуаров

Над жидкостью имеется зона паров. Последние на периферии зоны смешиваются с воздухом и сгорают, образуя пламя. Для того, чтобы пламя не гасло, в него должны непрерывно поступать пары и воздух. Процесс парообразования возможен только при постоянном подогреве поверхности жидкости. Источником теплоты в данном случае является лишь теплота излучения пламени, т.к. продукты горения (конвективный тепловой поток) отесняются парами от поверхности жидкости.

Основные характеристики горения жидкостей

Неразветвленные и разветвленные радикально-цепные реакции

Радикально-цепные реакции делятся на неразветвленные и разветвленные.

Неразветвленные цепные реакции включают три основные стадии:

1. Зарождение (иницирование) цепи - образование свободных радикалов из валентно-насыщенных молекул.
2. Продолжение (развитие) цепи - расходование исходных веществ с участием свободных радикалов и образованием продуктов реакции..
3. Обрыв цепи - исчезновение (гибель) свободных радикалов.

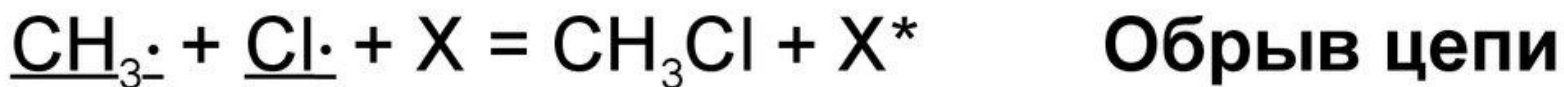
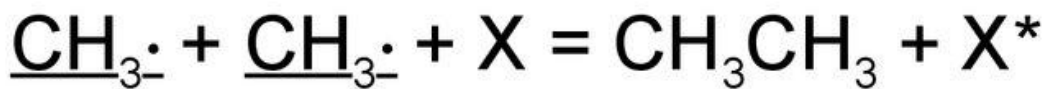
Разветвленная цепная реакция содержит стадию *разветвления цепи* - дополнительное образование свободных радикалов.

Например, реакция фторирования метилиодида:



Первым этапом является зарождение цепи – образование свободных радикалов F[•].

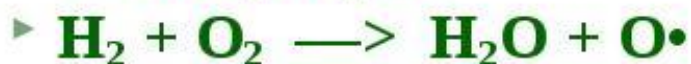
Неразветвленная радикальная цепная реакция



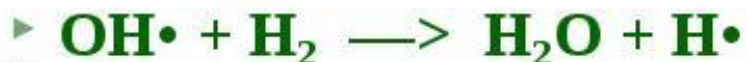
X^* – частица в возбужденном состоянии

▶ **Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:**

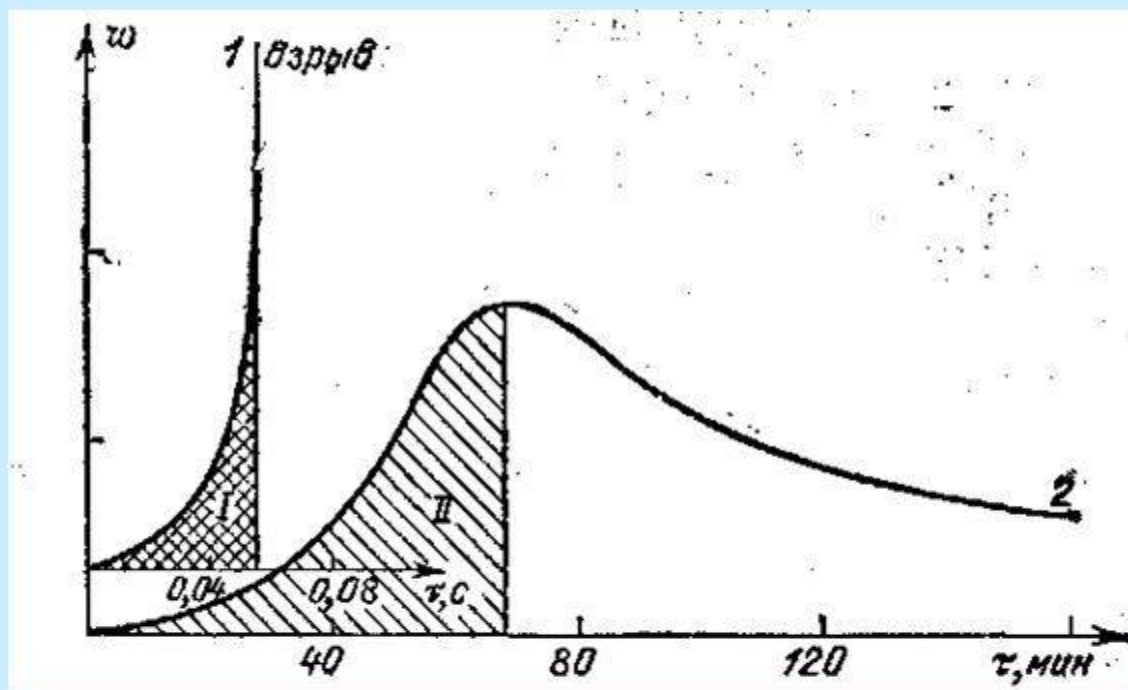
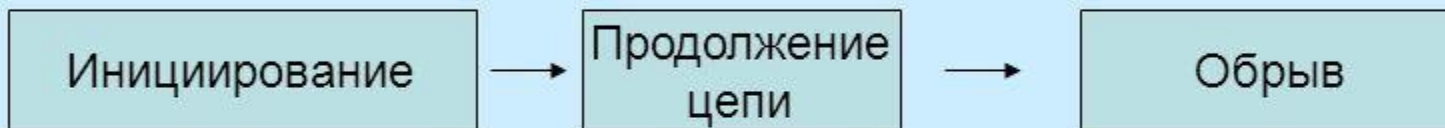
▶ *1. Инициация:*



▶ *2. Развитие цепи:*



1. Цепные процессы с вырожденным разветвлением



Изменение скорости реакции в течение цепного разветвленного (1) и вырожденно-разветвленного (2) процессов

2. Цепные реакции горения газового топлива.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

- $C + O_2 = CO_2$ полное сгорание углерода
- $2C + O_2 = 2CO$ неполное сгорание углерода
- $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ горение водорода
- $S + O_2 = SO_2$ горение *органической* серы
- $2FeS_2 + 5.5 O_2 = Fe_2O_3 + 4 SO_2$ горение *колчеданной* серы

Горение топлива

Горение происходит по схеме

Топливо + Окислитель \leftrightarrow Продукты сгорания + Q_B

Реакция окисления является экзотермической, если в результате нее выделяется теплота: $Q_B > 0$.

Если в процессе горения существует теплоотвод $Q_{отв}$ в окружающую среду, то для устойчивого горения необходимо, чтобы $Q_B > Q_{отв}$, для воспламенения – $Q_B \geq Q_{отв}$, для прекращения горения – $Q_B < Q_{отв}$.

Процесс воспламенения может начаться при подведении к реагентам определенного количества энергии, называемой *энергией активации*. Энергия активации разрушает первоначальные связи молекул топлива и окислителя и создает условия для возникновения реакции.

Горение топлива

Как и всякая химическая реакция, горение подчиняется закону Аррениуса: скорость реакции w_p , выражаемая количеством актов химического превращения в единицу времени в единице объема, экспоненциально зависит от температуры:

$$w_p = \frac{k\sqrt{T}}{e^{E/RT}}$$

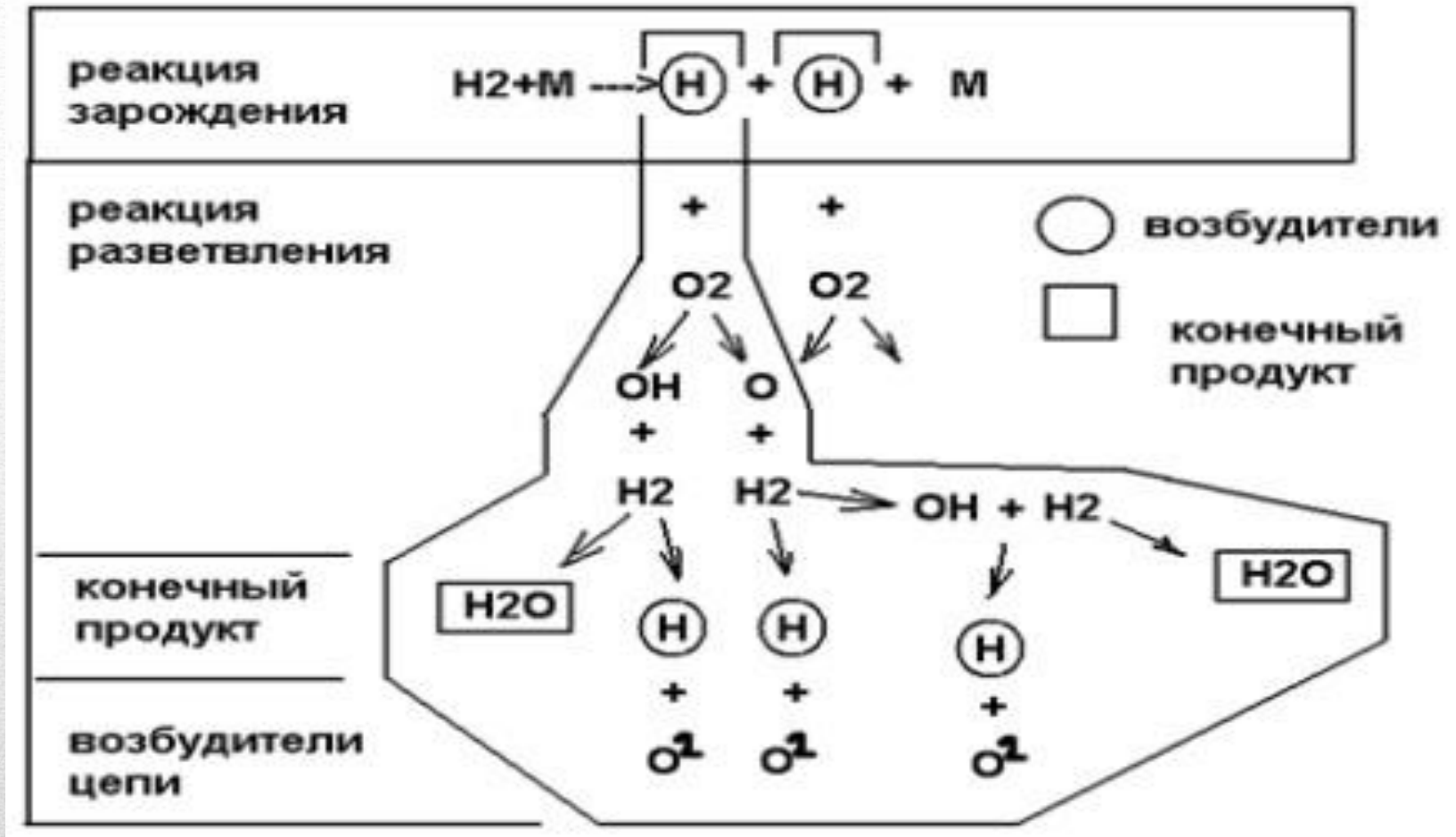
где k – константа скорости реакции; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Скорость горения зависит от температуры, давления, состава смеси, теплообмена с окружающей средой и т. д.

Теория процессов горения в настоящее время развита недостаточно. Уравнения описывают нестационарную пространственную задачу турбулентного теплообмена при наличии источников теплоты и вещества. Эта задача может быть решена численными методами только для некоторых частных случаев.

В инженерной практике пользуются упрощенным подходом, основанным на эмпирических и статистических данных. Поэтому экспериментальная доводка топливосжигающих устройств необходима.

Сжигание газообразного топлива. В действительности реакции в веществах, находящихся в парогазовом состоянии, протекают чаще не между исходными молекулами горючего и окислителя, а через ряд промежуточных стадий, в которых вместе с молекулами участвуют активные осколки молекул - радикалы и атомы, имеющие свободные связи Н, ОН, О, СН и др. При этом переход от исходных веществ к конечным продуктам происходит через ряд промежуточных реакций, протекающих с большой скоростью, так как они обладают низкой энергией активации. Такие реакции, отличительной особенностью которых является огромная скорость их протекания, получили название цепных.



Стадии горения: Зарождение цепей – образование активных частиц из исходного продукта; Период индукции – накопление активных центров реакции в виде заряженных частиц; Разветвление цепей – 1 активный центр зарождает 2 и более новых; Прекращение горения – по мере убывания горючих реакция замедляется, наступает обрыв цепей и реакция вырождается.

Сжигание жидкого топлива. На начальном участке и, в особенности в пограничном слое струи интенсивный нагрев вызывает быстрое испарение капель. Пары горючего, смешиваясь с воздухом, создают газо-воздушную горючую смесь, которая, воспламеняясь, образует факел. Таким образом, процесс горения жидкого топлива можно разбить на следующие фазы: распыление жидкого топлива, испарение и образование газо-воздушной смеси, воспламенение горючей смеси и горение последней.

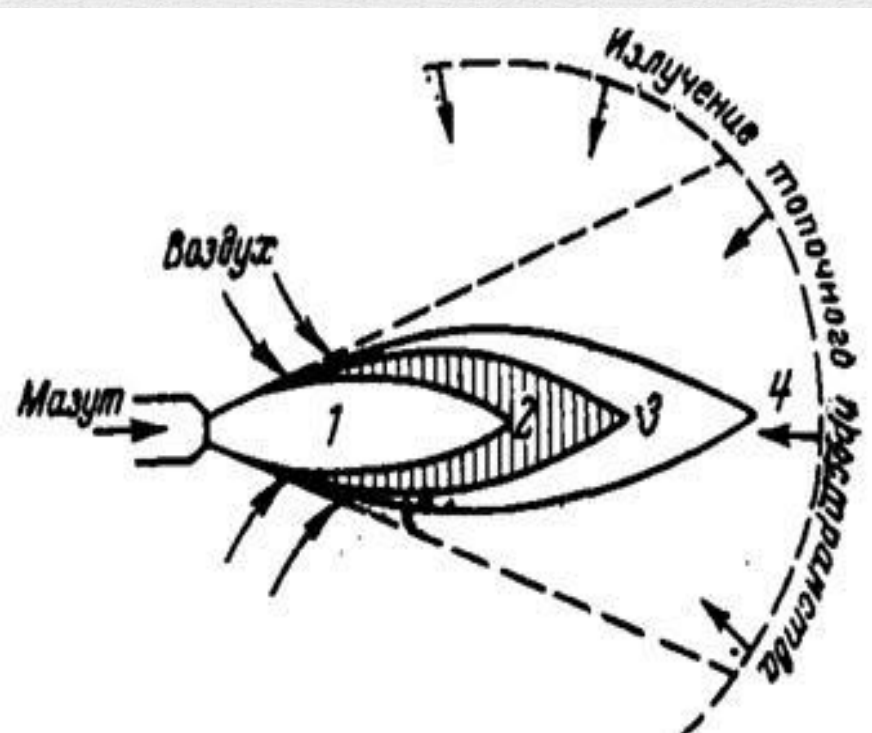


Схема факела жидкого топлива.
1 - зона испарения;
2 - зона разложения (крекинга);
3 - зона воспламенения (горения);
4 - зона догорания (продукты горения).

Горение твердого топлива

Процесс *горения твердого топлива* относится к *гетерогенному* и состоит из ряда последовательных этапов:

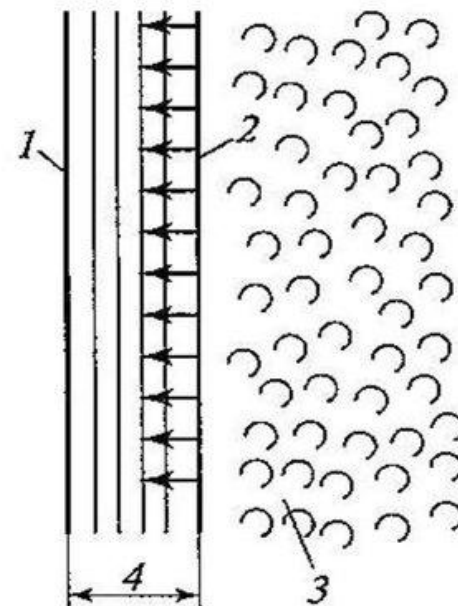
- тепловая подготовка топлива (прогрев частиц топлива, испарение влаги и выделение летучих веществ);
- горение твердого углерода (кокса) – происходит с образованием на его поверхности двух газов: CO и CO₂.

Скорость реакции зависит не только от температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, но и от размера площади поверхности топлива и скорости диффузии окислителя через пограничный слой.

Эта скорость определяется коэффициентом газообмена β . Ее увеличение приводит к уменьшению пограничного слоя. Скорость диффузионного горения растет с увеличением скорости газового потока и уменьшением размеров частиц топлива.

Схема взаимодействия твердого топлива с окислителем при горении:

- 1 – поверхность твердого топлива;
- 2 – диффузия молекул окислителя;
- 3 – окислитель (воздух);
- 4 – пограничный слой



Коэффициент избытка воздуха

Коэффициенты избытка воздуха, обеспечивающие
максимальную полноту сгорания

Вид топочного устройства и топлива	Коэффициент избытка воздуха α
Для газа и мазута	1,05–1,25
Для слоевого сжигания	1,2–1,25
Для твердого топлива и механических топок	1,3–1,4
Для топок с ручным обслуживанием	1,4–1,8

Коэффициент избытка воздуха

Коэффициент избытка воздуха может быть определен по газовому составу продуктов сгорания

1

$$\alpha = \frac{1 - (79/21) [O_2 - 0,5(CO + H_2) - 2CH_4]}{N_2}$$

Все составляющие определяют с помощью газоанализатора. Используется эта формула при доводке топочных устройств.

Количество азота при неполном сгорании

$$N_2 = 100 - (RO_2 + O_2 + CO) \quad RO_2 = CO_2 + SO_2$$

При полном сгорании $CO \rightarrow 0$.

Теоретически необходимый объем воздуха можно выразить как разность между действительно поданным объемом воздуха на 1 кг топлива и объемом избыточного воздуха и представить его в виде

$$\alpha = \frac{V_B}{V_B - \Delta V_B}$$