Лекция № 11
Зависимость скорости горения от свойств реагентов.

1.Влияние начальных условий на скорость горения (состав, температура, давление)
2.Влияние физико-химических свойств горючей смеси на горение. Диффузионно-тепловая неустойчивость пламени.
3.Экспериментальные методы определения скорости горения. Стабилизация пламени. Концентрационные пределы горения. Гидродинамическая неустойчивость пламени.

1.Основная формула

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

позволяет выяснить влияние различных условий и физико-химических параметров на скорость распространения пламени.
Из формулы (1) следует, что скорость $u_н$ зависит от давления в системе по двум причинам $\rho_o \sim p^{-1}$, а $W \sim p^n$, где n-порядок реакции. Таким образом:

$$u_н \sim p^{\frac{n}{2}-1}$$

В результате для реакций второго порядка скорость горения не зависит от давления, для реакций первого порядка $u_н \sim p^{-\frac{1}{2}}$ и для реакций третьего порядка $u_н \sim p^{\frac{1}{2}}$.

Экспериментально обнаружено, что для $u_н < 0{,}5 м/сек$ и $u_н \sim p^{-\frac{1}{2}}$, для 0,5< $u_н$ <1 м/с. $u_н \sim p^o$; для $u_н > 1 м/сек$, $u_н \sim p^{\frac{1}{2}}$.

Зависимость скорости горения от начальной температуры можно описать выражением:

$$u_н \sim T_o^m \qquad (2)$$

Где m лежит в диапазоне 1,5 и 2. Увеличение $u_н$ с T_o в основном объясняется ростом конечной температуры. И хотя этот рост незначителен ($C_p T_o < \frac{C_o Q}{\rho_o}$) но так как $T_в$ входит в экспоненту, то влияние изменений T_o ощущается. Рисунок (1).

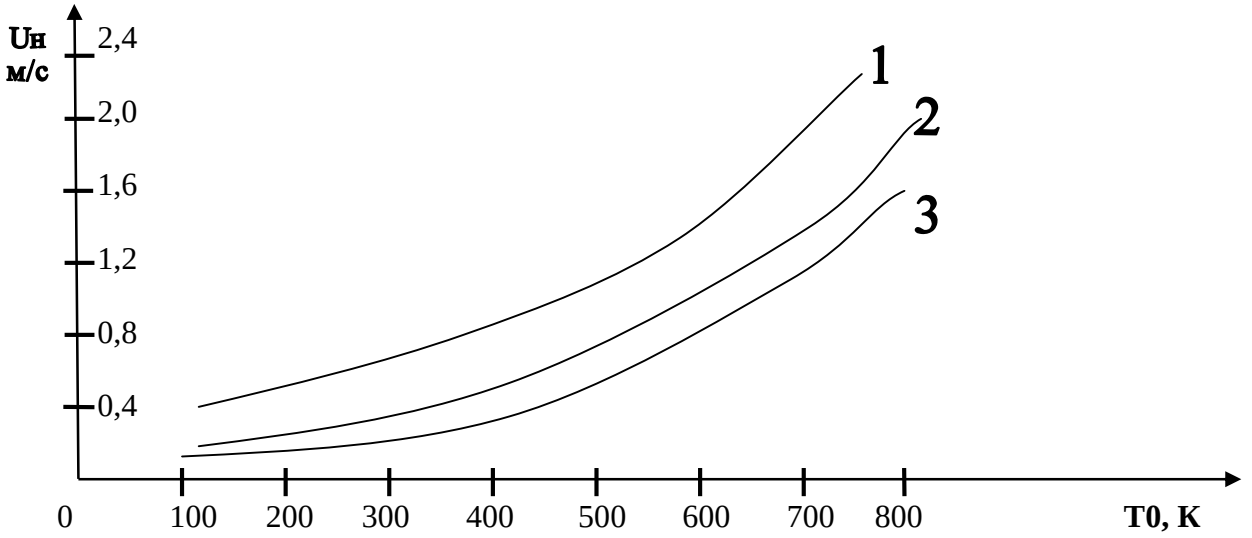


Рис.1 Влияние начальной температуры на скорость горения

1 – C_2H_4 – воздух

2 – C_3H_8 – воздух

3 – $C\ H_4$ – воздух

Зависимость скорости горения от состава смеси сводится к влиянию состава на величину конечной температуры, которая для углеводородных топлив максимальна у смесей стехиометрического состава или слегка обогащенных горючим. Рис.2

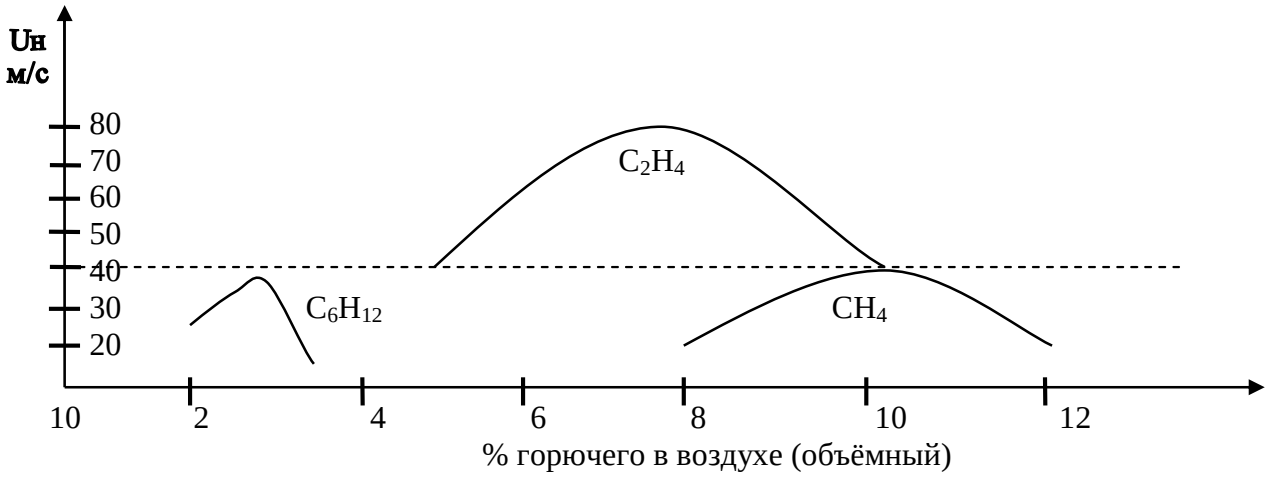


Рис.2 Зависимость скорости горения от состава смеси.

2.Может показаться удивительным, что тепловой эффект Q входит в знаменатель в выражение для скорости горения (1). Действительно из практики известно, что с увеличением Q скорость пламени возрастает. Парадокс разрешается тем, что увеличение

Q вызывает такое повышение температуры, а через интеграл и увеличение $u_н$, которое компенсирует с лихвой роль Q в знаменателе.
Влияние теплопроводности и теплоемкости исходных реагентов иллюстрируется на Рис 3.

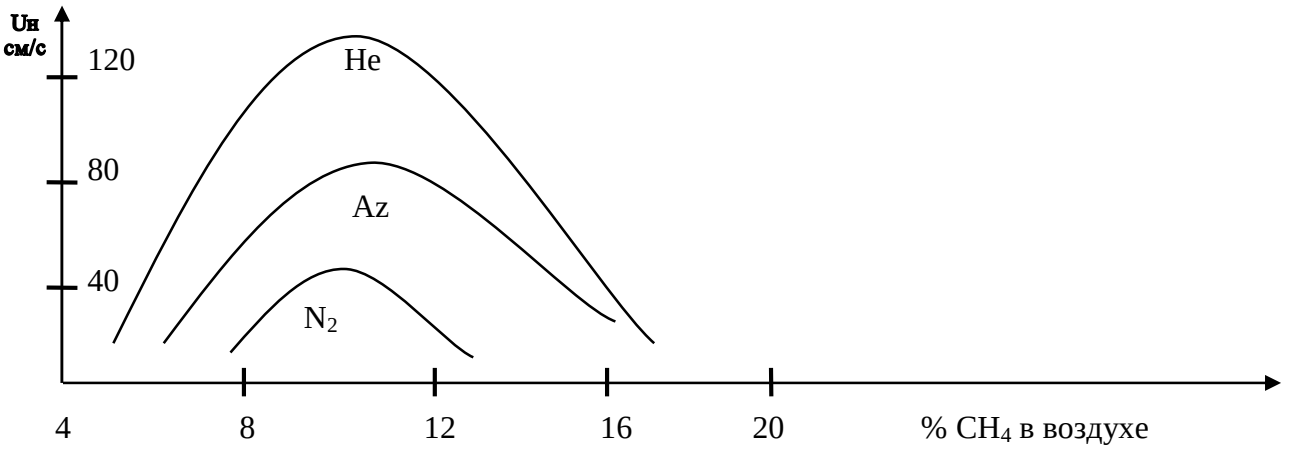


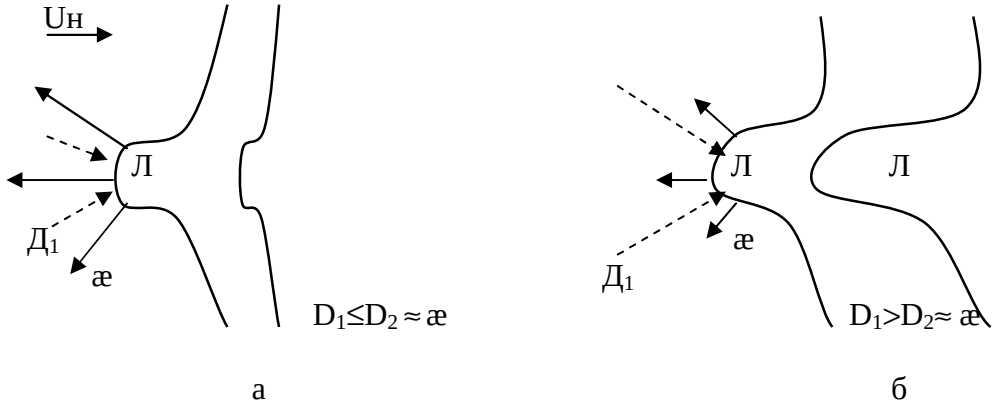
Рис.3 Скорость горения смесей метана с разбавителями

$He: CH_4 + x(O_2 + 3{,}77He)$
$Ar: CH_4 + x(O_2 + 3{,}77Ar)$
$N_2: CH_4 + x(O_2 + 3{,}77N_2)$
Поведение кривых объясняется тем, что:
$ж_{H\ell} \rangle ж_{Ar} \approx ж_{N_2}$; $C_{\rho_{H\ell}} \approx C_{\rho_{Az}} \langle C_{\rho_{N_2}}$;
Горючая смесь на основе $H\ell$ имеет самый большой коэффициент температуропроводности, что ускоряет прогрев смеси. Теплоемкость Ar меньше теплоемкости N_2 (Аргон одноатомный газ, $C_v = \frac{3}{2}R$, а у азота $C_v = \frac{5}{2}R$). $\rightarrow T_{BA_2} \rangle T_{BN_2}$
При равных Q конечная температура продуктов выше, если C_v разбавителя меньше, а это увеличивает $u_н$.
Структура строения молекул горючих (углеводородов) влияет на скорость горения таким образом, что добавление метильных групп в разветвлении уменьшает скорость горения (смотри лекцию 7 окисление октана и изооктана). Наличие двойных и тройных связей увеличивает тепловой эффект реакции, а следовательно и скорость горения.
Добавки некоторых веществ (промоторов) увеличивает скорость горения (см. лекцию 7, добавление паров воды к сухой смеси CO+воздух). Добавки веществ (флегматизаторов и ингибиторов) уменьшает скорость горения. Например, разбавление горючей смеси инертным газом с высокой C_p понижает температуру пламени, ингибиторы - это вещества, которые наряду с тем, что из-за высокой теплоемкости уменьшают температуру пламени, являются причиной гибели радикалов в цепных реакциях.

Ранее нами отмечалось, что при равенстве коэффициентов переноса устанавливается подобие между температурой и концентрацией. Рассмотрим ситуацию, когда коэффициент диффузии реагента, находящегося в недостатке в смеси, больше чем коэффициент диффузии реагента, находящегося в избытке. Это условие реализуется для

смесей водорода и метана с воздухом при α >1 (обедненные горючим), и для смесей пропана и других углеводородов с большим молекулярным весом при α<1 (обогащенные горючим).
Рассмотрим возмущенный участок пламени Рис.4, возмущение может быть вызвано разными причинами (флуктуация состава, температуры, возмущение давления)

Возмущение затухает. Возмущение растет.

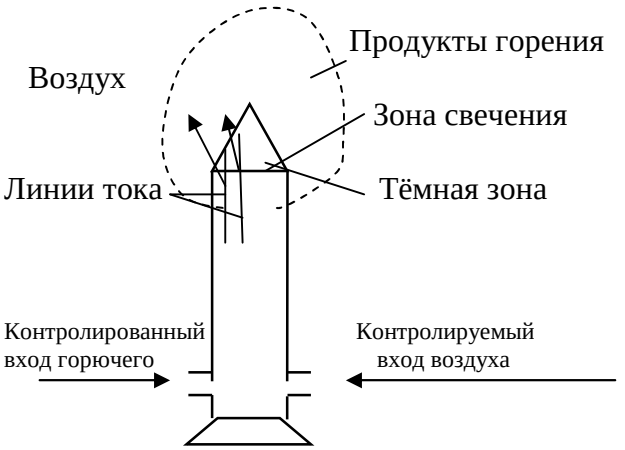


а б

Рис.4 а - коэффициент диффузии недостающего реагента, D_1 меньше коэффициента диффузии, $\boldsymbol{D}_2 \approx$ æ другого реагента (возмущение затухает из-за расходящегося потока тепла) б - коэффициент диффузии недостающего реагента $D_1 > D_2$ реагента, находящегося в избытке.

Рис 4 б - соответствует случаю $D_1 > D_2$,и в этом случае возмущение не затухает, так как ускоренное охлаждение смеси в окрестности точки лидера $\boldsymbol{\Lambda}$ из-за расходящегося потока тепла компенсируется в этом случае обогащением смеси за счет ускоренной диффузии недостающего компонента, что приводит к увеличению Q и повышению $\boldsymbol{u_н}$ в этой точке. В результате устанавливается стационарный размер возмущения, и пламя покрывается ячейками, размер которых характерен для каждой смеси в зависимости от соотношения между D_1 , D_2 и æ. Данный вид неустойчивости пламени называется диффузионно-тепловой неустойчивостью и имеет важное значение при горении в турбулентной среде, когда фронт пламени искривлен возмущениями различного масштаба, и режим горения в окрестности точек лидеров определяется не составом исходной смеси, а измененным составом с обогащением недостающим компонентом, что увеличивает скорость горения в окрестности точек лидеров.
3. Для определения величины нормальной скорости пламени по формуле (1) необходимо знание многих величин. Особенно трудным является задание величины энергии активации, так как в выражение скорости реакции в виде Аррениусовской зависимости фигурирует некоторая эффективная энергия активации, которая учитывает вклад всех стадий протекания реакции окисления. Скорость пламени была определена нами как скорость свежей горючей смеси относительно зоны горения в направлении нормальном к её поверхности. Нормальная скорость пламени – величина легко определяемая экспериментально. Существует несколько общепринятых методик измерения скорости пламени.
Метод бунзеновской горелки. Горелка Бунзена схематично изображена на рис.5.

Рис. 5. Схема бунзеновской горелки. Конфигурация потока газа (преломление линий тока).



Пламя бунзеновской горелки имеет форму близкую к конической. Поверхность пламени легко идентифицируется самой светящейся зоной. Эта зона узкая. Пламя стационарно стабилизировано на устье горелки. Определение скорости горения основано на сохранении массы горючей смеси и стационарности потока горючей смеси и поверхности пламени. Пусть массовый расход горючей смеси

$$G = \rho_o V_Г A_Т \qquad (2)$$

ρ_o – плотность исходной горючей смеси, $V_Г$ – линейная средняя скорость газовой смеси, $A_Т$ - площадь сечения трубы горелки.

Согласно определению $\boldsymbol{u_н}$ этот же поток массы проходит через поверхность пламени

$$\boldsymbol{G = \rho_o u_н A_П} \qquad (3)$$

Где $A_П$ - площадь поверхности пламени (площадь конуса). Из (2) и (3) получается выражение для скорости горения:

$$\boldsymbol{u_н = V_Г \frac{A_Т}{A_П}} \qquad (4)$$

Метод трубы.

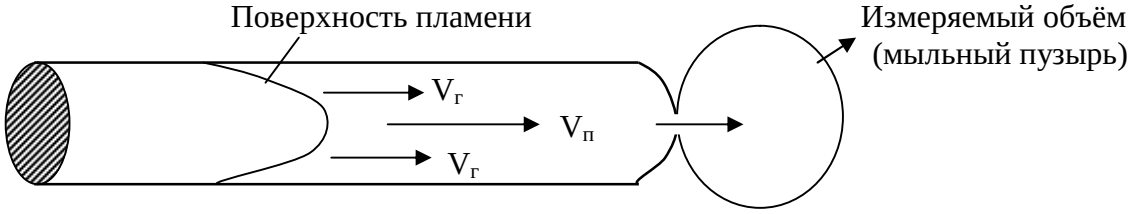


Рис.6. Схема установки.

При использования метода трубы скорость горения определяется из соотношения

$$u_н = (V_П - V_Г)\frac{A_Т}{A_П} \qquad (5)$$

$V_П$ -скорость перемещения фронта пламени относительно трубы, измеряется по киносъемке или методом ионизационных датчиков.

$V_Г$ -скорость движения газа перед фронтом пламени, измеряется по изменению объема мыльного пузыря ($V_{М.П.}$)

$$V_Г = \frac{dV_{М.П}}{A_Т dT} \qquad (6)$$

$A_Т$ -площадь поперечного сечения трубы;

$A_П$ -площадь поверхности пламени, приблизительно параболическое сечение.

Метод бомбы постоянного объема (Герметичная сферическая бомба)

В методе бомбы постоянного объема горючая смесь поджигается в центре сферического герметичного объема ~ 20 литров. По мере распространения пламени растет давление в объеме, а также растет температура продуктов сгорания и исходной горючей смеси из-за адиабатического сжатия.

Увеличение температуры вызывает рост скорости горения по мере продвижения пламени от центра к стенке. В этом методе непрерывно фиксируются положение фронта пламени и давление в объеме.

Скорость горения определяется из выражения:

$$u_н = (1 - \frac{R^3 - r^3}{3P\gamma_1 r^2}\frac{dP}{dr})\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{dt} - \frac{R^3 - r^3}{3P\gamma_1 r^2}\frac{dP}{dt} \qquad (7)$$

Где $\gamma_1 = \frac{C_p}{C_v}$ для несгоревшего газа,

P - текущее давление в момент t

r - мгновенный радиус пламени в момент t

R - радиус сферического объема.

Метод мыльного пузыря.

В центре мыльного пузыря, заполненного горючей смесью, происходит поджигание смеси. По мере горения происходит расширение объема, занятого продуктами горения; увеличивается также объем мыльного пузыря.

В момент окончания горения объем продуктов горения сравнивается с объемом мыльного пузыря. Скорость горения определяется из выражения:

$$u_н = \frac{V_П * r_o^3}{r_k^3} \qquad (8)$$

$V_П$ -средняя скорость движения пламени в пространстве измеряется в процессе опыта.

r_o – начальный радиус мыльного пузыря, r_k – конечный радиус мыльного пузыря.

Пламя бунзеновской горелки стационарно удерживается на срезе горелки, что является наиболее широко известным примером стабилизации волны горения в газовом потоке. Попытаемся рассмотреть механизм, посредством которого пламя удерживается в фиксированном положении по отношению к срезу горелки, а не сносится потоком. Рассмотрим схематично срез горелки. Рисунок 7

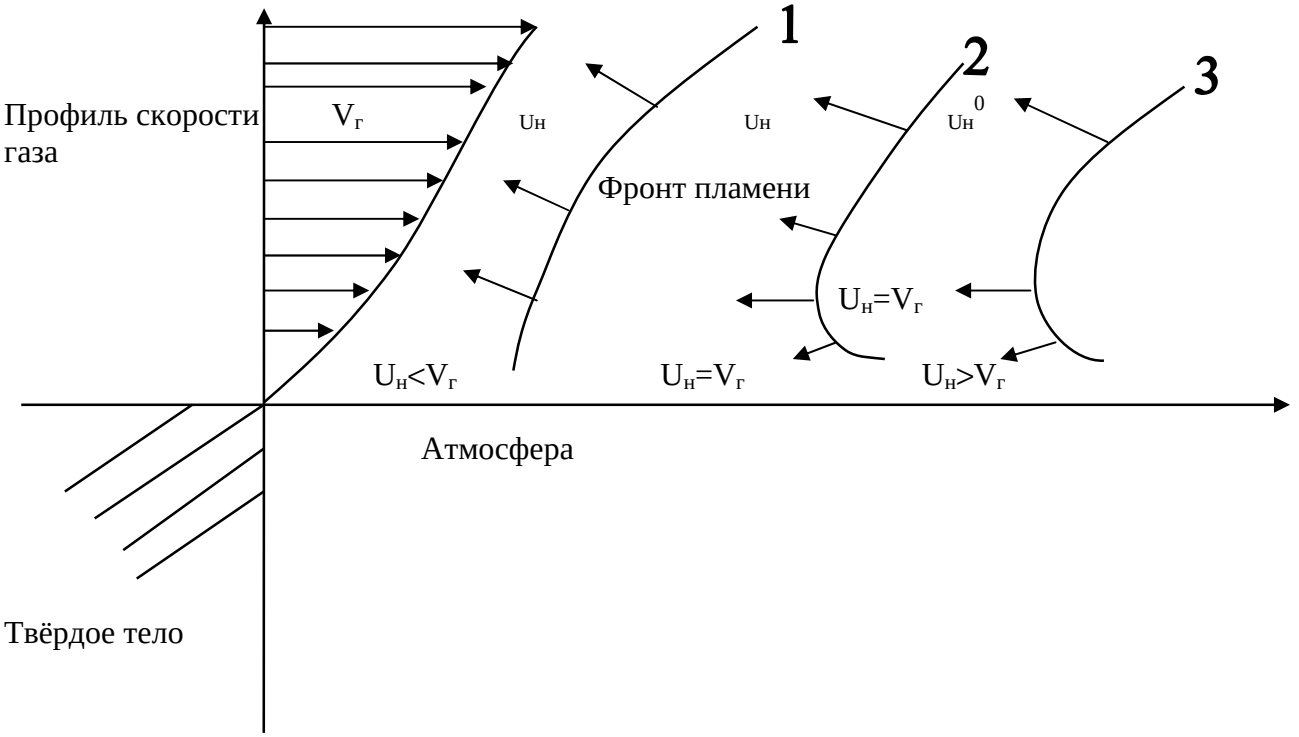


Рис. 7. Схема стабилизации пламени в ламинарном потоке.

1. Пламя слишком близко к срезу горелки, скорость газа повсюду превышает скорость горения, пламя сносится потоком.
2. 2. Равновесное положение, увеличение расстояния от среза горелки приводит к увеличению скорости горения так как уменьшается охлаждающее действие стенки горелки.
3. Пламя слишком далеко от среза горелки, в некоторых местах скорость пламени превышает скорость газа, пламя перемещается назад к равновесному положению.

При достаточно большом диаметре горелки профиль газового потока на краю пламени можно описать при помощи линейной зависимости

$$V_Г = gy \qquad (8)$$

Где y – расстояние от среза горелки до границы потока, а g – граничный градиент скорости. Величина g уменьшается с уменьшением скорости потока, при этом равновесное положение 2 рис.7 сдвигается всё ближе к срезу горелки. Дальнейшее уменьшение скорости потока может привести к тому, что скорость газа в некоторой точке системы станет меньше скорости горения, и пламя, двигаясь против потока, проникнет внутрь горелки. Это явление носит название проскок пламени. Критическое значение g, при котором осуществляется проскок пламени, обозначается g_F.

При проскоке пламени внутрь горелки появляется понятие критического гасящего диаметра $d_{кр}$ - это максимальный диаметр, при котором пламя загаснет на входе в горелку:

$$d_{кр} \approx 60 \frac{ж}{u_н} [м]; \qquad (9)$$

Затухание пламени обусловлено теплопотерями в стенку. Из сравнения (9) с толщиной зоны прогрева видно, что $d_{кр} \sim \delta$ и фактор пропорциональности ~10.

От величины $d_{кр}$ зависит минимальная энергия зажигания смеси.

$$\varepsilon_{\min} = 3{,}2 * 10^2 \, d_{кр}^{2,5} \, [дж] \qquad (10)$$

В формулах æ $м^2 / сек$, коэффициент температуропроводности смеси, $u_н$ $м/сек$, $d_{кр}$ $м$.

Рассмотрим явление срыва пламени. С увеличением скорости потока равновесное положение пламени сдвигается вниз по потоку от среза горелки. Свежая горючая смесь по мере удаления от горелки претерпевает все большее разбавление за счет взаимной диффузии с окружающим воздухом; скорость горения такой смеси уменьшается пропорционально степени её разбавления. Естественно, что когда пламя находится на некотором критическом расстоянии от горелки, влияние разбавления исходной смеси на скорость горения может оказаться решающим и происходит срыв пламени.

Разбавление горючей смеси воздухом или увеличение концентрации горючего приводит к потери способности распространения пламени. Когда смесь разбавлена воздухом (обеднена горючим) настолько, что не горит, то говорят, что достигнут нижний (или бедный) концентрационный предел воспламенения $C_{НКПВ}$. Когда смесь наоборот обогащена горючим, то соответствующий предел называют верхним (богатым) концентрационным пределом воспламенения $C_{ВКПВ}$.

Существует множество интерполяционных зависимостей для определения концентрационных пределов. Эмпирически замечено, что для большинства углеводородных топлив $C_{НКПВ}$ удовлетворяет условию:

$$Q * C_{НКПВ}\%(об) = 1000 \frac{ккал}{моль}; \qquad (10)$$

Q-тепловой эффект ккал/моль; $C_{НКПВ}\%(об)$-объемная концентрация на нижнем пределе в %. Из (10) можно предположить, что основным фактором определяющим наступление нижнего предела является снижение температуры горения до некоторой критической величины ~1500 ^{o} K, что соответствует критическому тепловому эффекту

q=435 $\frac{ккал}{м^3 горючей\, смеси}$; В таблице №1 представлены основные показатели некоторых горючих смесей

Таблица №1

Горючее в смеси с воздухом	**НКПВ % объема**	**ВКПВ % объема**	**Стехеометрия % объема**	**Максимальные значения при стехеометрии**		**Значения при стехеометрии**		
				$u_н$ $м/с$	$T_в$ ^oK	$\varepsilon_{\min}$ $мдж$	$d_{кр}$ $мм$	$T_{самовоспл}$ ^oK

Водород	4	75	29,2	2,7	2400	0,018	0,85	673
Окись углерода	12,5	74	29,5	0,33	2370	-	-	826
Метан	5	15	9,47	0,34	2230	0,28	3,85	713
Ацетилен	2,5	100	7,7	1,56	2610	-	0,85	578
Этилен	2,7	36	15,34	0,7	2395		2	763
Этан	3	12,4	5,45	0,44	2170	0,25	3,1	788
Пропан	2,1	9,5	4,02	0,39	2285	0,26	3,2	723
Н. Бутан	7,8	8,4	3,4	0,35	2170	0,26	3,4	678

Обращают внимание широкие пределы воспламенения водорода и ацетилена. Для алканов $C_{НКПВ} \approx 0{,}55\, C_{стех}$;

При повышении начальной температуры и давления исходной смеси переделы расширяются, так как увеличивается температура горения, но это происходит до тех пор, пока не начнет сказываться влияние диссоциации в продуктах сгорания.

В заключении рассмотрим поведение ламинарного пламени при появлении на его поверхности возмущений, причем будем выяснять влияние гидродинамических факторов, то есть потока на развитие возмущений. Л.Д. Ландау теоретически установил, что пламя является абсолютно неустойчивым ко всем возмущениям, но имеется критическая длина волны возмущения, которая соответствует самой высокой скорости развития неустойчивости. В экспериментах обычно и реализуются эти возмущения. Их длина волны составляет $\lambda_{кр} \approx 2\delta_{П}$. Однако, возмущения не растут бесконечно, а быстро достигают стационарного размера, в результате чего поверхность пламени покрывается ячеистой структурой. Такое ячеистое пламя долгое время сохраняет стационарную структуру. На рис.8 иллюстрируются причины развития неустойчивости и достижение стационарного состояния фронта пламени.

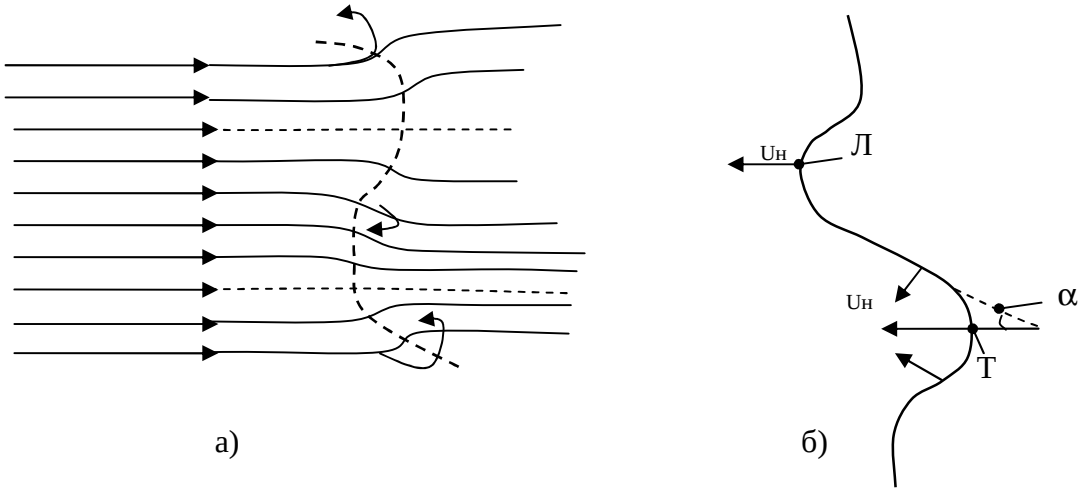


Рис. 8. Развитие гидродинамической неустойчивости пламени

а) Развитие неустойчивости обусловлено тем, что на выпуклых участках линии тока за фронтом пламени сходятся, а на вогнутых расходятся, возникающие вихри способствуют росту возмущений б) в вогнутой части из-за нормального (перпендикулярного) движения

фронта пламени точка Т будет двигаться со скоростью $u_н / \sin\alpha;$ чем больше амплитуда возмущения, тем меньше угол α, тем больше скорость точки Т и она, в конце концов, превращается в точку лидер L (новый лидер). Между соседними лидерами появляется линия излома.

Развитие гидродинамической неустойчивости приводит также к ячеистой структуре пламени. В случае, когда есть условие для диффузионно-тепловой неустойчивости эти два механизма неустойчивости усиливает друг друга.

Основные результаты лекции:

1. Выражение для определения скорости пламени дает возможность выяснить, как влияют различные физические и химические параметры на горение: наибольшее влияние на скорость горения оказывает температура продуктов горения; она повышается при увеличении теплотворной способности горючего и при увеличении начальной температуры, при изменении состава смеси в сторону увеличения Q, т.е. при приближении к стехиометрии.
2. Рост давления в зависимости от общего порядка реакций может по-разному влиять на величину $u_н$; для реакций n=1

$$u_н \sim p^{-0,5} \; (u_н \le 0,5 \; м/с);$$

для n=2 $u_н \sim p^{o} \; (u_н = 0,5 \div 1 \; м/сек, не зависит от давления)$;

для n=3, $u_н \sim p^{0,5} \; (u_н \rangle 1 \; м/сек).$

3. Увеличение теплопроводности смеси способствует росту $u_н$, увеличение теплоемкости разбавителя к уменьшению $u_н$.
4. Плоское пламя неустойчиво к возмущениям. Наиболее важные два вида неустойчивости: 1) гидродинамическая неустойчивость или вихревая, к ней склонны все пламеня. 2) диффузионно-тепловая неустойчивость; она проявляется, когда в исходной смеси недостает легкого реагента. Оба вида неустойчивости усиливают друг друга.
5. Состав горючих смесей способных к горению ограничен двумя пределами: нижний предел соответствует минимальному содержанию горючего, при котором возможно горение; верхний предел соответствует минимальному содержанию воздуха или максимальному содержанию горючего, когда возможно горение. Нижний предел называется также бедным, а верхний богатым по содержанию горючего.
6. Для поджигания смеси необходимо подвести некоторое количество тепловой энергии. Существует минимальная энергия зажигания, которая зависит от максимального гасящего диаметра. Максимальный гасящий диаметр – это диаметр трубки, вдоль которой пламя не может распространяться. Причина теплопотери через стенки. Критический гасящий диаметр пропорционален толщине зоны прогрева $d_{кр} \sim \delta$.
7. Нижний концентрационный предел характеризуется минимальной температурой горения или что одно и то же критическим тепловым эффектом на $1 \; м^3$ горючей смеси. Для углеводородов $q_{крит.} \approx 435 \frac{ккал}{м^3 \; смеси}$.

Вопросы для домашней работы.

1.Почему скорость горения влажной смеси CO выше чем сухой?
2.Почему скорость горения ацетилена больше скорости горения этилена , а она в свою очередь больше скорости горения этана.
3.У какой смеси скорость горения больше
H_2 + (0,21 O_2 + 0,79Hl)
H_2 + (0,21 O_2 +0,79Ar)
4.У какой смеси из предыдущего вопроса больше максимальный гасящий диаметр.
5.Для какой из смеси минимальная энергия зажигания больше (предыдущий пример).
6.Определить $C_{нкнв}$ для (CO + CH_4) + воздух
7. Определить $C_{нкнв}$ для смеси (CH_4 + воздух)
Указание: в примерах (6) и (7) использовать концепцию критического теплового эффекта.
8.Какую горючую смесь легче стабилизировать
9.Является ли размер ячейки, развившейся в результате неустойчивости пламени физической характеристикой смеси.