Лекция №10
Тепломассоперенос при горении. Волновое распространение горения.

1. Волновой режим распространения процесса горения. Пламя, как поверхность разрыва.
2. Внутренняя структура волны горения. Тепловые и материальные потоки в зоне горения.
3. Формула для нормальной скорости горения и её анализ.

1.Любая смесь реагентов, теплота образования которых из элементов, их составляющих, больше, чем теплота образования возможных продуктов реакции, способна прореагировать по этой схеме с выделением тепла. Это и есть горение. Однако, все молекулы системы являются устойчивыми, и чтобы обнаружить эффект от протекания реакции необходимо: 1)очень большое время наблюдения и адиабатические условия, если начальная температура системы низкая; то есть реализуются условия адиабатического теплового взрыва; 2)Начальную температуру системы поднять до уровня, когда скорость выделения тепла в результате реакции превысит скорость теплоотвода из системы, то есть реализуются условия неадибатического теплового взрыва. А поскольку в реальных условиях адиабатичность процессов не достигается, то для осуществления реакции даже экзотермической необходима некая ”затровка” в виде повышения начальной температуры системы, то есть начального инициирующего подвода энергии. В опытах по неадибатическому взрыву повышенная температура создавалась равномерно по всему объему системы и поэтому реакция, а, следовательно, и выделение энергии происходили по всему объему системы. Если представить, что подогрев смеси осуществляется не во всем реакционном сосуде, а где-то локально в одном месте, - например, накаленной проволочкой или искрой, то можно предположить два варианта развития ситуации: 1)скорость тепловыделения в зоне локального повышения температуры недостаточна, чтобы превысить теплопотери в окружающее пространство, и зона высокой температуры ”рассасывается”, то есть инициирования реакции не происходит; 2)если увеличить количество энергии закаченной в локальную область либо путем увелечения локального объема прогрева, либо путем увеличения температуры в этом объеме, то могут реализоваться условия для распространения зоны реакции за пределы начального локального объема путем прогрева этих близлежащих зон до температур, при которых скорость реакции обеспечивает дальнейшее продвижение зоны реакции путем послойного прогрева все новых слоев горючей смеси. Если прогрев осуществляется посредством молекулярного теплопереноса, то скорость продвижения зоны реакции является фундаментальной величиной и называется нормальной скоростью распространения пламени.

Опытные данные и теоретическое рассмотрение свидетельствуют о том, что при распространении пламени реакция идет в каждый момент времени в сравнительно тонком слое-зоне реакции, который называется пламенем. В непосредственной близости от зоны реакции, также в тонком слое, происходит разогрев несгоревшей (свежей) смеси. Поэтому в первом приближении распространение пламени можно представить так: имеются две области - несгоревшего газа и продуктов реакции, разделенные поверхностью горения, толщиной которой можно пренебречь и рассматривать её как геометрическую поверхность, движущуюся относительно газа с известной скоростью, - нормальной скоростью распространения пламени.

Нормальная скорость пламени определяет объем горючей смеси, который сгорает в единицу времени на единице поверхности пламени и имеет размерность

$\frac{м^3}{м^2\ сек} = м/сек$ линейной скорости. При искривленном фронте пламени нормальная (или фундаментальная) скорость горения характеризует скорость перемещения фронта пламени относительно исходной горючей смеси в направлении нормали к поверхности пламени.

При анализе явлений, происходящих у поверхности пламени, удобно выбирать локальную систему координат, связанную с фронтом пламени (в ней поверхность пламени покоится). В этой системе координат исходная горючая смесь со скоростью $u_н$ натекает на неподвижный фронт пламени, а продукты горения оттекают от поверхности пламени со скоростью $u_в$, которая больше чем $u_н$, так как при горении происходит нагрев и расширение газов. Очевидно, что скорость натекания $u_н$, при которой фронт пламени покоится, равна той скорости, с которой пламя движется относительно неподвижного газа. Величина $u_в$ есть скорость перемещения пламени в пространстве (в лабораторной системе координат) в ситуации, когда покоятся продукты сгорания. Такое условие выполняется при распространении пламени от закрытого конца в трубе и при распространении пламени от точки (сферическое пламя).

Соотношение между величинами $u_н$ и $u_в$ для плоского фронта пламени можно найти из условия сохранения массы газа при переходе через фронт пламени, то есть

$$\rho_о\, u_н = \rho_в\, u_в \qquad (1)$$

Где $\rho_о$ и $\rho_в$ - плотность исходной смеси и продуктов сгорания. Отсюда

$$\frac{u_в}{u_н} = \frac{\rho_о}{\rho_в} = \frac{\mu_о T_в}{\mu_в T_о} \qquad (2)$$

Где $T_о, \mu_о$ *и* $T_в, \mu_в$ - температура и молекулярный (средний) вес реагентов и продуктов реакции.

2. Попытаемся установить, как совершается в пламени переход от исходного состояния холодной горючей смеси к конечному – горячим продуктам сгорания, каковы ширина переходной зоны и время пребывания в ней реагирующего вещества. Из рассмотрения теплового взрыва можно установить (фактически это было установлено), что химическая реакция внутри фронта пламени протекает неравномерно, – из-за резкой зависимости скорости химической реакции от температуры, она будет, главным образом, сосредоточена в окрестности, примыкающей к горячим продуктам сгорания. Там, где температура ниже, реакция протекает со значительно меньшей скоростью, и поэтому её вообще можно не учитывать, а рассматривать только молекулярный перенос тепла и вещества (диффузия). Для оценки толщины зоны прогрева воспользуемся решением уравнения теплопроводности для случая движения нагретой до температуры $T_в$ плоскости, которая движется в среде с температурой $T_о$ со скоростью $u_н$

$$T = T_о + (T_в - T_о)e^{u_н x / ж} \qquad (3)$$

æ = λ/ρc – коэффициент температуропроводности - отношение теплопроводности к плотности и теплоемкости при постоянном давлении. Тепловая волна здесь рассматривается в системе координат, связанной с нагретой плоскостью, и свежая смесь набегает на плоскость со стороны отрицательных x. В случае пламени плоскость проницаемая для газа. Из (3) следует, что в качестве масштаба ширины зоны прогрева можно принять то расстояние δ, на котором в ”e” раз растет разогрев:

$$\delta = \frac{ж}{u_н} = \frac{\lambda}{\rho C u_н} \qquad (4)$$

Оценим толщину зоны прогрева для двух смесей: медленно - горящая смесь 2% пропана с воздухом для которой $u_н$ =0,05 м/с, и быстрогорящей смеси $(2H_2 + O_2)$, для которой $u_н$ =10 м/сек.

Считая, что æ≈2,5*10^{-5} $м^2/сек$ для этих смесей, получим

δ=5*10^{-4} $м = 0{,}05 см(C_3H_8 - 2\%)$, и δ=2,5*$10^{-6}$ $м = 0{,}00025 см(H_2 + \frac{1}{2}O_2)$. В обоих случаях ширина зоны прогрева во много раз больше длины свободного прогрева молекул газа, что естественно, так как скорость $u_н$ намного меньше скорости теплового движения молекул, которая близка к скорости звука С. Действительно из кинетической теории газов:

$$æ = \frac{1}{3}\ell * C \qquad (5)$$

ℓ - средняя длина свободного пробега, С-скорость звука, близка к тепловой скорости движения молекул. Из (4) и (5) следует

$$\delta = \frac{lC}{3u_н} \rangle l \qquad (6)$$

Это неравенство является обоснованием применимости уравнений молекулярного переноса (теплопроводности и диффузии) к изучению структуры пламени. Порядок величины времени пребывания вещества в пламени можно получить делением ширины зоны прогрева на скорость движения частиц по зоне горения ~ $u_н$. В результате

$$\tau_П = 10^{-2} сек(C_3H_8) \text{ и } \tau_П = 2{,}5*10^{-7} сек(H_2 + \frac{1}{2}O_2).$$

Время химической реакции того же порядка, что и время пребывания реагирующей смеси в зоне подогрева. Это время во много раз превышает время свободного пробега молекул газа между столкновениями, так как всякое полное превращение веществ в пламени вследствие сложного механизма требует большого числа столкновений частиц, участвующих в превращении реагентов в продукты.

Подчеркнем ещё раз, что температура и состав смеси в пламени меняются не только в результате химической реакции. Они меняются также и в той зоне, где химической реакции нет - в зоне подогрева в результате теплопроводности и диффузии.

Химическая реакция при пламенном горении идет в смеси, которая уже подогрелась,и состав которой уже изменился в результате диффузии продуктов горения в зону перед пламенем, а реагентов в сторону продуктов горения.

На рисунке 1 представлена структура зоны горения для смеси $2CO + O_2 = 2CO_2$

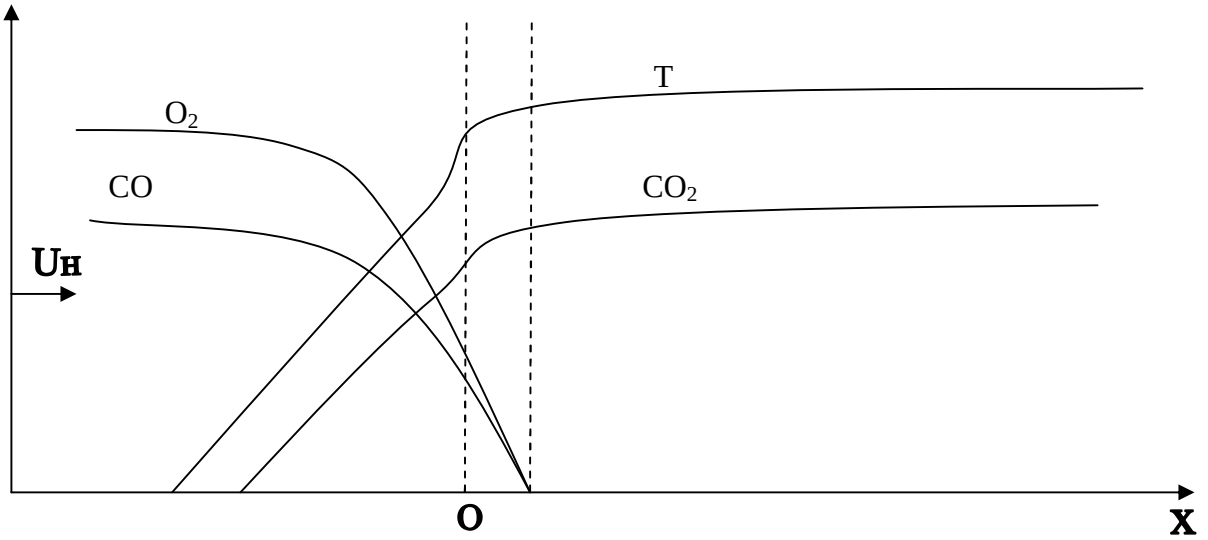

Рис.1 Структура фронта пламени, в котором протекает реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$. Между пунктирными линиями зона химической реакции, справа продукты сгорания; слева зона прогрева и исходная смесь.

В горючих смесях с резко отличающимися по молекулярным весам реагентам меняется также относительное содержание окислителя и горючего, то есть изменяется состав, так как более подвижные молекулы легкого реагента диффундирую с большей скоростью. Таким образом, зона горения всегда обогащается легким компонентом по сравнению с начальной исходной смесью.

Концентрация CO и O_2 в зоне реакции намного меньше их исходных значений, но не потому что они прореагировали, а потому что перемешались с CO_2 в результате взаимной диффузии. Скорость реакции в этой зоне (в зоне реакции) максимальна, так повышение температуры за счет теплопроводности от продуктов реакции с избытком компенсирует разбавление смеси.

Структура ламинарного пламени описывается системой уравнений диффузии и теплопроводности. Здесь мы употребили определение ламинарное пламя, чтобы подчеркнуть, что процессы диффузии и теплопроводности носят чисто молекулярный характер, а движение среды происходит в ламинарном режиме. Рассмотрим самый простой случай, когда фронт пламени плоский, а все процессы происходят вдоль одной координаты X – нормальной к поверхности пламени.

Пусть Q – теплота реакции, C_1 - относительная весовая концентрация вещества 1, которое находится в недостатке, и скорость реакции рассчитана на 1 моль этого вещества.

Поток тепла и вещества складывается из конвективного и молекулярного переноса

$$\mathfrak{I}_m = \lambda \frac{dT}{dx} + \rho u C_p T \qquad (7)$$

$$\mathfrak{I}_1 = -\rho D_1 \frac{dC_1}{dx} + \rho u C_1 \qquad (8)$$

а система уравнений теплопроводности и диффузии может быть переписана в виде

$$\rho u C_p \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx}\lambda \frac{dT}{dx} + QW(C_1, T) \qquad (9)$$

$$\rho u \frac{dC_1}{dx} = \frac{d}{dx}\rho D_1 \frac{dC_1}{dx} - W(C_1, T) \qquad (10)$$

При получении уравнений (9) и (10) учитывалось, что ρu=const (сохранение массы). Для смесей газов с близким молекулярным весом можно с некоторым приближением считать, что коэффициенты диффузии всех компонентов равны между собой, и что коэффициент диффузии равен коэффициенту температуропроводности смеси

$$D_i \approx D \approx æ;$$

$$ж = \frac{\lambda}{\rho C_p}; \qquad (11)$$

$$\lambda \approx \rho C_p D$$

При равных коэффициентах диффузии реагирующих веществ и при одноступенчатой реакции, подчиняющейся уравнению:

$$\Sigma \upsilon_i C_i = \Sigma \upsilon_j C_j \qquad (12)$$

Концентрации их связаны друг с другом соотношением:

$$\frac{C_{io} - C_i}{\upsilon_i} = \frac{C_{jo} - C_j}{\upsilon_j} \qquad (13)$$

Соотношение (13) позволяет рассчитать распределение концентраций для всех веществ, если известно распределение для одного из них, например C_i

Из уравнений (9)-(10) при условии æ=D, легко, умножением на Q уравнения (10) с последующим сложением с (9), получается уравнение для полной энтальпии газа “Н”:

$$\rho u \frac{dH}{dx} = \frac{d}{dx}\frac{\lambda}{C_\rho}\frac{dH}{dx} \qquad H = Q * C_1 + \int_O^T C_p dT \qquad (14)$$

Полная энтальпия системы представляет собой сумму тепловой и химической энергии при постоянном давлении на единицу массы газа. Кинетическая энергия не учитывается ввиду её малости. Единственным ограниченным решением (14) является

H=const (15)

где константу определяют из условий в исходной горючей смеси:

$$const = H_o = H_{\Sigma_i} = QC_{10} + \int_{To}^{T} C_p dT \qquad (16)$$

Таким образом, хотя тепловая и химическая энергия по отдельности меняются по пространству, их сумма остается постоянной, так как увеличение тепловой энергии за счет теплопроводности в точности компенсируется потерей химической энергии за счет диффузии.

В результате получается подобное распределение температуры и концентрации всех реагирующих веществ так как

$$QC + C_p T = QC_o + C_p T_o = C_p T_в \qquad (17)$$

$$\frac{C_o - C}{C_o} = \frac{T - T_o}{T_в - T_o} \qquad (18)$$

Похожее подобие температуры и концентрации наблюдалось при изучении теплового адиабатического взрыва, только там подобие было не в пространстве, а во времени.

При условии æ≠D полного подобия в распределении концентраций и температур не наблюдается рис.2:

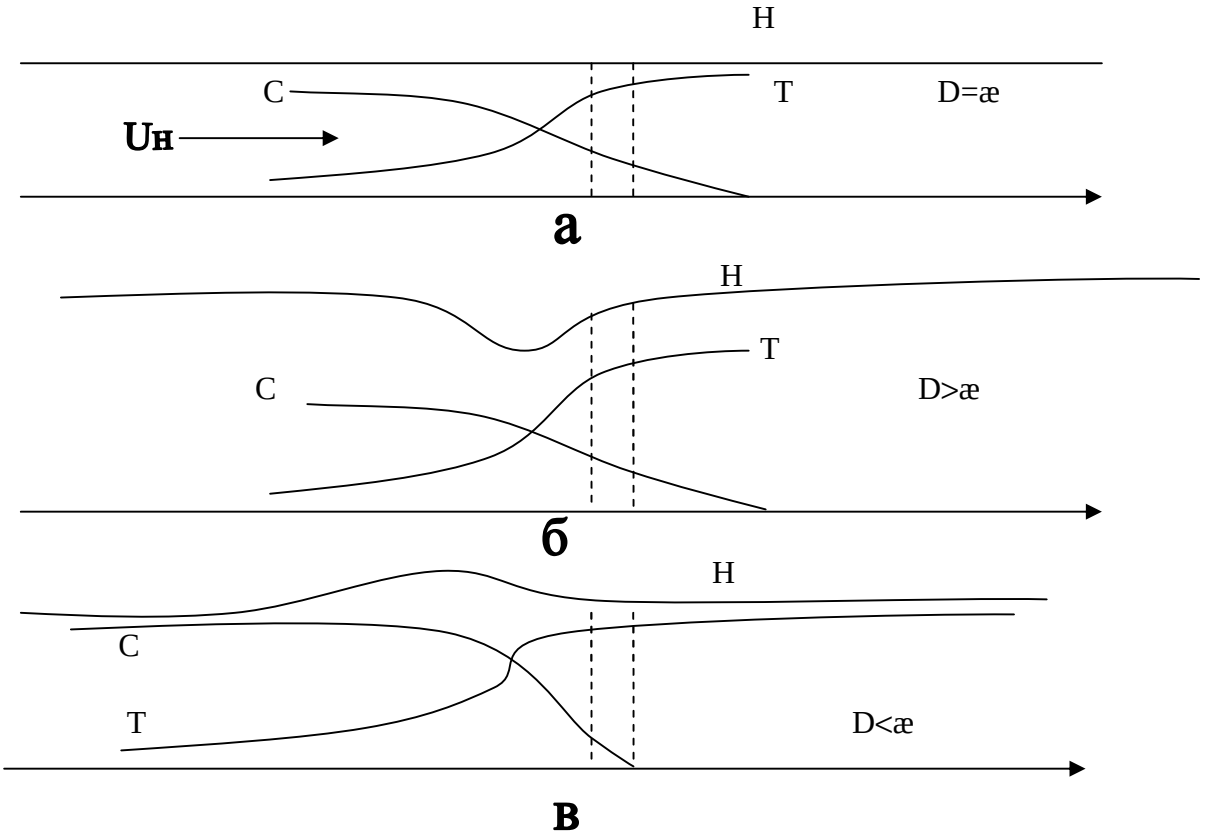

Рис.2 Распределение концентрации, температуры и полной энтальпии в зоне горения (в системе) при различных соотношениях между коэффициентами диффузии и температуропроводности.

3.При наличии линейной связи между концентрацией и температурой при равенстве D=æ можно два уравнения (9)-(10) заменить одним

$$\rho u C_p \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} = QW(T) \qquad (19)$$

Здесь W(T) выражается только через температуру с помощью (17)
Уравнение (19) необходимо решить в двух зонах - в зоне прогрева, граничащий с зоной исходной смеси, где T= T_o ; C= C_o ; и с другой стороны с зоной химической реакции, которая в свою очередь граничит с зоной продуктов сгорания T= $T_в$; $\frac{dT}{dx} = 0$;
В узкой зоне химической реакции производная температуры изменяется от конечного значения со стороны реагирующей смеси - из зоны химической реакции тепло теплопроводностью передается в зону прогрева-до нуля со стороны продуктов сгорания, где достигается полное равновесие.
Конечное изменение производной в узкой зоне свидетельствует о большой величине второй производной $\frac{d^2T}{dx^2}$. Благодаря этому в зоне реакции можно пренебречь вкладом изменения конвективного потока тепла (в зоне реакции перепад температур мал) по сравнению с вкладом теплопроводности. Таким образом, в зоне реакции можно рассматривать более простое уравнение

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} + QW(T) = 0 \qquad (20)$$

Уравнение (20) легко интегрируется. Переходя к независимой переменной T и произведя замену $\lambda \frac{dT}{dx} = Z$, имеем

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} = \frac{Z}{\lambda}\frac{dZ}{dT} \qquad (21)$$

И, следовательно, порядок уравнения (20) понижается, оно приобретает вид

$$Z\frac{dZ}{dT} + \lambda QW(T) = 0 \qquad (22)$$

В продуктах реакции C=0, температура постоянна и равна температуре горения $T_в$, поэтому можно поставить граничное условие

$$T = T_в,\ \lambda\frac{dT}{dx} = Z = 0 \qquad (23)$$

Интегрируя (22) от текущей температуры до $T_в$,

(теплопроводность можно считать постоянной по зоне реакции $\lambda = \lambda_в = const$),

получим тепловой поток, идущий из зоны реакции в зону подогрева

$$\lambda\frac{dT}{dX}\Big|_T = \sqrt{2\lambda_в Q\int_T^{T_в} W dT} \qquad (24)$$

Количество тепла, выделяемое в результате химической реакции, переходит в зону подогрева, и оно, это тепло, равно химической энергии, которая поступает из зоны исходной смеси.

Приравнивая эти потоки, получим:

$$\rho_o u_н Q C_o = \sqrt{2\lambda_в Q\int_{To}^{T_в} W(T)dT} \qquad (25)$$

В (25) область интегрирования продлена до T_o от T, но интеграл от скорости реакции в этой зоне малая величина, поэтому результат изменяется незначительно

Из (25) следует выражение для нормальной скорости распространения ламинарного пламени

$$\boldsymbol{u_н = \frac{1}{\rho_o C_o}\sqrt{\frac{2\lambda_в}{Q}\int_{T_o}^{T_в} W(T)dT}} \qquad (26)$$

Функция W(T) резко зависит от температуры, как правило, по закону Аррениуса, величину интеграла в (26) можно оценить как произведение максимального значения $W_{\max}$ на эффективную ширину температурного интервала, который для

Аррениусовской зависимости равен $\theta = \frac{RT_в^2}{E}$;

Таким образом, получим:

$$\boldsymbol{u_н \approx \frac{\sqrt{2\lambda_в Q W_{max}\theta}}{\rho_o C_p (T_в - T_o)}} \qquad (27)$$

Определим среднее время реакции $\boldsymbol{t_p}$ как время, за которое при максимальной скорости тепловыделения выделяется все тепло, содержащееся в исходной смеси,- тепло реакции идет на нагрев горючей смеси от T_o до $T_в$. Из уравнения теплового баланса

$$\boldsymbol{QW_{max}t_p = \rho_o C_p (T_в - T_o)} \qquad (28)$$

Из (28) выразим $W_{\max}$ и подставим это значение в (27). Тогда

$$u_н = \sqrt{\frac{2\lambda_в \theta}{\rho_o C_p (T_в - T_o)} \frac{1}{t_p}} = \text{const} \sqrt{\frac{ж_в}{t_p}} \quad (\text{const} = \sqrt{\frac{2\theta}{T_в - T_o}}) \quad (29)$$

Соотношение $u_н \approx \sqrt{\frac{ж_в}{t_p}}$ вытекает также из соображений размерности

Проанализируем как связана скорость распространения пламени с кинетическими свойствами газа:

Подставляя в (29) выражение для температуропроводности $ж \approx \ell C_в$ (5) и относя скорость пламени к скорости звука $C_в$ находим

$$\frac{u_н}{C_в} = \sqrt{\frac{ж_в}{C_в^2 t_p}} \to \sqrt{\frac{l * C_в}{C_в^2 * t_p}} \to \sqrt{\frac{t_c}{t_p}} \qquad (30)$$

Где $t_c \to l / C_в$ время свободного пробега молекулы в продуктах сгорания. Так как реакция происходит очень редко (необходимо много столкновений) то $t_c \ll t_p$.

Следовательно, $u_н \ll$ С.

Время реакции есть произведение среднего числа столкновений необходимое для начала реакции на среднее время между столкновениями

$$t_p = Z \frac{l}{C_в} \qquad (31)$$

Подставляя эту зависимость в (30) получим

$$u_н = \sqrt{\frac{t_c}{t_p}} * C_в = C_в / \sqrt{Z} \qquad (32)$$

И для характерной ширины фронта пламени:

$$\delta = \frac{ж_в}{u_н} \approx \frac{l * C_в \sqrt{Z}}{C_в} = l * \sqrt{Z} \qquad (33)$$

Основные выводы лекции:

1. Если горючую смесь локально нагреть до температуры, при которой скорость химической реакции будет достаточной для того, чтобы прогреть близлежащий слой до температуры, при которой в этом слое в свою очередь возобновится реакция, то процесс будет распространяться от этого места по системе.
2. Процесс распространения зоны горения обеспечивается теплопроводностью в исходную смесь из зоны горения и диффузией исходных реагентов в зону горения.
3. Сама зона химической реакции (пламя) и зона предварительного прогрева горючей смеси перед фронтом пламени имеют один порядок толщины, и эта толщина оценивается как:

$$\delta \approx \frac{ж}{u_н};$$

4. Для смесей с близкими значениями коэффициентов переноса ж ≈D, распределение концентрации реагентов и температуры в системе подобны, и тогда из 2х уравнений диффузии и теплопроводности можно получить одно уравнение относительно температуры.
5. Решение уравнения для определения ламинарной скорости горения основано на предположениях что: 1) в зоне горения можно пренебречь конвективным членом переноса тепла; 2)в зоне прогрева можно пренебречь химической реакцией. Таким образом, полученные решения сшиваются, и в результате получается выражение для нормальной скорости горения.

6. Толщина зоны пламени много больше чем длина свободного пробега, а его скорость много меньше тепловой скорости движения молекул, но произведение

$$u_н * \delta \approx V * l$$

а $u_н = \frac{V}{\sqrt{Z}}$, $\delta = l * \sqrt{Z}$, где Z-количество двойных столкновений необходимых для завершения реакции, V – скорость теплового движения молекул, примерно равная скорости звука.

Вопросы для домашней работы.

1.Оценить время пребывания частицы в зоне прогрева.
2.Определить время горения метано-воздушной смеси в мыльном пузыре r_0=40 см , $U_н$=0,4 м/сек , $T_в$= 2275 °K
3.Какая смесь горит быстрее CO + O2 (сухая) или CO + O2(влажная)состав одинаковый.
4.Почему в зоне прогрева можно не учитывать химическую реакцию.
5.Оценить толщину зоны химической реакции пламени.
6.Почему скорость пламени , которое распространяется по неподвижному газу называется нормальной и ламинарной.
7.Является ли ламинарная скорость горения физико-химической характеристикой смеси или ее значение зависит также от устройства горелки.