

**С. Н. БАРШУТИН**

# **ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ**

**Тамбов  
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тамбовский государственный технический университет»**

**С. Н. БАРШУТИН**

# **ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ**

Утверждено Ученым советом университета  
в качестве учебного пособия для студентов направления подготовки  
«Теплоэнергетика и теплотехника» очной и заочной форм обучения,  
изучающих дисциплину «Основы теории горения»

*Учебное электронное издание*



---

Тамбов  
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2023

УДК 614.841.11(075.8)  
ББК Г543я73  
Б26

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика»  
ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
*О. С. Дмитриев*

Кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник  
ООО «Чистая энергия»  
*С. Н. Кузьмин*

**Баршутин, С. Н.**

Б26 Основы теории горения [Электронное издание] : учебное пособие /  
С. Н. Баршутин. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»,  
2023. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не  
ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод ; 1,37 Mb ; RAM ; Windows  
95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.  
ISBN 978-5-8265-2607-1

Представлены основы физико-химических процессов горения. Рассмотрены вопросы возникновения и развития процессов горения; виды и типы пламени; термодинамика разложения углеводородов; теплота сгорания топлив; электрофизические свойства пламени; математические модели процессов горения.

Предназначено для студентов направления подготовки «Теплоэнергетика и теплотехника» очной и заочной форм обучения, изучающих дисциплину «Основы теории горения», а также будет полезно аспирантам, магистрантам и студентам бакалавриата, занимающимся научно-исследовательской работой.

УДК 614.841.11(075.8)  
ББК Г543я73

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.  
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

**ISBN 978-5-8265-2607-1**

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2023

## ВВЕДЕНИЕ

---

Интенсивное развитие промышленности увеличило потребление энергии в последние десятилетия в несколько раз. Основным источником энергии в мире остаются традиционные ископаемые топлива: газ, нефть, уголь. Поэтому изучение процессов, происходящих при сжигании традиционных видов топлив, для бакалавров и специалистов направлений теплоэнергетики и теплотехники является актуальной задачей.

Для профессиональной деятельности инженера-теплоэнергетика требуются глубокие знания основных физико-химических закономерностей процессов горения. Фундаментальные знания по основам теории горения помогут специалистам в области теплоэнергетики и теплотехники осуществлять проектирование энергетических установок с максимальной эффективностью преобразования энергии топлива.

В учебном пособии представлен материал, который используется при чтении курса дисциплины «Основы теории горения».

Данное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника».

В пособие включены вопросы по физико-химическим и гидродинамическим процессам горения их математическому описанию, которые помогут студентам при решении прикладных задач.

В конце учебного пособия приводится список литературы, включающий монографии и учебные пособия, написанные видными специалистами в области теории горения.

# 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

---

## 1.1. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Для осуществления горения необходимо выполнение определенных условий, без которых горение невозможно. Первое условие состоит в том, что все процессы горения протекают исключительно в парогазовой фазе. Вторым условием осуществления горения является наличие трех компонент:

- 1) горючего газа или пара в определенной концентрации с определенной областью воспламенения;
- 2) окислителя, способного в определенных условиях вступать в химическую реакцию с реагирующим горючим газом;
- 3) источника воспламенения с достаточной энергией для поджигания и осуществления химической реакции воспламенения горючей смеси.

Особенностью процессов горения является большая скорость протекания химических реакций. Это связано с высокой температурой процесса горения, которая экспоненциально влияет на эту скорость. Кроме температуры горючих компонентов и окислителя, на динамические характеристики процесса горения оказывает влияние однородность горючей смеси. В связи с этим на первый план выходят такие параметры, как скорость доставки компонентов в зону реакции. Чем выше степень однородности смеси, тем выше и скорость процесса горения.

При изучении процесса горения большую часть материала мы посвятим горению газов. Это связано с тем, что, кроме горения непосредственно горючих газов, основная часть твердых и жидких горючих материалов до вступления в реакцию окисления осуществляется испарение или разложение с превращением части в газообразные продукты. Этот процесс называется газификацией. Далее газифицированные горючие продукты при высокой температуре соеди-

няются с окислителем, а соответственно описание этого процесса осуществляется так же, как при горении газов.

Существуют также материалы, которые в процессе горения не газифицируются. К ним можно отнести в основном часть твердых горючих материалов, таких как некоторые металлы, кокс и т.д. Зона реакции в таких горючих материалах находится на границе раздела твердой фазы топлива и газообразной фазы окислителя. Такое горение будем называть гетерогенным горением.

В качестве окислителя в основном будем рассматривать кислород или воздух, содержащий кислород. Однако в современной технике в редком случае в качестве окислителя служат оксиды азота, озон, галоиды: соединения фтора, хлора, йода, брома. Неокислородные окислители, как правило, при высокой температуре разлагаются с образованием таких элементов, как фтор, хлор, бром, йод. Чаще всего неокислородные окислители используются в ракетной и военной технике.

Рассмотрим условия возникновения процесса горения или, другими словами, воспламенения.

Существует два способа воспламенения. Первое – это самовоспламенение, при котором скорость химической реакции значительно увеличивается с течением времени из-за экзотермического характера протекания реакции. При этом на начальном этапе – скорость незначительная, а на конечном этапе – практически мгновенная.

Вторым способом воспламенения смеси является вынужденное воспламенение. Для инициации этого способа воспламенения в горючую смесь вносят источник с высокой температурой, которая превышает температуру воспламенения соответствующей горючей смеси. При этом нарушается устойчивость молекул исходной смеси, а соответственно формируются активные центры инициации химической реакции окисления.

Изучение процесса воспламенения приводит к таким понятиям, как границы параметров воспламенения. Основными параметрами здесь выступают температура и соотношение горючего материала и окислителя.

В первую очередь рассмотрим пределы воспламенения по содержанию газа в газозвушной смеси. Существует как верхний предел воспламенения, так и нижний. Нижний предел обусловлен незначительным количеством теплоты, выделяемым при взаимодействии газа с окислителем на соответствующий объем зоны реакции. Выделившегося количества теплоты в процессе реакции не хватает для инициации реакции в следующем слое газозвушной смеси. Такая же ситуация возникает при слишком большом содержании горючего газа в смеси. В качестве примера рассмотрим пределы воспламенения метана в воздухе [1]. Нижний предел для него находится в пределах 5,3%. Верхний предел составляет 14%. При этом если рассматривать смесь метана с кислородом, то нижний предел изменяется незначительно и составляет 5,1%, а верхний предел увеличивается более чем в 4 раза и составляет 61%.

Вторым параметром условий воспламенения является температура воспламенения. Этот параметр зависит от таких факторов, как концентрация горючего газа, давление, способ нагрева смеси и других параметров. Примером может служить диапазон воспламенения метана при различных параметрах газозвушной смеси, который может иметь температуру от 545 до 850 °С.

На практике используются оба способа воспламенения горючих смесей: самовоспламенение и зажигание. При самовоспламенении весь объем горючей газозвушной смеси постепенно путем подвода теплоты или повышения давления доводится до температуры воспламенения. Второй способ называется зажиганием и не требует доведения температуры всей смеси до температуры зажигания. Достаточно нагреть незначительную часть до температуры зажигания, и процесс распространения пламени пойдет по нарастающей в связи с экзотермическим характером химической реакции горения топлива.

Распространение пламени имеет конечную скорость распространения пламени и является одной из основных параметров, который определяет режимы процесса горения.

Начальная температура газозвушной горючей смеси меняет пределы концентраций воспламенения. Повышение температуры расширяет этот предел,

а понижение соответственно сужает. Давление также меняет этот диапазон. Но действие этого параметра не однозначно воздействует на диапазон концентраций. Для некоторых смесей повышение давления сужает диапазон, для других – расширяет. Примером может служить смесь водорода и воздуха, у которой диапазон концентраций нижнего и верхнего предела сужается при повышении давления выше атмосферного. Обратный эффект наблюдается при повышении давления в газозоудшной смеси метана с воздухом. В этой смеси при повышении давления диапазон расширяется. Уменьшение давления ниже атмосферного, как правило, сужает диапазон практически для всех горючих газозоудшных смесей.

После эффективного воспламенения наступает этап распространения пламени. В результате образуется фронт пламени, который перемещается в объеме газозоудшной смеси.

По характеру распространения фронта пламени разделяют на ламинарное распространение пламени и турбулентное.

В ламинарном режиме распространения пламени из зоны реакции энергия передается следующему реактивному слою путем теплопроводности. Так как от слоя к слою температура возрастает, реакция будет самоускоряться. При этом скорость распространения пламени задается интенсивностью химической реакции окисления.

Введем понятие фронта пламени, под которым будем понимать зону с высоким градиентом температуры. Основным параметром фронта пламени является его ширина. Четкой границы фронта пламени определить сложно, но, как правило, его ширина не превышает десятых долей миллиметра. В связи с незначительной величиной этого параметра фронт пламени представляют в виде поверхности. И тогда скорость реакции, а также скорость тепловыделения рассматриваются как поверхностные характеристики.

Форма пламени значительно влияет на скорость протекания горения. Это связано с изменением отношения площади фронта пламени к ее объему,



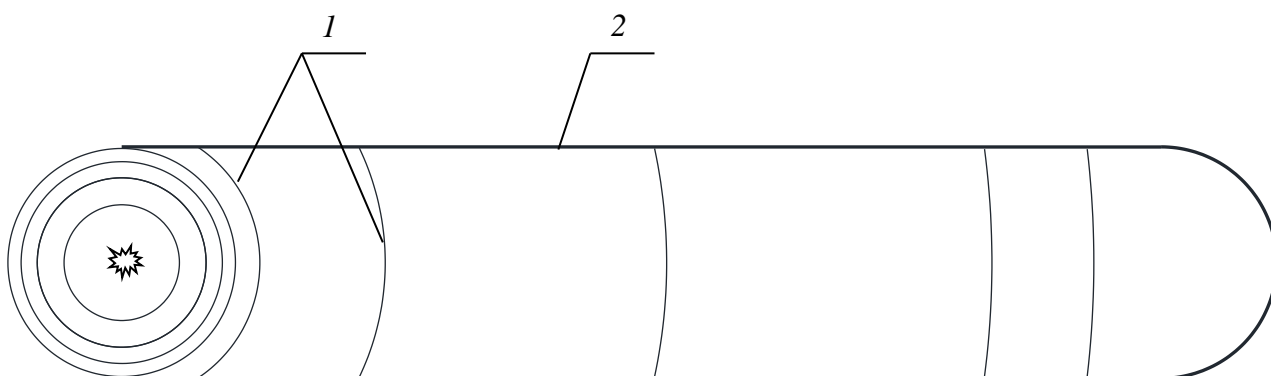
а соответственно изменяется количество горючего газа, которое может сгореть за определенное время. Чем больше это отношение, тем выше скорость горения. При достижении определенного значения этого режим горения переходит в турбулентный.

Изучим форму, которую приобретает пламя, продвигаясь по стационарной, однородной смеси горючего газа и окислительной среде. При этом воздействие внешних сил отсутствует.

В результате инициализации окислительного процесса скорость распространения по всем направлениям будет одинаковой. По мере отдаления от центра инициализации радиус кривизны поверхности фронта пламени будет стремиться к бесконечности, т.е. поверхность будет стремиться приобретать форму плоскости. А так как при сгорании объем продуктов сгорания увеличивается, то несгоревшая среда будет перемещаться дальше от центра со скоростью, большей, чем скорость горения пламени. Турбулизация в этих условиях не происходит, так как во всех направлениях скорость перемещения фронта пламени будет одинакова.

Далее рассмотрим однородную среду смеси газа и окислителя, помещенную в трубу с открытым концом, у которого происходит инициализация горения рис. 1.

Как видно из рисунка, чем дальше продвигается фронт пламени, тем радиус кривизны становится больше и приближается к плоскости.



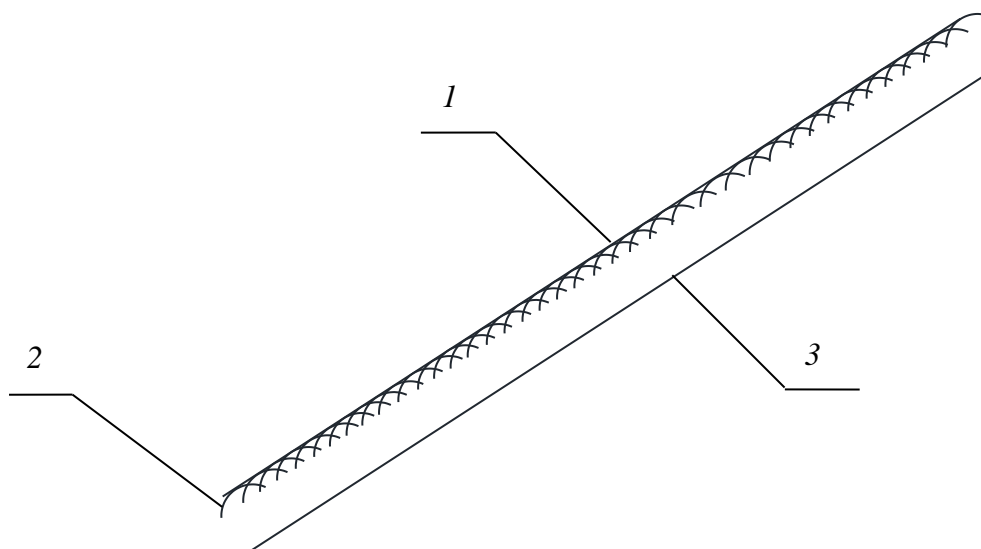
**Рис. 1. Распространение пламени по трубе с одним открытым концом:**

*1* – фронт пламени; *2* – труба с закрытым концом

**Нормальное горение.** Нормальное горение происходит при отсутствии внешних воздействий в ламинарном режиме распространения пламени. Нормальность горения обусловлено передачей поджигающего импульса по нормали в направлении смеси горючего газа и окислительной среды. Из массива таких точек импульсов формируется следующий фронт пламени.

Введем понятие нормальной скорости пламени  $U_n$ , под которой будем понимать движение пламени по нормали к фронту пламени. Эта скорость является основным параметром горючей смеси и имеет размерность см/с. В случае рассмотрения объемной скорости горения размерность будет  $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ .

Нормальная скорость, прежде всего, зависит от состава горючего газа и окислительной среды, их соотношения, а также наличия и концентрации инертной среды. Приведем примеры скоростей для нескольких горючих смесей (табл. 1) [1].



**Рис. 2. Схема нормального распределения:**

1 – конечное положение фронта пламени; 2 – инициирующий химическую реакцию окисления импульс; 3 – начальное положения фронта пламени

**Таблица 1**

Горючая смесь	Ацетилен + + кислород	Водород + + кислород	Водород + + хлор	Водород + + воздух
Нормальная скорость, м/с	15,4	13,0	2,2	2,7

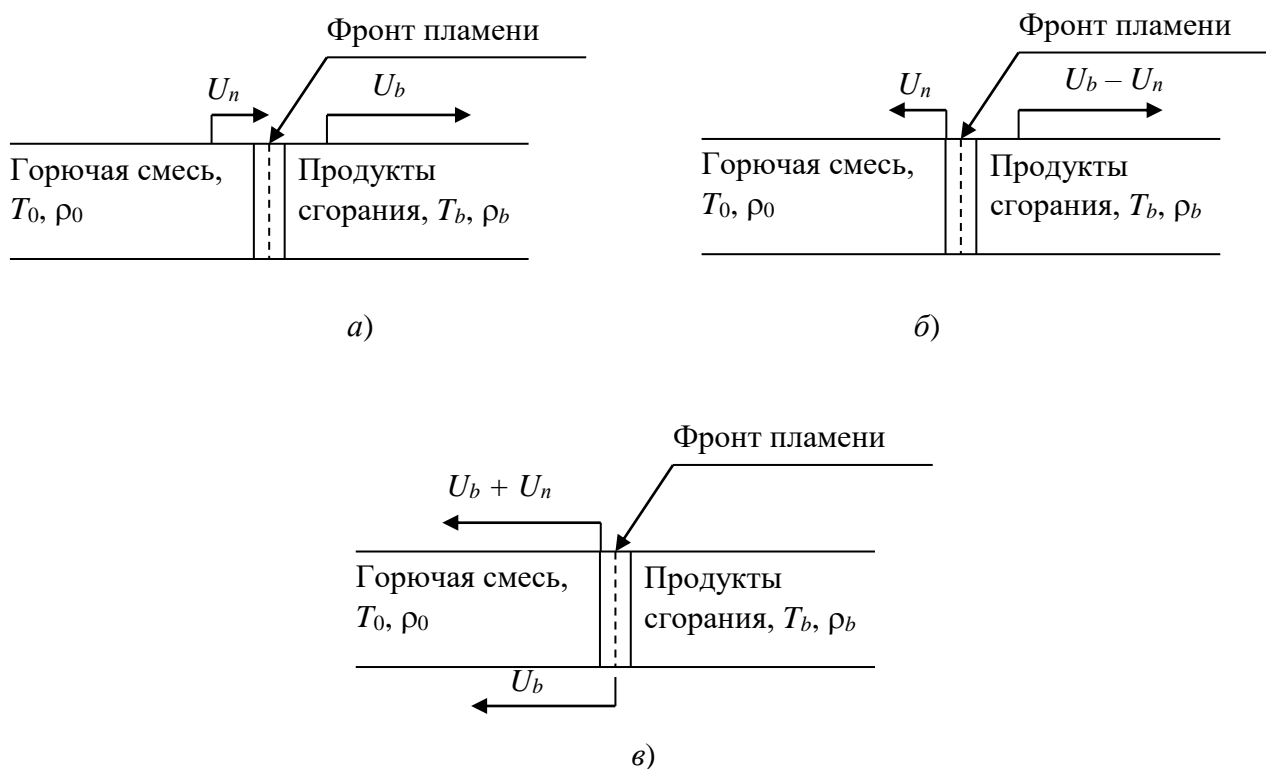
Надо отметить, что величина температуры начального импульса слабо влияет на скорость распространения пламени.

Кроме нормальной скорости распространения пламени, на движение фронта пламени оказывает влияние расширение газа вследствие нагрева. Этот процесс наглядно изучить помогает открытая труба, в которую подается горючая смесь со скоростью, соответствующей нормальной скорости горения. Продукты сгорания выходят из другого отверстия трубы, рис. 3.

Связь между скоростью продуктов сгорания и нормальной скоростью пламени можно описать следующим соотношением:

$$U_n \rho_0 = U_b \rho_b . \quad (1)$$

Этим уравнением устанавливается закон сохранения вещества.



**Рис. 3. Перемещение газовой горючей смеси:**

*a* – фронт пламени неподвижен; *б* – горючая смесь неподвижна;

*в* – продукты сгорания неподвижны;  $U_b$  – скорость движения продуктов сгорания;

$U_n$  – нормальная скорость пламени;  $T_b$  – температура продуктов сгорания;

$\rho_b$  – плотность продуктов сгорания;  $T_0$  – начальная температура горючей смеси;

$\rho_0$  – плотность горючей смеси

В ситуации неподвижного фронта пламени (рис. 3, а) горючая среда входит в трубу и движется направо со скоростью  $U_n$ . Движение продуктов сгорания осуществляется в аналогичном направлении, при этом скорость движения продуктов сгорания  $U_b$  будет выше скорости горючей среды, входящей в трубу.

В случае неподвижности горючей среды (рис. 3, б) фронт пламени будет перемещаться со скоростью  $U_n$ . Такой случай происходит, когда сгорание осуществляется в закрытой с одного конца трубе. При этом продукты сгорания двигаются в направлении, противоположном от направления движения фронта пламени. Тогда скорость продуктов сгорания будет определяться как разность между скоростями  $U_b$  и  $U_n$ .

Ситуация, представленная на рис. 3, в, рассматривает закрытую с одной стороны трубу, поджигание смеси газа и окислителя осуществляется у закрытого конца трубы. В этом случае продукты сгорания будут неподвижны, а фронт пламени относительно стенок трубы будет перемещаться со скоростью суммы скоростей  $U_b + U_n$

Для известной площади фронта пламени  $F$  можно определить полный объем  $V_{gs}$  горючей смеси, который сгорает за определенное время:

$$V_{gs} = U_n F. \quad (2)$$

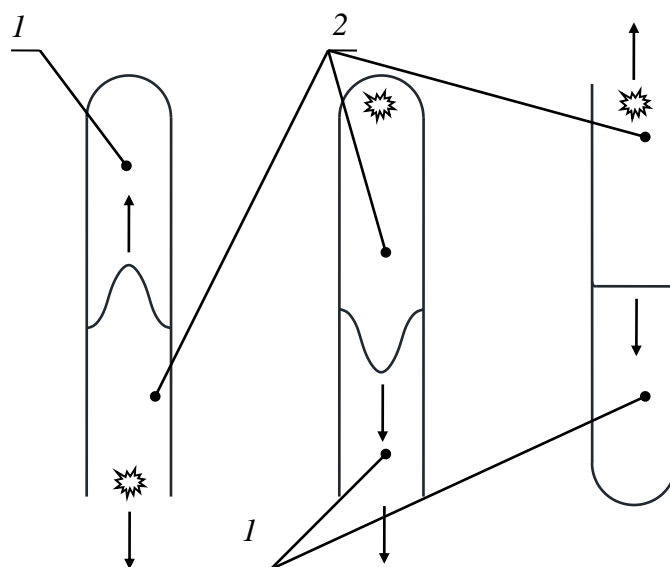
Определение объемной скорости возможно из закона площадей:

С увеличением площади фронта пламени объемная скорость возрастает, и при переходе определенного предела поток пламени турбулизируется. Поверхность фронта пламени приобретает развитый характер, что увеличивает суммарную скорость химических реакций.

Условия возникновения возмущения поверхности фронта пламени существуют постоянно. Их вызывают такие силы, как силы тяжести и силы трения.

Рассмотрим движение фронта пламени в вертикальной трубе, рис. 4.

Первая схема рис. 4 показывает механизм движения продуктов сгорания, смеси горючего газа и окислителя относительно вертикальной трубы при условии нахождения открытой части трубы внизу и инициализации пламени снизу.



**Рис. 4. Схема движения в вертикальной трубе фронта пламени:**

*1* – исходная газозвудушная смесь; *2* – продукты сгорания

Вследствие меньшей плотности продуктов сгорания центр поднимается быстрее, и фронт пламени вытягивается вдоль оси трубы, увеличивая площадь поверхности фронта пламени.

Во второй схеме рис. 4 расположение трубы аналогично первой схеме с одним отличием – поджиг осуществляется в верхней части закрытого конца трубы. Изучение данной схемы показывает, как и в первой схеме происходит вытягивание вдоль оси трубы. Механизм изменения формы, в отличие от первой схемы, во второй происходит в результате воздействия сил трения движения фронта пламени с поверхностью трубы.

В третьей схеме рис. 4 рассматривается ситуация, в которой открытая часть трубы находится сверху, и поджиг осуществляется на открытой части трубы. В этом случае турбулизация практически не происходит, а фронт пламени в виде плоскости проходит до закрытого конца трубы.

В процессе горения температура фронта пламени во многом зависит от состава горючей газозвудушной смеси, ее удельной теплоты сгорания, а также теплоемкости продуктов сгорания. Рассматриваемая температура называется термодинамической температурой  $T_b$ . Для большинства горючих газов эта температура находится в пределах от 1500 до 3000 К и является максимальной, которая может быть достигнута в пламени.

Реальная температура пламени всегда меньше ввиду тепловых потерь в продуктах сгорания, за счет излучения фронта пламени и соприкосновения с твердой холодной поверхностью.

Температура горения определяется законом сохранения энергии, который включает соотношение запаса химической энергии  $c_1Q$ , где  $c_1$  – концентрация компонента с нехваткой по стехиометрическому составу;  $Q$  – тепловой эффект сгорания горючего в окислительной среде.

Упрощенно состояние адиабатического сгорания можно описать следующим соотношением [1]:

$$c_1Q = C(T_b - T_0). \quad (3)$$

Согласно закону идеальных газов:

$$\frac{\rho_0}{\rho_b} = n \frac{T_0}{T_b}. \quad (4)$$

В процессе реакции количество молекул изменяется в  $n$  раз. Как правило, для большинства процессов горения  $n$  близко к единице. Температура газа возрастает от 5 до 10 раз, соответственно плотность возрастет во столько же раз.

Согласно Д. А. Франк-Каменскому [1], горением называется протекание химической реакции в условиях прогрессивного самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла или катализирующих продуктов реакции.

Для протекания процесса горения необходимо, чтобы реакция была экзотермической и самоускорялась с повышением температуры. Кроме того, для устойчивого горения в горизонтальной трубе необходимо соответствующее распространение фронта пламени, рис. 5.

По мере продвижения по трубе (рис. 5) скорость горения возрастает за счет турбулизации, которая происходит из-за возмущающих воздействий сил трения и конвекционных потоков. Наклонная форма фронта пламени организуется вследствие различия плотностей продуктов сгорания и исходной смеси.

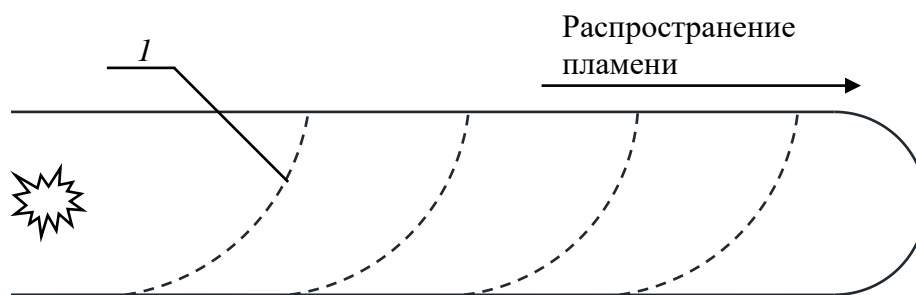


Рис. 5. Схема фронта пламени в горизонтально расположенной трубе:

$I$  – фронт пламени

На форму пламени оказывают влияние нормальная скорость фронта пламени и скорость движения горючего газа, которые в сумме дают скорость пламени относительно стенок трубы  $U_f$  и будет определяться по формуле

$$U_f = \frac{U_n}{\sin(\beta)} + W. \quad (5)$$

Схема движения фронта пламени представлена на рис. 6.

При повышении радиуса  $r$  трубы увеличиваются конвективные силы в горячей смеси газов. Вследствие этого растет скорость горения, которая примерно пропорциональна  $\sqrt{2r}$ .

Изучение процессов горения удобно осуществлять на примере бунзеновской горелки, представляющей собой трубу, через которую постоянно подается смесь горючего газа с окислителем. Форма пламени в бунзеновской горелке схожа с конусом. Радиус основания этого конуса при различных скоростях не изменяется, но высота может меняться в зависимости от скорости потока пламени: при повышении потока высота конуса пламени увеличивается, а при уменьшении скорости высота уменьшается.

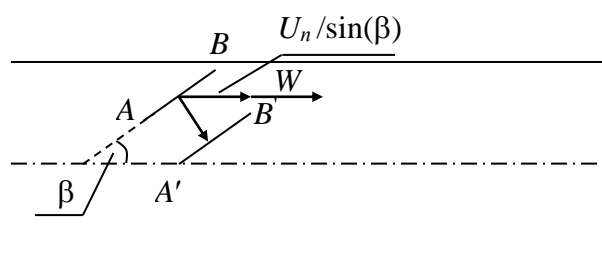


Рис. 6. Схема векторов скорости движения фронта пламени в горизонтальной трубе

В бунзеновской горелке есть интервал скоростей пламени, когда возможно стационарное течение пламени. Если скорость будет ниже этого интервала, то будет так называемый «проскок» пламени. В случае повышения скорости пламени выше значений интервала стационарного процесса горения пламени будет происходить срыв пламени.

Для описания процесса горения в трубе применяется закон Пуазейля [1]:

$$W(r) = W_0 \left( 1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right), \quad (6)$$

где  $R_0$  – радиус трубы;  $W(r)$  – скорость потока пламени в различных частях трубы с расстоянием от центра  $r$ ;  $W_0$  – максимальная скорость фронта пламени, формирующаяся в центре трубы.

Чтобы определить среднюю скорость потока  $W$ , необходимо провести дифференцирование скорости по радиусу трубы, а затем осуществить интегрирование:

$$W \int_0^{R_0} \frac{2rW(r)}{R_0} dr = \frac{W_0}{2}. \quad (7)$$

Как видим из результата интегрирования, средняя скорость потока в 2 раза меньше максимальной скорости потока.

Если рассматривать бунзеновскую горелку, то в месте основания пламени и среза горелки будет наблюдаться небольшой просвет. Это показывает, что начало горения осуществляется на небольшом расстоянии от края трубы. Рассматриваемый зазор формируется вследствие низкой температуры в этой зоне.

## 1.2. ТЕПЛОВАЯ И ЦЕПНАЯ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

В теории горения разработаны два механизма процесса химических реакций – тепловой и цепной.

Тепловой механизм горения подразумевает повышение скорости химической реакции с повышением температуры за счет экзотермичности реакции.



Разогрев по тепловому механизму происходит при условии

$$\frac{dg}{dt} \geq \frac{dg_2}{dt}, \quad (8)$$

где  $\frac{dg}{dt}$  – скорость тепловыделения;  $\frac{dg_2}{dt}$  – скорость теплоотвода.

С одной стороны:

$$\frac{dg_1}{dt} = QU, \quad (9)$$

где  $Q$  – тепловой эффект реакции;  $U$  – скорость реакции.

С другой стороны:

$$\frac{dg_1}{dt} = \frac{\alpha S(T - T_0)}{V}, \quad (10)$$

где  $V$  – объем;  $S$  – площадь трубы;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи в стенке трубы;  $T$  – текущая температура;  $T_0$  – начальная температура.

С повышением температуры интенсивность теплоотвода снижается, а тепловыделение увеличивается. В результате настанет момент, когда условие (8) выполнится, и нагреваемая смесь самовоспламенится.

Второй механизм горения – цепной, заключается в разветвлении химических реакций за счет образования активных центров. В качестве активных центров могут выступать свободные атомы, радикалы, которые имеют свободные валентные связи.

Скорость реакции в цепном механизме растет в результате взаимодействия активного центра с молекулой газа с образованием нескольких активных центров на следующем этапе реакции. Однако наряду с реакциями разветвления идут процессы деактивации активных центров, что приводит к обрыву цепи.

В результате скорость реакции можно представить в виде следующего соотношения [1]:

$$U = A(e^{\varphi t} - 1), \quad (11)$$

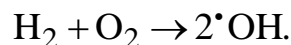
где  $\varphi$  – фактор ускорения цепной реакции;  $A$  – коэффициент начальных условий;  $t$  – время.

$$\varphi = \delta - \beta, \quad (12)$$

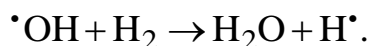
где  $\delta$  – вероятность разветвления цепи;  $\beta$  – вероятность обрыва цепей.

Рассмотрим цепную реакцию окисления водорода:

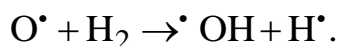
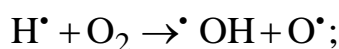
1. Формирование цепи:



2. Развитие цепи:



3. Разветвление цепи:

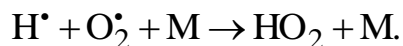


4. Обрыв цепи:

4.1. На поверхностях реакционной камеры:



4.2. На молекулярной частице в объеме реактора:



Таким образом, представленная теория цепных реакций объясняет влияние примесей на динамические и теплоэнергетические характеристики процесса горения, каталитические и ингибиторные особенности протекания реакции окисления, влияние давления на процессы самовоспламенения.

Основным условием прекращения распространения пламени является понижение температуры. Этот процесс возможно осуществить следующими путями:

1. Конвективный перенос тепла и посредством теплопроводности от нагретого газа в поверхность реакционной камеры.

2. Радиационный (излучательный) процесс передачи тепла из зоны реакции в поверхность реакционной камеры.

3. Отвод тепла из реакционной камеры продуктами сгорания.

4. Нагрев исходной реакционной среды продуктами сгорания из зоны реакции.

Теория горения основывается на трех постулатах:

1. Вероятность обрыва цепи в процессе горения выше вероятности разветвления цепи в условиях температуры зоны реакции и ниже температуры воспламенения горючей газовой смеси.

2. Вероятность обрыва цепи в процессе горения ниже вероятности разветвления цепи в условиях температуры зоны реакции выше температуры воспламенения горючей газовой смеси, при этом обрыв цепи будет зависеть от гомогенных химических реакций.

3. На динамические характеристики оказывает влияние зона реакции, находящаяся в области с наиболее высокой температурой.

### 1.3. ТУРБУЛЕНТНОЕ ГОРЕНИЕ

Турбулентное горение возникает при увеличении скорости течения потока пламени с образованием анизотропных диспергированных областей в зоне реакции. При этом, в отличие от ламинарного течения, при турбулентном фронт пламени распределяется по всему объему реакционной области, развивая до предела площадь его поверхности.

Турбулентность пламени можно описать уравнением Больцмана [2]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{p} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{F} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}}, \quad (13)$$

где  $f$  – функция распределения частицы в фазовом пространстве координат  $\mathbf{x}$ , импульса  $\mathbf{p}$  и времени  $t$ ;  $\mathbf{F}$  – силы, действующее на частицы пламени;  $m$  – масса частиц.

Правая часть уравнения Больцмана позволяет учитывать столкновения между частицами. Она равна нулю при отсутствии столкновений. Кроме этого, уравнения для описания турбулентного процесса применяется уравнение Навье–Стокса, которое для сжимаемого газа будет иметь вид [3]

$$\rho \left( \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \xi \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \delta_{ik} \right), \quad (14)$$

где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости;  $\zeta$  – объемная вязкость;  $\delta_{ik}$  – индикатор равенства элементов;  $\rho$  – плотность;  $p$  – давление;  $v$  – скорость;  $i, k, l$  – индексы по направлениям векторов. Это уравнение при условии изотропности вязкостей  $\eta$  и  $\zeta$  можно представить в векторном виде

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v} + \left( \zeta + \frac{\eta}{3} \right) \nabla \operatorname{div} \vec{v}, \quad (15)$$

где  $\nabla$  – оператор Набла;  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $\vec{v}$  – вектор скорости.

На настоящий момент для описания турбулентного течения жидкости или газа применяются порядка семи моделей:

1. Модель Буссинеска. Эта модель основывается на уравнении Навье–Стокса, которое преобразуется с учетом влияния турбулентной вязкости. В ней предполагается, что напряжения, формируемые в турбулентном потоке, пропорциональны градиенту осредненной скорости. При этом молекулы заменяются вихрями, которые выступают в роли носителей количества движения и тепловой энергии, а турбулентные напряжения определяются по следующему соотношению:

$$\tau_{xy} = -\overline{\rho v'_x v'_y} = \rho \varepsilon \frac{d v_x}{d y}, \quad (16)$$

где  $v'_x, v'_y$  – горизонтальная и вертикальная компоненты пульсационной скорости;  $\varepsilon$  – коэффициент турбулентного переноса количества движения.

Однако эта модель не позволяет полностью решить задачу переноса в турбулентном потоке, так как отсутствует возможность прямого определения турбулентной вязкости.

2. Модель Спаларта–Аллмараса включает одно уравнение, позволяющее моделировать перенос кинематической вихревой турбулентной вязкости. При этом турбулентная вязкость определяется с помощью следующих соотношений и допущений [3]:

$$\nu_t = \tilde{\nu} f_{\nu t}, \quad (17)$$

$$f_{v1} = \frac{\chi^3}{\chi^3 C_{v1}}, \quad (18)$$

$$\chi = \frac{\tilde{v}}{v}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial t} + u_j \frac{\partial \tilde{v}}{\partial x_j} = C_{b1}(1 - f_{t2})S\tilde{v} + \frac{1}{\sigma}(\nabla(v + \tilde{v})\nabla\tilde{v}) + C_{b2}|\nabla\tilde{v}|^2 - \\ - \left( C_{w1}f_w - \frac{C_{b1}}{\kappa^2 d^2} \right) \left( \frac{\tilde{v}}{d} \right)^2 + f_{t1}\Delta U^2, \end{aligned} \quad (20)$$

$$S \equiv S + \frac{\tilde{v}}{\kappa^2 d^2} f_{v1}, \quad (21)$$

$$f_{v2} = 1 - \frac{\chi}{1 + \chi f_{v1}}, \quad (22)$$

$$f_w = g \left( \frac{1 + C_{w3}^6}{g^6 + C_{w3}^6} \right)^{1/6}, \quad (23)$$

$$g = r + C_{w2}(r^6 - r), \quad (24)$$

$$r \equiv \frac{\tilde{v}}{\tilde{S}\kappa^2 d^2}, \quad (25)$$

$$f_{t1} = C_{t1}g_t \exp\left( C_{t2} \frac{\omega_t^2}{\Delta U^2} (d^2 + g_t^2 d_t^2) \right), \quad (26)$$

$$f_{t2} = C_{t3} \exp(-C_{t4}\chi^2), \quad (27)$$

$$S = \sqrt{2\Omega_{ij}\Omega_{ij}}, \quad (28)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (29)$$

где  $d$  – расстояние до ближайшей поверхности;  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $C_{b1}$ ,  $C_{b2}$ ,  $C_{w1}$ ,  $C_{w2}$ ,  $C_{w3}$ ,  $C_{v1}$ ,  $C_{t1}$ ,  $C_{t2}$ ,  $C_{t3}$ ,  $C_{t4}$  – константы.

3.  $k$ - $\varepsilon$ -модель. В ней для расчета турбулентной вязкости используется формула Колмогорова–Прандтля [2]:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad (30)$$

а для  $k$  и  $\varepsilon$  решают уравнения переноса. Для  $k$  уравнение задано следующими соотношениями:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_j k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} + P_k - \varepsilon \quad (31)$$

или

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial \rho \bar{u}_j k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} + \rho P_k - \rho \varepsilon, \quad (32)$$

которые получены на основании уравнений Навье–Стокса и Рейнольдса. В результате  $\varepsilon$  рассматривается в виде потока энергии в мелкие энергонесущие вихри от более крупных. Таким образом, описывается изменение  $\varepsilon$  в турбулентном потоке [2]:

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial \rho \bar{u}_j \varepsilon}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_{\varepsilon 1} \left( -\rho \overline{u'_i u'_i} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) \frac{\varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}, \quad (33)$$

где  $k$  – кинетическая энергия турбулентности;  $\varepsilon$  – скорость диссипации кинетической энергии турбулентности;  $C_{\varepsilon 1}$ ,  $C_{\varepsilon 2}$  – эмпирические константы.

4.  $k$ - $\omega$ -модель основывается на уравнении Навье–Стокса и имеет схожие черты с  $k$ - $\varepsilon$ -моделью. Отличие заключается в том, что решение уравнения осуществляется для скорости диссипации (рассеивания, превращение в итоге в тепло) турбулентной энергии. Недостатком является плохая устойчивость решения вследствие сильной зависимости от начального приближения.

Остальные модели подробно описываются в специализированной литературе [2]. К ним можно отнести модель напряжений Рейнольдса, метод крупных вихрей, прямое численное моделирование.

Для возникновения турбулентности необходимо, чтобы силы вязкости были в несколько раз больше сил инерции. Критерием наступления турбулентности может служить число Рейнольдса [2]

$$\text{Re} = \frac{Ud}{\nu}, \quad (34)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость потока;  $d$  – линейный размер потока;  $U$  – скорость потока.

Условие возникновения турбулентности наступает в случае, если число Рейнольдса больше 2000.

Рассмотрим ряд уравнений, позволяющих связать основные характеристики турбулентного потока пламени.

Одной из характеристик является коэффициент диффузии турбулентного потока пламени [2]:

$$D_t = d^2 \frac{dU}{dy}, \quad (35)$$

другой характеристикой потока является сила вязкости

$$F = \rho d^2 \left( \frac{dU}{dy} \right)^2. \quad (36)$$

Для описания процессов массопереноса применяется следующее дифференциальное уравнение:

$$M = 4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}, \quad (37)$$

где  $M$  – масса;  $C$  – концентрация;  $D$  – коэффициент диффузии;  $r$  – радиус потока.

#### 1.4. ГЕТЕРОГЕННОЕ ГОРЕНИЕ

Под гетерогенным горением подразумевается горение твердых горючих материалов.

Все процессы образования продуктов реакции происходят на границе раздела твердой фазы топлива и газовой фазы окислительной среды. Эта грани-

ца является поверхностью твердого топлива, а соответственно для протекания реакции необходимы постоянный подвод окислителя к поверхности и удаление с этой поверхности продуктов сгорания. Эти процессы можно рассматривать при ламинарном течении, а также при турбулентном потоке окислительной среды. Математическое описание этих потоков были рассмотрены в предыдущих разделах.

Рассмотрим гетерогенное горение с позиции теплового баланса.

Уравнение теплопроводности аналогично уравнению диффузии и для потока тепла  $Q$ , которое переносится через сферическую поверхность и будет иметь вид

$$Q = 4\pi r^2 \lambda \frac{dT}{dr}, \quad (38)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

После интегрирования выражения (38) получим

$$\lambda \Delta T = \frac{Q(r_i - r_0)}{4\pi r_0 r_i}, \quad (39)$$

где  $\Delta T$  – разность температур между температурой  $i$ -й точки, находящейся на расстоянии  $r_i$  от центра сферы, и температурой поверхности сферы;  $r_0$  – радиус сферы.

Для диффузионного потока массовый расход определяется по следующему соотношению:

$$M = \frac{D}{T} \frac{d(CT)}{dr} 4\pi r^2. \quad (40)$$

При этом  $CT = \Delta P$  – парциальное давление.

В итоге можно выразить поток вещества через поток тепла [2]:

$$M = Q \frac{D}{\chi r T c_{cp}} \frac{C_0 T_0}{T_0 - T_i}. \quad (41)$$

Соотношение (41) позволяет определить температуру на поверхности горящего твердого топлива.



Скорость гетерогенной реакции можно определить по соотношению

$$a = \frac{KP_1}{P_0 - P_1}, \quad (42)$$

где  $K$  – константа скорости;  $P_1$  – концентрация кислорода у поверхности;  $P_0$  – начальная концентрация кислорода.

По соотношению (42) находится выражение, которое позволяет определить скорость потока кислорода в зону реакции:

$$U_{O_2} = \frac{aK}{a + K}. \quad (43)$$

В свою очередь для самого распространенного вида твердого топлива, которым является углерод, величину  $K$  можно вычислить по следующему соотношению:

$$K = 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-44\,000}{RT\sqrt{T}}\right). \quad (44)$$

А скорость реакции  $W$  определяем по формуле

$$W = aKP_{O_2}, \quad (45)$$

где  $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;  $a = 10^{-5} \frac{\sqrt{r}}{r_0}$ ;  $r$  – размер частицы.

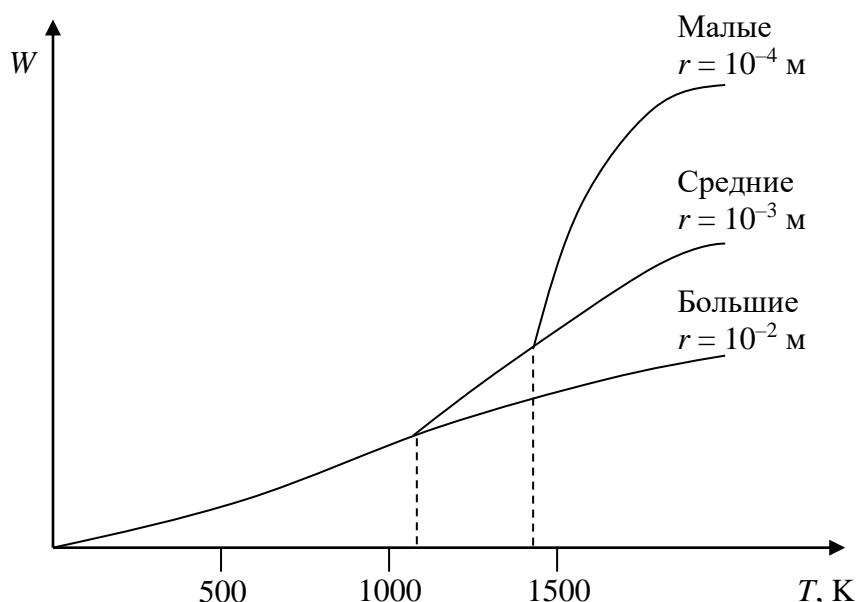
Размерность получаемой скорости  $\frac{\Gamma}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ .

Пример характера зависимости скорости реакции от температуры иллюстрирует рис. 7.

При температуре более 1400 К на скорость реакции существенную роль начинает оказывать размер частицы. Особенно это видно для частиц порядка одной десятой миллиметра.

Графики рис. 7 показывают одну сторону процесса, а именно скорость выделения тепла в зависимости от температуры. С другой стороны, присутствует скорость отвода тепла, которая будет влиять на конечную температуру в зоне реакции. Этот процесс можно описать следующим соотношением:

$$\Phi_- = \lambda K(T_1 - T_0). \quad (46)$$



**Рис. 7. Характер зависимости скорости реакции от температуры при различных размерах частиц**

Тогда как скорость выделения тепла определяется по формуле

$$\Phi_+ = QW. \quad (47)$$

В условиях, когда скорость диффузии оказывает ключевое воздействие на выделение тепла и равна скорости отвода тепла, температура поверхности будет стремиться к теоретической температуре горения.

## **1.5. ТЕОРИЯ ПОДОБИЯ В МОДЕЛИРОВАНИИ ГЕТЕРОГЕННОГО И ДИФФУЗИОННОГО ГОРЕНИЙ**

Точные аналитические методы расчета процессов горения для инженерных задач, как правило, не применяются. Это связано со сложностью учета всех параметров горючей и окислительной среды, а также необходимостью владения соответствующими компетенциями. Поэтому для решения задач, связанных с процессами горения, применяют теория подобия.

В этой теории используются безразмерные величины, которые называются критериями подобия. Основным параметром в этой теории является число Рейнольдса  $Re$ , характеризующее гидродинамические свойства потока:

$$f(Re) = \frac{d}{\delta}, \quad (48)$$

где  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $d$  – линейный размер тела;  $f(Re)$  – функция от числа Рейнольдса. На основании этого числа строятся основные крите-

рия подобия. Первый критерий, который мы разберем, будет критерий Нуссельта  $Nu$ . За определяющий параметр в нем выступает размер  $d$ . Тогда уравнение (48) приобретет вид

$$\delta = \frac{d}{Nu}. \quad (49)$$

При движении газа критерий Нуссельта будет расти пропорционально корню квадратному из скорости. Таким образом, при ламинарном характере движения число Нуссельта будет постоянным и стремиться к значению 3,66.

При описании турбулентного потока

$$Nu = 0,023 Re^{0,8}. \quad (50)$$

В термодинамике с помощью коэффициента Нуссельта устанавливается связь между такими параметрами, как коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda$  и линейный размер  $d$ :

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}. \quad (51)$$

Для массопереноса критерий Нуссельта применяется в выражении

$$Nu = \frac{\beta d}{D}, \quad (52)$$

где  $\beta$  – удельная скорость массопереноса;  $D$  – коэффициент диффузии.

Следующий критерий, который мы рассмотрим, будет критерий Прандтля. Этот критерий позволяет связать в законах теплопередачи кинематическую вязкость  $\nu$  и коэффициент температуропроводности  $\alpha$ :

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}. \quad (53)$$

## 1.6. ДИФФУЗИОННЫЕ ПЛАМЕНА

Диффузионные пламена могут возникать у различных горючих материалов. У топлив в газообразном состоянии такое пламя будет наблюдаться только в неперемешанном состоянии. Жидкие и твердые горючие материалы, окруженные окислительной средой при горении, образуют диффузионное пламя.

Схема зависимости концентрации компонентов пламени от положения в пространстве представлена на рис. 8.

Форма такого типа пламени описывается уравнением Дуфа:

$$\bar{h} = 1 - \bar{r} + \bar{r}^2 \ln(r^2),$$

$$\bar{h} = \frac{h}{H},$$

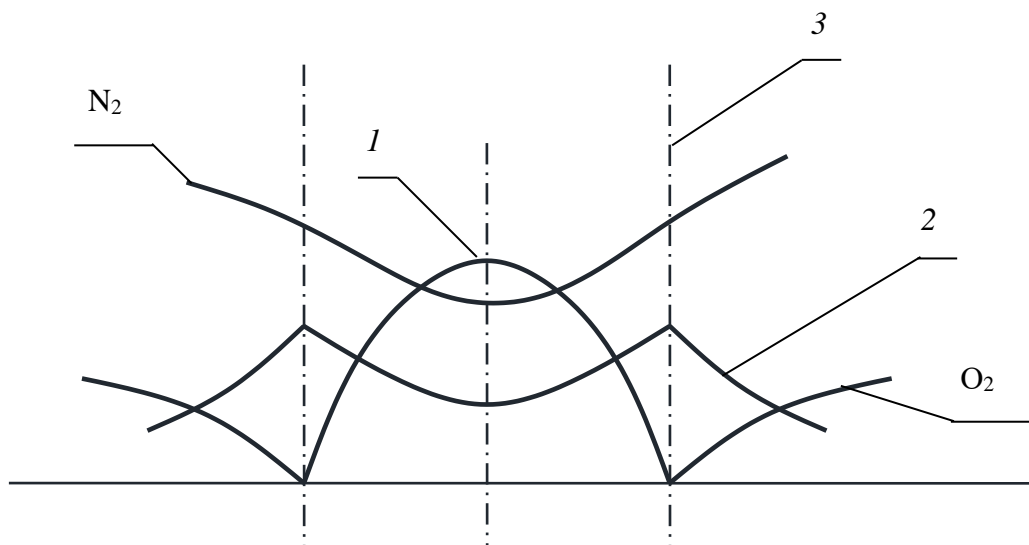
$$\bar{r} = \frac{r}{R}, \quad (54)$$

где  $H$  – максимальная высота пламени;  $R$  – максимальный радиус пламени;  $h$  – расстояние от поверхности пламени до его основания;  $r$  – расстояние от поверхности пламени до его оси.

Для определения максимальной высоты пламени применяется следующая формула [2]:

$$H = \frac{\rho \beta u R^2}{4DC_{O_2}}, \quad (55)$$

где  $u$  – линейная скорость горения материала;  $R$  – радиус горелки;  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода;  $\beta$  – стехиометрический коэффициент.



**Рис. 8. Схема распределения концентрации компонентов пламени для ламинарного диффузионного пламени**

## 1.7. ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАМЕН

Согласно закону сохранения энергии:  $E^* = E + h\nu$ , где  $E^*$  – энергия возбужденного состояния атома или молекулы;  $E$  – энергия стационарного состояния;  $h$  – постоянная планка;  $\nu$  – частота излучения кванта света. Излучение пламени может содержать линейчатый, полосчатый и сплошной спектр. Тип спектра зависит от используемого материала, а также от того, какой тип материала производит излучение. Например, линейчатый спектр излучают атомы, у которых электронный переход осуществляется из одного возбужденного состояния в другое, с меньшей энергией. Таких переходов у одного типа атомов может быть несколько, поэтому на спектре появляется соответствующее количество линий.

Полосчатые спектры пламен обусловлены переходами электронов в молекулах.

При сильных взаимодействиях молекул или атомов в веществах линии спектра расширяются и превращаются в сплошной спектр.

Комбинацию типов излучений пламен можно классифицировать по следующим типам:

1. Излучение пламени со сплошным спектром.
2. Излучение пламени с линейчатым и полосатым спектром.
3. Излучение пламени со смешанным спектром.

Излучение пламени со сплошным спектром имеют близкий к белому цвет. Большая доля энергии в таких пламенах преобразуется в излучение.

Остальные два типа пламен имеют цветовые оттенки в зависимости от используемых материалов.

Диапазон длин волн излучения пламени находится в пределах от 0,1 до 100 мкм. Излучение пламени изучают в приближении к излучению абсолютно черного тела. Такой тип тела является не только идеальным поглотителем, но и идеальным излучателем. Для перехода к реальным телам вводятся параметры излучательная способность  $\varepsilon_{\lambda T}^0$  и поглощательная способность  $\alpha_{\lambda T}^0$ . Для абсолютно черного тела эти параметры равны единице.

Согласно формуле Планка спектральная плотность энергии, которая излучается телом в окружающую среду, определяется по следующему соотношению:

$$u_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left( \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)}, \quad (56)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме;  $\lambda$  – длина волны узкого интервала частот излучения;  $h$  – постоянная планка;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура абсолютно черного тела.

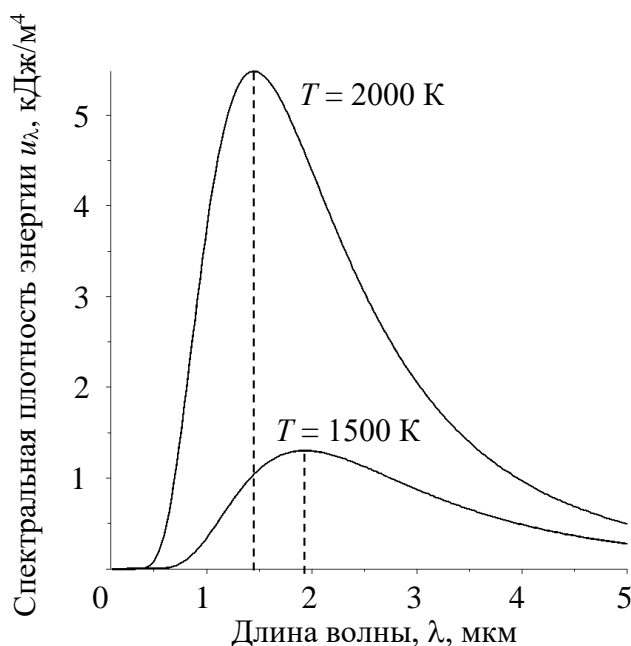
Графики этой зависимости представлены на рис. 9. Из этого рисунка видно значительное увеличение спектральной плотности энергии и сдвиг в сторону уменьшения длины волны с увеличением температуры абсолютно черного тела.

Более показательны эти зависимости иллюстрируются на 3D-графике, представленном на рис. 10.

Одним из следствий формулы Планка является закон Стефана–Больцмана, который устанавливает связь между полной энергетической светимостью и температурой абсолютно черного тела:

$$j = \sigma T^4, \quad (57)$$

где  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана ( $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>).



**Рис. 9. Зависимости спектральной плотности энергии от длины волны при температурах 1500 и 2000 К**

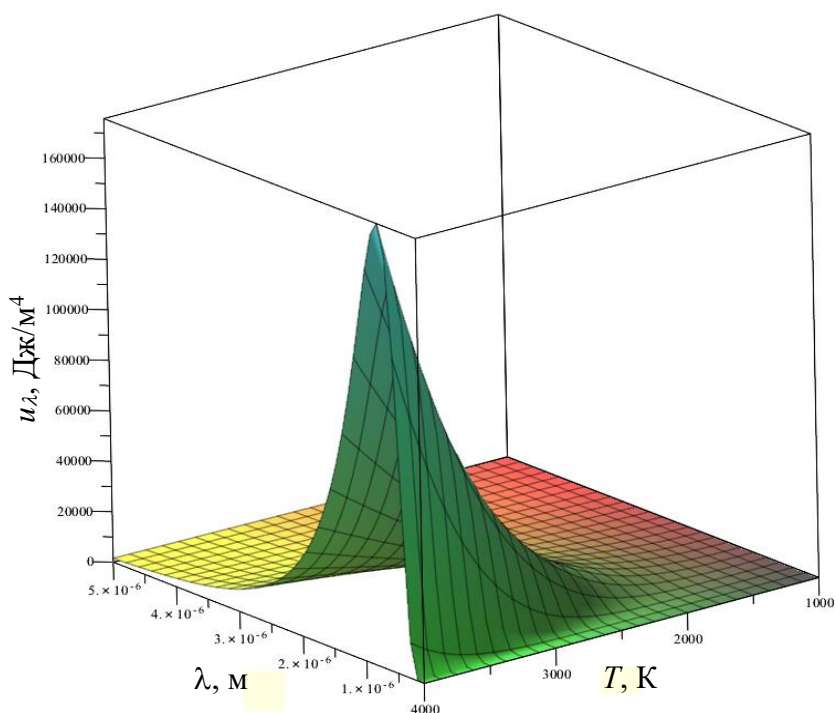


Рис. 10. Зависимость спектральной плотности энергии от длины волны и температуры

## 1.8. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАМЕНИ

Под температурой пламени будем понимать статистический параметр, который характеризует энергию частиц, составляющих систему и находящихся в равновесии.

Согласно термодинамике, излучение какой-либо системы, которая находится в равновесии, осуществляется непрерывно. Для пламени спектр излучения будет состоять из дискретных полос. Как правило, пламена излучают меньшее количество энергии, чем абсолютно черное тело, поэтому коэффициент излучательной способности  $\varepsilon_{\lambda T}^0$  будет меньше единицы, и соответственно нельзя считать данную систему в состоянии полного термодинамического равновесия. Тогда понятие температуры пламени с формальной точки зрения нельзя использовать для таких систем. Чтобы обосновать использование данного понятия для пламени используют локальное равновесие. Локализация подразумевает такую степень уменьшения размеров системы, при которой распределение энергии частиц близко к максвелловскому. В этом случае под понятием температуры пламени можно применять ее классическое определение. Таким

образом в любой точке пламени возможно определить температуру, которая будет зависеть от координаты и в большинстве случаев от времени ее фиксации.

В полном термодинамическом равновесии количество энергии постоянно и лишь распределено по различным видам: внутренняя энергия молекул, кинетическая энергия движения, энергия излучения, химическая энергия связи.

Нарушение термодинамического равновесия приводит к неустойчивости рассматриваемой системы. Причины нарушения равновесия могут быть по ряду причин:

1. Неполное сгорание в зоне реакции из-за динамических особенностей взаимодействия горючего и окислителя, вследствие турбулентности потока пламени и смешивание его с холодной окружающей средой, в небольших пламенах вследствие отсутствия уравнивания энергии излучения (происходит критическое охлаждение зоны реакции).

2. Высокая ионизация пламени. Это состояние обусловлено высоким содержанием радикалов  $H^{\bullet}$ ,  $O^{\bullet}$ ,  $\bullet OH$ , у которых время жизни достаточно большое и за это время они успевают покинуть зону реакции.

3. Недостаточно быстрая скорость возникновения возбужденных состояний атомов. Этот процесс зависит от частоты столкновений в возбужденном состоянии. При этом возбужденное состояние длится всего около  $10^{-8}$  с, а частота столкновений в нормальных условиях порядка  $7 \cdot 10^9$  в секунду. С повышением температуры в зоне реакции частота падает до  $2 \cdot 10^9$  в секунду. Таким образом, в период излучения частица может осуществить до 50 столкновений. Понижение давления также снижает количество столкновений, причем температура может быть на несколько сот градусов ниже равновесной.

4. Аномально высокая интенсивность излучения из зоны химической реакции. Такой процесс называется хемилюминесценцией и не подчиняется законам теплового излучения.

5. В некоторых пламенах наблюдается повышенное значение энергии электронного возбуждения, например при горении некоторых газообразных углеводородов.



Рассмотренные причины возникновения неравновесного состояния затрудняют осуществление распределения энергии по различным степеням свободы. На практике время жизни возбужденного состояния может быть от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  с. Зависимость связана с компонентным составом рассматриваемой системы.

Кроме продуктов сгорания, в системе образуются конденсированные частицы, температура которых отличается от температуры газов. Чем больше размер частицы, тем больше разница температур между конденсированной частицей и окружающим его газом.

Анализ причин отклонений от термодинамического равновесия позволяет сделать выводы:

1. Температуры, полученные экспериментальным, путем всегда будут меньше расчетных.
2. Экспериментальные измерения температуры необходимо проводить двумя независимыми методами, а затем сравнивать с расчетным значением.

Все известные методы измерения температуры дают эффективные значения температуры. Определение истинного значения температуры затруднено в связи со значительным отклонением равновесного состояния во фронте пламени.

Методы, основанные на измерении спектральной интенсивности, могут давать большую погрешность, если в пламени будет наблюдаться аномально высокое количество возбужденных газообразных частиц.

Методы зондовой пирометрии позволяют измерять среднемассовую температуру частиц пламени.

Радиационные методы измерения температуры позволяют измерить среднеоптическую температуру частиц, излучение которых попало из пламени через оптическую систему прибора. Так как основная доля излучения получена от слоев с максимальной температурой, то получаются усредненные значения температур, близкие к максимальным.

Для измерения локальных значений температур эксперимент проводят с небольшими толщинами пламени в специальных устройствах.

Точность радиационных методов исследования, как правило, меньше зондовых. Так, с помощью термопары можно измерить температуру пламени с погрешностью 1 °С, тогда как радиационный метод не позволяет измерить температуру точнее 5 °С. Для достижения высокого разрешения термопары возможно выполнить размером до 10 мкм. Это позволяет определить структуру пламени, кинетику горения, а также пространственное распределение локальных точек температуры. Для достижения разрешающей способности радиационных методов такого же порядка, как и зондовых, необходимо применять специальные методы обращения спектральных линий, при этом добавлять различные элементы для подкрашивания пламени.

Недостатком термопар является инерционность процесса измерения, поэтому такие методы нельзя применять при исследовании нестационарных процессов горения. В отличие от термопар у радиационных методов отсутствует инерционность измерения, поэтому они могут использоваться для исследования кратковременных и переменных процессов.

При изучении пламени часто необходимо локально измерять температуру по высоте, а также по его диаметру. В таких случаях подходят радиационные методы.

В радиационных методах еще надо учитывать процесс самообращения линий, который возникает в случае градиента температур по сечению пламени и поглощению спектральной линии холодной частью, испущенной из горячей области пламени, это занижает измеренную температуру.

Еще одним недостатком термопар является его ограниченность по максимальной температуре измерения. Самые термостойкие иридиевые термопары обладают максимальной температурой измерения в 2000 °С. Фактор окисления в пламени играет существенную роль для большинства термопар даже при температурах, намного меньших температур плавления. Это ведет к быстрому сгоранию термопар. В отличие от термопар у радиационных методов измерения верхнего предела температуры не ограничены.

На точность измерения температуры оказывают влияние конденсированные частицы, образующиеся в процессе горения в углеводородных топливах или

металлов. Эти частицы зашлаковывают в зонды, изолируя от пламени. В радиационных методах эти частицы могут создавать излучение как с заниженной, так и с завышенной температурой. Степень занижения или завышения температуры определить достаточно сложно из-за отсутствия информации по размеру и количеству конденсированных частиц. При температурах более 2000 °С разница может составлять более 100 °С.

Еще одним фактором влияния на измеряемую температуру в зондовых методах является воздействие самого зонда. Чем больше зонд, тем выше это влияние. Воздействие зонда может быть термическое, аэродинамическое и химическое.

Аэродинамическое воздействие на пламя осуществляется за счет преобразования кинетической энергии потока пламени в теплоту. Согласно уравнению Бернули температура, которая будет формироваться за счет торможения о зонд, определяется по соотношению [2]

$$T_{\text{торм}} = T_{\text{ст}} + \frac{V^2}{AC_p g}, \quad (58)$$

где  $A$  – механический эквивалент теплоты;  $g$  – ускорение свободного падения;  $T_{\text{ст}}$  – температура термопары в стационарном состоянии;  $C_p$  – теплоемкость газового потока;  $V$  – скорость газа.

Например, при скорости до 70 м/с отличие  $T_{\text{торм}}$  от  $T_{\text{ст}}$  не будет превышать 1,2 °С, при скорости 200 м/с эта разница будет составлять уже 20 °С.

Пространственная погрешность измерения температуры возникает вследствие колебаний термопары в потоке пламени. Потеря тепла в термопарах идет за счет теплопроводности вдоль электродов.

При определении температуры газа термометрами показания занижаются из-за излучения самого термометра, нагретого путем конвекции.

Потери тепла излучением возможно определить соотношением

$$T_{\text{гор}} - T_3 = \frac{\varepsilon \sigma d (T_3^4 - T_{\text{ст}}^4)}{2\lambda}, \quad (59)$$

где  $T_{ст}$  – температура стенок;  $d$  – диаметр сферического зонда;  $T_3$  – установившаяся температура зонда;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $\sigma$  – постоянная Стефана – Больцмана;  $\varepsilon$  – степень черноты зонда.

Для более точного определения температуры можно применить другую формулу:

$$T_{гор} - T_3 = \frac{1,25\varepsilon\eta^4\sqrt{d^3}(T_3^4 - T_{ст}^4)}{\lambda\rho V}, \quad (60)$$

где  $\eta$  – вязкость газа;  $\rho$  – плотность газа;  $V$  – скорость потока газа.

Калибровку термопары можно провести на потоке газа с известными параметрами: температурой и скоростью движения потока.

Наиболее существенные ошибки в определении температуры дают потери тепла излучением поверхности зонда и за счет его теплопроводности. Компенсировать такие потери можно путем электрического нагрева термопары. Основной проблемой здесь будет определение степени нагрева для точной компенсации.

В качестве возмущения зонда химическими взаимодействиями можно представить реакции каталитического типа на поверхности термопары. Такие реакции приводят, как правило, к завышению температуры, а также появлению гистерезиса измеряемого параметра. Для уменьшения этого влияния на поверхность металла наносят тонкий слой неметалла, например кремнийсодержащие материалы.

Далее приведем максимальные температуры горения некоторых материалов. Эти температуры были рассчитаны в работе [4] для термодинамически равновесного состояния в нормальных условиях с полным сгоранием рассматриваемого материала, табл. 2.

Самая высокая температура наблюдается при горении циркония в среде кислорода, которая может достигать 4660 °С.

Для олефинов, ацетиленовых, ароматических углеводородных топлив при повышении атомов углерода в молекуле температура пламени уменьшается, у парафинов – возрастает.

Для сравнения приведем значение измеренной температуры пламени различных углеводородных топлив и рассчитанной температуры (табл. 3).

Горение топлива в среде чистого кислорода повышает температуру горения. В таблице 4 приведены температура пламени в среде чистого кислорода для некоторых видов топлива.

## 2. Максимальная термодинамическая температура горения различных веществ

Горючее	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	
		равновесная (с учетом диссоциации)	без учета диссоциации
Алюминий	Al	3635	–
Ацетилен	$\text{C}_2\text{H}_2$	3086	–
Бериллий	Be	3937	–
Бор	B	3513	–
Водород	$\text{H}_2$	2810	–
Литий	Li	2537	–
Магний	Mg	2956	–
Метан	$\text{CH}_4$	2737	5047
Оксид углерода	CO	2700	–
Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	2809	5740
Пропан ( $\alpha = 0,96$ )	$\text{C}_3\text{H}_8$	2776	5205

## 3. Теоретические и экспериментальные температуры горения углеводородных пламен

Горючее	Содержание горючего в смеси, % (об.)	$t_{\text{изм}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{расч}}, ^\circ\text{C}$
Амилацетат	–	1422	–
Ацетилен	9	2325	–
Бутан	3,2	1895	–
Бутилен	3,4	1930	–
Изобутан	3,2	1900	–
Метан	10	1875	1910
$\text{H}_2$	31,6	2045	2047
Питсбургский природный газ	9	1930	1950
Пропан	4,14	1925	1925
Пропилен	4	1935	–
CO	37	–	2000
Этан	5,8	1895	–
Этан	Стехиометр	1900	1925
Этилен	7	1975	2065
Этилен	Стехиометр	1945	2045

#### 4. Температура горения топлив в среде чистого кислорода

Горючее	Содержание горючего в смеси, % (об.)	$t_{изм}, ^\circ C$
Ацетилен	18,0 (смесь с избытком кислорода)	2927
Ацетилен	33 (смесь с избытком горючего)	3007
Ацетилен	44	3137
Ацетилен	50	2927
Ацетилен	65	2730
Водород	67	2483
Водород	73	2527
Водород	78	2660
Водород	82	2427
Городской газ, 578 кДж	45	2930
Природный газ, 1080 кДж	57	2810
Смешанный природный и коксовый газ, 854 кДж	50	2800

Горение жидких и твердых топлив отличается от горения газообразного топлива по своим характеристикам. Температура по геометрии пламени изменяется от устья пламени до боковых поверхностей. Существуют пламена, в которых максимальная температура наблюдается в устье пламени. Если в устье пламени образуются конденсированные частицы, то максимальная температура пламени будет наблюдаться на боковых поверхностях. В таблице 5 приведена температура горения жидких и твердых топлив в различных частях пламени, а также расчетное значение этой температуры.

Из таблицы 5 видно, что расчетная температура намного выше температуры, измеренной радиационными или зондовыми методами. Разница может достигать значений более 700 °С. Еще меньшие значения температуры показывают зондовые методы измерения. Это может быть связано с занижением реальной температуры пламени теплоотводом через провода термопары.

## 5. Температура диффузионного горения твердых и жидких топлив

Горючее	$t_{\text{рас}}, ^\circ\text{C},$ $\alpha = 1$	$t_{\text{изм max}}, ^\circ\text{C}$		
		измерение радиационными методами	измерение термопарой в устье пламени	измерение термопарой по боковой поверхности
Антрацен	2045	1320	–	1120
Ацетон	–	–	1520	1420
Бензин Б-70	–	1515	1420	–
Бензол	2030	1410	–	–
Гексазадекалин $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_6$	–	1800	1740	1580
Гексаметилентетрамин	2030	1750	1670	1520
Магний	2720	2230	–	–
Нафталин	2030	1330	1150	1150
<i>n</i> -Гептан	1960	1660	1600	1460
<i>n</i> -Нонан	–	1650	1570	–
<i>n</i> -Октан	–	1660	1580	1420
<i>n</i> -Пентадекан	1980	1630	1545	–
Парафин $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	1980	1620	1490	–
Толуол	–	1420	–	1200
Ферроцен	1895	–	–	1215
Этанол	–	–	1550	1455

### 1.9. ПИРОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАМЕНАХ

Диффузионное горение жидких и твердых топлив сопровождается пиролизом (термическим разложением) исходного продукта горения. Между зоной реакции и исходным продуктом располагается подготовительная зона, где и происходит разложение органических соединений.

Горение гомогенных смесей в меньшей степени сопровождается пиролизом из-за малого времени пребывания продуктов горения в подготовительной зоне, а разложение ограничивается окислительными процессами в реакционной зоне. Ширина самой зоны реакции имеет значение порядка 30 мкм. Увеличение скорости горения уменьшает пропорционально ширину зоны реакции. Такие размеры реакционной зоны доказывают, что процессы окисления происходят с высокой скоростью и длятся десятые доли микросекунд.

С другой стороны, скорости реакции разложения имеют большие значения, а соответственно и зона пиролиза будет иметь толщины меньше, чем толщина зоны реакции. Экспериментально было определено время глубокого разложения этана в интервале температур 1100...1400 °С, которое составило порядка 0,001 с. А если учесть, что в пламени этана максимальная термодинамическая температура горения может достигать 1925 °С, то время реакции может уменьшиться на несколько порядков. Например, в ракетном двигателе при скорости потока 75 м/с максимальная температура достигается на расстоянии 18 см от форсунки [2]. Соответственно, время, которое необходимо исходному продукту добраться до зоны реакции, составляет 0,0024 с. Этого времени хватает, чтобы пиролиз прошел еще до достижения зоны реакции.

В гомогенных смесях пиролиз происходит за более короткое время, но характер этого процесса похож на процессы в диффузионных пламенах. Так, в гомогенных смесях на расстоянии около 1 мм до фронта пламени происходит полное разложение углеводородов.

## **1.10. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

### **1.10.1. Термодинамика разложения**

Разложение углеводородов начинается с обрыва связей с меньшей энергией связи. Для определения траектории разложения в табл. 6 приведены энергии связи в некоторых молекулах углеводородов.

В метане энергия связи между углеродом и водородом имеет значение 431,2 кДж/моль. С удлинением цепочки углеводорода энергия связи снижается, но при достижении количества углерода в цепочке углеводорода более пяти атомов значение энергии связи стабилизируется в области 391,9 кДж/моль и не меняется.

Энергии связи между вторичным атомом углерода в газах пропана и бутана меньше, чем для первичного, на 4,18 кДж/моль. Для третичного меньше вторичного на 16,75 кДж/моль. Порядок уменьшения энергии связи показан на схеме рис. 11.



## 6. Энергия связей ряда углеводородов

Молекула	$D$ , кДж/моль	Молекула	$D$ , кДж/моль
$\text{CH}_3\text{-H}$	431,2	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7$	318,2
$\text{C}_2\text{H}_6\text{-H}$	410,3	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7$	320,3
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-H}$	397,7	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-CH}_3$	334,9
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{-H}$	393,6	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}_3\text{H}_7$	314,0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	393,6	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7$	316,5
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{-H}$	389,4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7$	314,0
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	360,0	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	295,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_3$	337,0	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}n\text{-C}_4\text{H}_9$	309,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$	332,8		

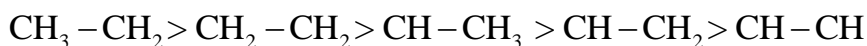


Рис. 11. Схема порядка уменьшения связи между атомами углерода

Рассмотрим энергии связи в молекулах диенов и олефинов, табл. 7.

Связь углерода с водородом при двойной связи в диенах и олефинах сложнее разорвать, чем у парафиновых углеводородах. Сильное влияние здесь оказывает смещение электронной плотности к ненасыщенному атому углерода, что увеличивает энергию связи.

Энергия связи между соседними атомами углерода в молекулах ароматических углеводородов является самой слабой и сопряжена с бензольным кольцом. В таблице 8 представлены значения энергий связи для ряда ароматических углеводородов.

## 7. Энергия одинарных связей в молекулах диенов и олефинов

Молекула	$D$ , кДж/моль	Молекула	$D$ , кДж/моль
$\text{CH}_2 = \text{CH-H}$	435,4	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{-CH}_3$	259,6
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{-H}$	322,4	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{-CH=CH}_2$	309,8
$\text{CH=C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-H}$	322,4	$\text{CH}_3 = \text{CH-CH=CH}_2$	435,4
$\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_2\text{-H}$	334,9	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$	175,8
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	502,4	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_3$	268,0
$\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_3$	393,6	$\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_2\text{-CH}_3$	276,3

## 8. Энергия связи ароматических углеводородов

Молекула	$D$ , кДж/моль	Молекула	$D$ , кДж/моль
$C_6H_5-H$	427	$C_6H_5CH_2-CH_3$	264
$C_6H_5-CH_3$	381	$C_6H_5CH_2-n-C_3H_7$	272
$C_6H_5-C_2H_5$	368	$C_6H_5CH_2-CH_2CH=CH_2$	167
$C_6H_5-n-C_3H_7$	360	$C_6H_5CH_2-CH=CH_2$	301
$C_6H_5-C_6H_5$	414	$C_6H_5CH_2CH_2-H$	394
$C_6H_5CH_2-H$	327...348	$C_6H_5CH_2CH_2-CH_3$	322

Энергия разрыва связи углерода с водородом в бензольном кольце выше такой же связи молекул парафиновых углеводородов. Чтобы разорвать связь между атомами углерода, на практике применяют электрическую дугу. Этот процесс называется крекингом. Продуктами крекинга могут быть либо ацетилен, либо углерод. Основным признаком разрыва бензольного кольца является наличие метана в продуктах реакции.

Термическое разложение в основном характеризуется реакциями распада, но незначительные сопутствующие реакции могут включать реакции синтеза и объединения. Спрогнозировать пути прохождения реакции помогает знание энергии Гиббса  $\Delta G$ . Она характеризует полную химическую энергию системы. Формулы для определения этой энергии для образования некоторых углеводородов представлены в табл. 9.

## 9. Формулы для расчета энергии Гиббса

Соединение	Формула расчета энергии Гиббса
Ацетилен	$250\,745 - 12,7T$
Бензол	$80\,840 + 43,0T$
Бутадиен	$104\,575 + 42,5T$
Метан	$-10\,090,9 + 26,0T$
Нафталин	$134\,420 + 66,0T$
<i>n</i> -Олефины	$88\,830 - 6440n - 33,8T + 25,6nT$
<i>n</i> -Парафины	$-52\,922 - 6440n + 25,6nT$
Циклогексан	$-171\,575 + 139,6T$
Этан	$-117\,030 + 51,0T$
Этилен	$42\,770 - 19,0T$

Процессы термического разложения зависят от температуры и от динамических характеристик нагрева: скорости нагрева и продолжительности. Степень разложения можно регулировать температурой и временем нагрева, чем меньше температура, тем больше времени необходимо осуществлять нагрев, и наоборот, чем больше температура, тем меньшее время требуется на нагрев. Недостатком долгого нагрева является повышенное образование побочных продуктов реакции.

В меньшей степени давление влияет на реакции разрыва связей. На реакции синтеза степень влияния давления значительно выше. Каталитическими свойствами могут обладать поверхности реакционной зоны, которые при соответствующих материалах ускоряют реакции.

Наиболее стабильными являются низкомолекулярные углеводороды. Увеличение молекулярной массы снижает термическую стойкость углеводородов. Например, парафины с небольшим количеством атомов углерода в одной молекуле начинают разлагаться только температуре порядка 500 °С.

### **1.11. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ**

В результате разложения в зоне реакции образуются элементарные частицы, соответствующие элементному составу исходного продукта реакции. Далее эти частицы испытывают различные превращения от реакций окисления до реакций синтеза. Для углеводородных топлив основной частицей, участвующей в дальнейшей реакции синтеза, является атом углерода. Конденсирование углеродных частиц в продуктах реакции приводит к появлению дыма, сажи, смолы, кокса.

Механизмы ядрообразования и укрупнения частиц углерода изучались различными коллективами. Исследователи изучали пиролиз с точки зрения дальнейшего образования углеродных конденсированных частиц. По спектроскопическим исследованиям было обнаружено, что при горении органических соединений в зоне реакции наблюдаются радикалы  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C$ . Наличие таких ра-

дикалов говорит о полной дегидрогенизации углеводородов. Далее происходит укрупнение частиц атомов углерода.

Анализ спектроскопических исследований пламен углеводородных топлив и значения энергии разрыва связей между двумя атомами углерода показывают, что образование радикалов  $C_2$  происходит из атомарного углерода. В спектроскопии углеводородных пламен необходимо учитывать, что триоксид серы повышает интенсивность образования углерода, при этом спектральные полосы радикала  $C_2$  не изменяют свою яркость. Действие хлора в пламени повышает интенсивность полос радикала  $C_2$  без увеличения скорости образования углеродных частиц.

Горение полициклических ароматических углеводородов также сопровождается образованием углерода. Однако механизм этого образования совсем иной вследствие наличия бензольного кольца, которое играет роль зародыша графитового кристаллита. Спектроскопия пламени показывает, что механизм перестройки кольцевой структуры ароматических соединений не является основным путем образования углерода в пламени.

Избыток горючего предотвращает связывание углеродных радикалов кислородом. В итоге происходит полимеризация в углеводородных пламенах в виде твердого углерода. Углеродная цепочка растет, образуя более сложный радикал.

Второй механизм образования дыма в пламенах ароматических углеводородах может проходить путем графитизации из крупных неустойчивых молекул. Ряд исследователей ставят под сомнение этот механизм образования дыма в связи с величиной энергетического барьера соответствующего образования.

Механизм образования углерода из молекул монооксида углерода осуществляется по реакции



Образование газообразного углерода по этой реакции маловероятно, поэтому на твердой частице происходят поверхностные реакции, приводящие к росту размера углеродной частицы.

В диффузионных пламенах метанола и метана образование углерода подробно описали исследователи А. С. Гордон, С. Р. Смит и И. Р. Макнесби. Они предложили механизм образования углерода, в котором для образования углерода необходимо наличие ненасыщенных углеводородов. В качестве примера они приводят ситуацию, при которой в метаноловом пламени сажа не образуется.

Образование углерода осуществляется путем присоединения свободного радикала к ненасыщенному углеводороду, в результате формируется полимер, способный дегидрироваться. Наличие ацетилена приводит к образованию более крупного и более устойчивого радикала. Присоединение дополнительно двух молекул ацетилена может привести к образованию бензола.

Механизм формирования углерода изменяется с увеличением температуры скорости прогрева. Например, при температуре до 1100 °С с невысокой скоростью прогрева образование углерода происходит посредством ароматических и полициклических углеводородов. Со значительным увеличением температуры образование углерода осуществляется посредством ацетилена.

В бензольном пламени углерод образуется в начале зоны окисления, а углерод образуется быстрее. Область образования углерода, как и в ацетиленовых пламенах, происходит в узкой зоне пламени, перекрываясь с зоной окисления.

## **1.12. ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ**

Процесс горения подразумевает под собой химические реакции, идущие с интенсивным выделением тепла и с образованием оксидов, хлоридов, фторидов, а также соединений с бором, углеродом, азотом, кремнием, серой и фосфором.

Теплотворная способность топлива характеризует теплоту, получаемую при сгорании заданной массы вещества. В ней учитываются потери тепла на диссоциацию и незавершенность реакций горения.

Определение теплотворной способности различных видов топлива осуществляется по теплоте образования продуктов сгорания топливных элементов.

При известной теплотворной способности компонентов смеси можно найти общую теплотворную способность для всей смеси.

С помощью теплотворной способности можно определить максимально возможное тепловыделение исследуемой окислительно-восстановительной реакции, а также оценить полноту протекания реальных процессов горения.

В теории горения применяют понятия высшей  $H_v$  теплотворной способности и низшей  $H_n$  теплотворной способности. Высшая теплотворная способность состоит из тепловыделения в результате химической реакции окисления и теплоты фазовых превращений продуктов сгорания, происходящих от температуры горения до температуры в нормальных условиях. В низшей теплотворной способности тепловыделение за счет фазовых превращений не учитывается и состоит только из тепла, которое выделилось в результате химической реакции при температуре горения. Теоретическую высшую теплотворную способность определяют расчетными методами. Она будет содержать энергию, выделяемую при конденсации паров воды. На практике  $H_v$  получают в калориметрической бомбе. У низшей теплотворной способности теплота фазового перехода пара в воду не учитывается и рассчитывается по формуле

$$H_n = H_v - 50,45 \cdot \%H, \quad (61)$$

где  $\%H$  – стехиометрический состав водорода в топливе, %.

Индексы «высшая» и «низшая» теплотворная способность не применяются в случае, если указывается физическое состояние продуктов сгорания.

На практике топливо горит обычно при постоянном давлении, а в калориметрической бомбе – при постоянном давлении, поэтому необходимо делать поправку на условия горения. Эта поправка может иметь значение от 2,1 до 210 кДж/кг. Величина поправки зависит от типа топлива и его агрегатного состояния.

Теплотворная способность в ряду парафинов снижается при увеличении отношения атомов углерода к атомам водорода. В углеводородах на основе бензола при увеличении молекулярной массы теплотворная способность возрастает.

Из элементов только водород, бор, бериллий, литий, их соединения имеют теплотворную способность больше углеводородных топлив. В таблице 10 приведены значения высшей теплотворной способности для некоторых видов горючих веществ [2].

### 10. Высшая теплотворная способность горючих материалов

Вещество	Высшая теплотворная способность	
	кДж/моль	кДж/г
Водород	286,02	142,98
Гидрид бериллия	–	75,36
Диборан	–	74,53
Пентаборан	–	69,92
Бериллий	–	66,49
Бор	–	58,62
Метаадиборан	–	58,2
Этилдиборан	–	56,94
Метан	890,93	55,73
Этан	1560,88	51,92
Пропан	2220,3	50,37
Этилен	1401,93	50,24
Ацетилен	1300,5	49,82
<i>n</i> -Бутан	2880,26	49,61
<i>изо</i> -Бутан	2873,44	49,48
<i>n</i> -Пентан	3511,5	48,73
<i>n</i> -Гексан	4165,82	48,4
<i>n</i> -Гептан	4820,39	48,19
<i>n</i> -Октан	5474,41	47,97
<i>n</i> -Декан	6783,16	47,72
<i>n</i> -Додекан	8091,95	47,56
<i>n</i> -Гексадекан	10 708,08	47,31
Циклопентан	3293,08	47
Циклогексан	3922,52	46,68
Этилбензол	4576,3	43,16
Литий	–	43,12
Толуол	3912,56	42,53
Бензол	3269,8	41,87
Графит	393,68	32,68
Кремний	–	32,24

Вещество	Высшая теплотворная способность	
	кДж/моль	кДж/г
Алюминий	–	30,98
Этанол	1367,66	29,73
Магний	–	24,7
Фосфор	–	24,28
Метанол	727	22,69
Титан	–	19,68
Кальций	–	15,91
Цирконий	–	12,14
Оксид углерода	283,137	10,05

Для жидких углеводородов, метанола и этанола теплотворная способность приведена для жидкого исходного состояния.

Как следует из приведенных данных, для получения максимальных теплот сгорания наиболее предпочтительны вещества, содержащие водород, литий и бериллий.

### 1.13. ПОЛНОТА СГОРАНИЯ ТОПЛИВ

Эффективность работы различных энергетических устройств, работающих на основе сжигания горючих веществ, во многом зависит от полноты сгорания топлива. Например, снижение полноты сгорания топлива на 10...15% для таких устройств снижает эффективность на те же 10...15%. В сложных устройствах (например, реактивных двигателях) эффективность может уменьшаться с большей интенсивностью. Потери могут быть вследствие непроизводительных потерь, а также из-за реакций образования оксидов азота, являющихся по сути эндотермическими.

Таким образом, полнота сгорания является одной из важнейших характеристик энергетических устройств. Например, в газотурбинных установках в номинальном режиме работы полнота сгорания не меньше 0,999. При использовании газа в качестве топлива полнота сгорания топлива приближается к единице.



Чтобы охарактеризовать тепловую эффективность через полноту сгорания топлива, применяют следующее соотношение:

$$\eta = \frac{Q_{get}}{Q_n}, \quad (62)$$

где  $Q_{get}$  – количество тепла, выделившееся при сгорании топлива;  $Q_n$  – низшая теплота сгорания топлива.

Причинами потерь тепла при сгорании топлива являются:

1. Неполное сгорание топлива.
2. Эндотермические реакции, связанные с образованием оксидов азота.

Неполное сгорание топлива происходит вследствие механического или химического характера.

Механический характер обуславливается наличием углеводородов в продуктах сгорания, которые остаются из-за прохождения топливной смеси через области с недостаточно высокой для прохождения реакции температурой. В энергетических устройствах эти области формируются на пристенных областях камер сгорания в режимах с обедненной топливно-воздушной смесью.

Химический характер обуславливается наличием в продуктах сгорания монооксида углерода, возникающего вследствие незавершенности химических реакций горения и диссоциации  $\text{CO}_2$  за фронтом пламени. Незавершенность процессов горения происходит в случае недостаточности скорости протекания реакций горения. Диссоциация диоксида углерода происходит в зонах с температурой более  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ . Если дальше продукты сгорания будут относительно медленно остывать до температуры  $1900\text{ }^\circ\text{C}$ , то монооксид углерода образовываться не будет, и потерь тепла не будет. В случае резкого охлаждения монооксид углерода остается в продуктах сгорания, приводя к химическому недожогу.

Эндотермические реакции в пламени характеризуются образованием оксидов азота при температурах выше  $2100\text{ }^\circ\text{C}$ , а также во фронте пламени.

Существенную роль в полноте сжигания топлива играет давление окислительной среды, которая поступает в камеру сгорания энергетической уста-

новки. Полное сгорание газовой смеси возможно при давлениях более 150 кПа. Снижение давления ниже указанной величины соответственно увеличивает долю несгоревшего топлива. Такая зависимость объясняется зависимостью скорости химической реакции от давления. С увеличением давления скорость реакции увеличивается, что ведет к уменьшению времени протекания реакции. С повышением давления улучшается равномерность распределения газовой смеси в камере сгорания. А также снижается предел скорости образования турбулентности потока пламени. Например, при снижении давления воздуха до 80 кПа полнота сгорания снижается до 70%, при этом сужается диапазон устойчивого горения.

Конструкция камеры сгорания влияет на полноту сгорания топлива. При этом существует функциональная зависимость полноты сгорания топлива от коэффициента избытка воздуха. Эта зависимость имеет нелинейный вид с экстремумом в оптимальном значении коэффициента избытка воздуха. С увеличением воздуха в горючей смеси выше оптимального значения уменьшается скорость химических реакций за счет охлаждения этим воздухом. При критических значениях концентрации воздуха может происходить срыв пламени.

Избыток топлива всегда приводит к снижению полноты сгорания топлива.

Еще одним фактором, снижающим полноту сгорания жидкого топлива, является температура воздуха. С понижением температуры воздуха на входе в камеру сгорания углеводородное топливо не успевает испариться и попадет в камеру смешения, где отсутствуют условия для полного сгорания топлива. Например, при температуре воздуха 0 °С полнота сгорания топлива снижается до 0,7. Оптимальное значение температуры не должно снижаться ниже 80 °С. Для газообразных топлив температура воздуха не оказывает влияние на полноту сжигания топлива.

Скорость воздуха на входе в камеру сгорания увеличивает полноту сгорания топлива за счет повышения турбулентности потока. Это повышает

степень смешения воздуха и горючего. Однако существует критическая скорость, которая может приводить к срыву пламени.

Для исследования полноты сгорания топлива в калориметрах определяют количество тепла, которое выделяется при сгорании топлива и конденсируется из продуктов реакции.

На полноту сгорания топлива оказывает влияние концентрация окислителя. Если в воздушной среде уменьшается концентрация окислителя, то будет уменьшаться и скорость реакции, в результате и топливо не будет успевать сгорать.

Из металлических порошкообразных топлив наибольшей полнотой сгорания обладает магний и цирконий. По сравнению с металлами элементо-органические соединения обладают большей полнотой сгорания. Дисперсность порошков металла также влияет на полноту сгорания топлива. Чем тоньше порошок, тем полнее сгорает топливо.

Для определения полноты сгорания топлива применяют метод анализа проб продуктов реакции, газодинамический метод, оптические методы и др. Выбор метода зависит от типа энергетического устройства.

Подводя итоги данного раздела, сделаем выводы, что на полноту сгорания топлива влияют следующие параметры:

1. Степень диспергирования и диффузии.
2. Режим теплоотвода в окружающую среду.
3. Давление в камере сгорания.
4. Коэффициент избытка окислительной среды.
5. Соотношение инертных и реакционных газов в окислительной среде.
6. Время пребывания горючей смеси в высокотемпературной области пламени.
7. Наличие в продуктах сгорания дымовых частиц.
8. Образование на частицах топлива защитной пленки.
9. Образование в процессе горения трудно сгораемых частиц.
10. Образование побочных продуктов.

## 1.14. СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ГОРЮЧИХ МАТЕРИАЛОВ

В теории горения для оценки скорости горения применяют линейную (нормальную) скорость горения  $u$  с размерностью м/с и массовую скорость горения  $u^*$  размерностью кг/(м<sup>2</sup>·с). Под линейной скоростью горения понимают скорость фронта пламени по нормали в направлении горючей газовой смеси. Для каждой горючей смеси скорость горения имеет свое значение и зависит от физических и химических параметров топлива, а также характеристик окислительной среды.

### 11. Скорость горения горючих веществ

Горючее	Мольная доля горючего в воздушной смеси, $\alpha = 1$	$u_{\max}$ , м/с	$u_{\max}^*$ , кг/(м <sup>2</sup> ·с)		$u_{\alpha=1}^*$ , кг/(м <sup>2</sup> ·с)	
			смесь с воздухом	смесь с кислородом	смесь с воздухом	смесь с кислородом
Ацетилен	0,0772	1,63	1,86		1,65...1,73	11,6
Ацетон	0,0497	0,49				
Бензол	0,0271	0,47	0,61	4,6	0,6	4,6
Бутан	0,0312	0,44			0,54	
Бутен-1	0,0337	0,50				
Бутин-1	0,0366	0,67				
Водород	0,2950	3,06	1,98	3,85	1,48	
Гетралин C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	0,0158	0,38				
Метан	0,0947	0,39	0,35...0,52	3,7...5,1	0,38...0,45	4,15
Метанол	0,1224	0,55				
<i>n</i> -Гексан	0,0216	0,45				
<i>n</i> -Гептан	0,0187	0,45				
<i>n</i> -Пентан	0,0255	0,44				
Оксид пропилена	0,0497	0,81				
Оксид углерода	0,2950	0,45	0,51...0,62	1,25...1,35	0,37	1,35
Оксид этилена	0,0772	1,05	1,13		1,12	
Пропан	0,0402	0,45	0,57		0,41	
Пропилен	0,0444	0,50				
Толуол	0,0277	0,40				
Циклогексан	0,0227	0,45				
Циклопропан	0,0444	0,55				
Этан	0,0564	0,46				
Этилен	0,0652	0,79	0,88		0,72...0,89	7,61...6,45

Анализ табл. 11 позволяет установить связь скорости горения со степенью неопределенности молекулы. Чем выше степень неопределенности, тем выше скорость горения. Линейная скорость горения в среде кислорода в несколько раз больше, чем в воздушной среде. Для различных горючих веществ это отношение находится в интервале от 2 до 14.

Процесс горения топлива состоит из двух этапов. На первом этапе осуществляется диффузия окислителя к горючему. На этом этапе скорость определяется коэффициентом диффузии и температурой. На втором этапе идет химическое взаимодействие. В этой области скорость определяется типом горючего, а также температурой в зоне реакции. Такой структурой горения обладают горючие, которые горят в окружении окислительной среды в ламинарном режиме, или в случае газообразного горючего окислительная среда подается отдельно от горючего.

Определяющим в процессе горения может быть как диффузионная составляющая, так и кинетическая, зависящая от скорости протекания химической реакции. В ламинарном режиме скорость горения чаще всего определяется диффузией окислительной среды к горючему материалу. В турбулентном режиме ведущую роль начинает играть кинетика химической реакции.

Давление в зоне реакции значительно влияет на скорость горения. Повышение давления сближает молекулы реагирующих веществ, тем самым увеличивая скорость протекания реакции.

Интенсификации процесса горения способствует закрутка потока в горелке. Этот процесс меняет газодинамическую структуру течения пламени, увеличивая давление. Закрутка применяется для повышения стабильности работы камеры сгорания. При этом увеличивается полнота сгорания, подавляются пульсации и снижается шум от потока пламени.

### **1.15. СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ЕЕ КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ**

В результате химической реакции количество атомов в замкнутой системе не меняется, но происходит изменение энергетического потенциала молекул. В случае экзотермической реакции, которая происходит в процессе горе-

ния, энергетический потенциал молекул продуктов сгорания уменьшается с выделением части энергии в окружающую среду.

Рассмотрим химическую реакцию в виде стехиометрического соотношения, в котором левая часть описывает исходную смесь реакции, а правая – стехиометрический состав продуктов сгорания:

$$\sum_{i=1}^{i_0} \nu_i A_i = \sum_{j=1}^{j_0} \nu'_j A'_j, \quad (63)$$

где  $A_i$  – химические символы исходного вещества  $i$ ;  $A_j$  – химические символы продукта реакции  $j$ ;  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент исходного вещества;  $\nu_j$  – стехиометрический коэффициент продукта реакции.

Соблюдение стехиометрического состава исходной смеси в соответствии химической реакцией взаимодействия позволяет практически полностью преобразовать в продукты реакции. В случае нарушения стехиометрического состава продукт, который находится в избытке, будет обнаруживаться в продуктах сгорания. На практике очень сложно добиться полного превращения даже при соблюдении стехиометрического состава из-за закономерностей термодинамического равновесия. При определенных условиях обратный процесс химической реакции становится наиболее вероятным. В результате возникает равновесие, в котором вероятность обратной реакции сравнивается с вероятностью прямой реакции.

Основным параметром, характеризующим процесс горения, является скорость химической реакции. Ее можно определить по следующему соотношению:

$$W_i = -\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}, \quad (64)$$

где  $N_i$  – число молекул  $i$ -го исходного вещества;  $V$  – объем;  $t$  – время.

$$W'_j = -\frac{1}{V} \frac{dN'_j}{dt}, \quad (65)$$

где  $N_j$  – число молекул  $j$ -го продукта реакции.

При неизменном объеме перейдем к объемной концентрации  $a_i$  исходного вещества и объемной концентрации  $a_j$  продуктов реакции. При соударении двух молекул скорость реакции можно определить по формуле

$$W_i = ka_1a_2, \quad (66)$$

где  $k$  – константа реакции;  $a_1$  – объемная концентрация первого вещества исходной смеси горючего;  $a_2$  – объемная концентрация второго вещества исходной смеси горючего.

Константа реакции включает в себя температурную зависимость, связанную с необходимостью преодолевать потенциальный барьер для запуска химической реакции. Так как температура веществ является мерой кинетической энергии, запасенной молекулами, то этот параметр влияет на способность преодоления потенциального барьера. Константа реакции в зависимости от температуры хорошо согласуется с соотношением

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (67)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, характеризующий полное число столкновений молекул;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Анализ формулы (67) показал, что изменение температуры с 250 до 750 °С при энергии активации  $2 \cdot 10^5$  Дж/моль увеличивает коэффициент реакции более чем на девять порядков.

Предэкспоненциальный множитель  $k_0$  согласно газовой кинетике определяется по формуле

$$k_0 = 2\chi\sigma\sqrt{2\pi RT\frac{M_1 + M_2}{M_1M_2}}, \quad (68)$$

$$\sigma = (r_{m1} + r_{m2})^2, \quad (69)$$

где  $r_{m1}$  – радиус первой молекулы;  $r_{m2}$  – радиус;  $M_1$  – масса первой молекулы;  $M_2$  – масса второй молекулы;  $\chi$  – стерический фактор.

Температурная зависимость  $k_0$  на много меньше, чем экспоненциального множителя, и при изменении температуры с 250 до 750 °С меняет предэкспоненциальный множитель примерно в 1,4 раза.

Реакционно-способных молекул в рассматриваемой системе в соответствии с законом максвелл-больцмановского распределения достаточно мало. Эти молекулы могут вступить в реакцию, если суммарная энергия сталкивающихся молекул будет равна энергии активации  $E$ . Химическая реакция нарушает максвелл-больцмановское распределение молекул в газе. Степень нарушения зависит от энергии активации. Избыток энергии при протекании химической энергии с большой вероятностью переходит к соседним реакционным молекулам либо малоактивной частице. Примером может служить окисление водорода, в котором цепной механизм протекания реакции горения имеет путь рекомбинации активных радикалов.

В основном процесс горения включает сложный механизм протекания химических реакций, состоящий из элементарных стадий химического превращения. Поэтому константу скорости для сложной реакции можно аппроксимировать соотношением Аррениуса (67). При этом в экспоненциальном множителе используется эффективная энергия активации.

Реакция горения прекращается, когда скорости прямой и обратной реакций выравниваются, а концентрации исходных веществ и продуктов реакции удовлетворяют закону действующих масс:

$$K(T) = \frac{k}{k'}, \quad (70)$$

где  $K(T)$  – константа равновесия;  $k$  – константа прямой реакции;  $k'$  – константа обратной реакции.

Для смещения равновесия достаточно изменить температуру смеси. Вычисление константы равновесия осуществляется по известным параметрам: массы молекул, энергии реакции, моменты инерции, частоты колебаний молекул с применением формулы



$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{вост}}}, \quad (71)$$

где  $E$  – окислительно-восстановительный потенциал окислителя и восстановителя;  $C_{\text{окисл}}$  – концентрация окислителя;  $C_{\text{вост}}$  – концентрация восстановителя;  $n$  – число электронов, участвующих в элементарной химической окислительно-восстановительной реакции;  $F$  – число Фарадея;  $E_0$  – нормальный потенциал, измеренный при  $C_{\text{окисл}} = C_{\text{вост}}$ .

Константы скоростей прямой или обратной реакций (70) известны только для небольшого количества реакций, поэтому константу равновесия определяют по соотношениям (71) и (72):

$$K = \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{вост}}}. \quad (72)$$

Для протекания большинства химических реакций требуется энергия активации, поэтому химический состав смеси газов при низких температурах, как правило, отличается от равновесного. В условиях высоких температур энергия молекул настолько велика, что имеет значение, превышающее энергию активации реакции. Тогда равновесие наступает в зависимости от температуры за  $10^{-4} \dots 10^{-7}$  с.

Для изучения динамики горения применяется метод заморозки состояния системы, который состоит в резком уменьшении температуры, например методом адиабатического расширения. Такой метод возможно применить для реакций, обладающих большой энергией активации.

Расчет равновесного состава продуктов горения должен осуществляться с учетом сохранения полной энергии системы. Поэтому актуально применение уравнения, которое характеризует термодинамические свойства системы:

$$H = E + PV, \quad (73)$$

где  $H$  – энтальпия;  $V$  – объем газа;  $E$  – полная внутренняя энергия газа;  $P$  – давление газа.

Согласно первому закону термодинамики выделяемое тепло в системе определяется по соотношению

$$-\tilde{Q} = dE + PdV = dH - PdV. \quad (74)$$

В изобарном процессе

$$\tilde{Q} = \Delta H. \quad (75)$$

В изохорном процессе

$$\tilde{Q} = -\Delta E. \quad (76)$$

Полная энтальпия смеси газов определяется по соотношению

$$\tilde{Q} = -\left( \sum_{j=1}^{j_0} v'_j H'_j - \sum_{i=1}^{i_0} v_j H_j \right), \quad (77)$$

где  $H_i$  – энтальпия одного моль  $i$ -го исходного вещества;  $H_j$  – энтальпия одного моль  $j$ -го продукта реакции.

Определение теплоты образования можно осуществлять по величинам энергий разрыва связей. Значения этих величин представлены в табл. 12.

## 12. Энергия разрыва связи

Реакция	Энергия связи, кДж/моль	Реакция	Энергия связи, кДж/моль
$C \equiv CH \rightarrow C + CH$	798,38	$N_2O \rightarrow NO + N$	167,20
$C_2 \rightarrow 2C$	604,43	$NH \rightarrow N + H$	313,08
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$	409,64	$NH_3 \rightarrow NH_2 + H$	437,65
$CH \rightarrow C + H$	338,58	$NO \rightarrow N + O$	630,76
$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	434,72	$NO_2 \rightarrow N + O_2$	438,90
$CN \rightarrow C + N$	760,34	$NO_2 \rightarrow NO + O$	305,56
$CO \rightarrow C + O$	1075,96	$S_2 \rightarrow 2S$	425,11
$CO_2 \rightarrow CO + O$	531,69	$SO \rightarrow S + O$	521,25
$CS \rightarrow C + S$	713,11	$SO_2 \rightarrow SO + O$	550,10

Реакция	Энергия связи, кДж/моль	Реакция	Энергия связи, кДж/моль
$\text{CS}_2 \rightarrow \text{CS} + \text{S}$	440,57	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$	431,80
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}$	711,85	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	498,30
$\text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow 2\text{CH}$	961,40	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	234,08
$\text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	501,60	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2$	711,44
$\text{HCN} \rightarrow \text{CH} + \text{N}$	932,14	$\text{HO} \rightarrow \text{H} + \text{O}$	459,80
$\text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN}$	509,96	$\text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$	430,90
$\text{HCO} \rightarrow \text{CH} + \text{O}$	812,17	$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$	493,24
$\text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	77,33	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	107,10
$\text{HS} \rightarrow \text{S} + \text{H}$	348,60	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}$	242,44
$\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}$	944,26		

Вычисление теплоты образования веществ из свободных атомов осуществляется с помощью значений энергий связи и соотношения (77).

## 1.16. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАМЕНИ

Электрофизические свойства пламени в настоящее время широко изучаются различными научными коллективами России и мира в целом.

Внимание ионизационным процессам в пламени обратил еще в XIX веке нобелевский лауреат Джозеф Джон Томсен. Однако развитие теории произошло только в середине XX века. Было разработано множество теорий протекания процессов в пламени, в которых рассматривались предположения о повышенной степени ионизации пламени относительно его равновесной ионизации. В некоторых случаях количество заряженных частиц достигала порядка  $10^{12}$  на  $\text{см}^{-3}$  [5].

Причины повышенной степени ионизации пламени рассмотрены в различной литературе [1, 6]: вклад равновесной ионизации, описываемой формулой Саха, роль конденсированных частиц со своей термоэмиссией электронов, а также хемиионизация в пламени.

При рассмотрении процессов ионизации пламени немаловажная роль отводится процессам диффузии и подвижности ионов. Автор Б. М. Смирнов [7] с помощью этих процессов описывает движение иона в газе за относительно большие времена в условиях внешнего электрического поля и без него. Исследуется характер столкновения иона с частицами газа в зависимости от температуры и напряженности электрического поля.

Авторы работы исследовали термическую и химическую ионизацию пламени [7]. Исследования проводили в пламени смеси водорода и кислорода с добавками инертных газов на процессах ионизации солей калия. Изучались константы скорости ионизации как в ходе эксперимента, так и расчетными методами по составленной модели.

В более поздних работах ученые масс-спектрометрическими методами исследовали образование положительных ионов при воздействии электронов с высокой кинетической энергией на молекулы метана [8]. В результате исследования молекулы метана под воздействием электронов с энергией  $U_e = 90$  эВ были обнаружены двухзарядные ионы  $C_2^+$ ,  $CH_3^{2+}$  и  $CH_4^{2+}$ , а также ионы  $D_2^+$ ,  $CD_3^+$  и  $CD_4^+$ , для которых авторы определили энергии ионизации основной молекулы и энергии появления фрагментных ионов. Кроме того, проведен анализ возможных электрон-молекулярных реакций, которые происходят в молекуле метана, взаимодействующей с электронами низких энергий.

Обзор по вопросу влияния электрического поля на кинетику химических реакций в пламени [9] показал, что при взаимодействии тяжелых ионов в пламени с электрическим полем возникает «Ионный ветер». В процессе увеличения напряженности ионы интенсивно разогревают источник пламени, позволяя увеличить температуру и эффективность сгорания топлива. Но оказалось, что этот процесс имеет определенный предел в накладываемой напряженности электрического поля, после которого интенсивность движения ионов возрастает

настолько, что воздушный поток не позволяет поддерживать режим горения. Скорость химической реакции горения становится недостаточной для разогрева поступающих в пламя больших объемов паров горючего и окислителя. Это ведет к охлаждению диффузионного пламени и дальнейшему его срыву. Вопрос влияния электрического поля на пламя рассматривался с позиции применения в системах тушения различных возгораний.

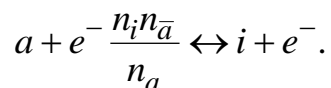
Еще одна работа по ионизации атомов, входящих в состав воздуха, рассмотрена под углом воздействия высокоэнергетических электронов на отдельные атомы воздуха [9]. Для атомов азота, кислорода, паров воды и углекислого газа под воздействием электронов с энергиями до 35 эВ авторами найдены относительные сечения диссоциативной и прямой ионизации. С помощью монопольного масс-спектрометра определены зависимости образования ионов в результате диссоциации рассматриваемых молекул от энергий воздействующих электронов. Эти же авторы в другой своей работе описали методику исследования ионизированных продуктов с помощью ионизации электронным ударом [10]. При этом значения энергии электронов находились в припороговой области. Как и в предыдущей работе, авторы применяли масс-спектрометр [9].

Обзор исследований, проведенных выше представленными авторами, показывает высокую значимость исследований, направленных на изучение процессов ионизации пламени. Полученные результаты позволяют увеличить эффективность получения энергии от сжигания различного вида топлива, а также возможности использовать новые методы преобразования энергии сжигания топлива в электрическую энергию. Кроме того, физико-математические и химические модели процессов сжигания топлива, а также воздействие электрических полей дают предпосылку в создании новых методов контроля различных характеристик пламени. Здесь же можно упомянуть и определение элементного состава пламени, и энергетическую эффективность, и т.д.

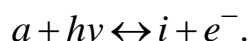
К электрофизическим свойствам пламени можно отнести ее степень ионизации, а также относительную диэлектрическую проницаемость. Степень

ионизации пламени зависит от наличия в объеме пламени положительных и отрицательных ионов, а также свободных электронов.

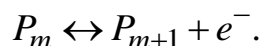
Механизм возникновения ионов в пламени может проходить по нескольким путям. Во-первых, образование иона и электрона может произойти в результате рекомбинации трех частиц под воздействием электрона:



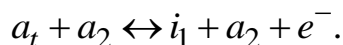
Во-вторых, ионизация нейтрального атома возможна под действием излучения, вызывая при этом фотоионизацию:



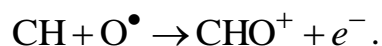
В-третьих, образование свободных электронов за счет термоэмиссии:



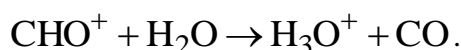
В-четвертых, ионизация может осуществляться в результате взаимодействия двух частиц разных по массе:



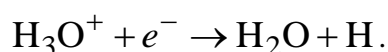
И последним процессом, при котором возможно образование ионов и свободных электронов, является химическая ионизация. Например, в углеводородном пламени начальная реакция ионообразования имеет вид [6]



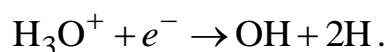
Во второй ступени происходит протонный обмен [8]:



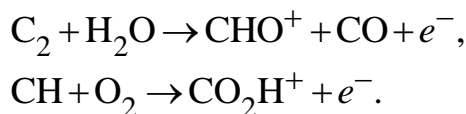
На третьей ступени осуществляется рекомбинация полученных на второй ступени ионов:



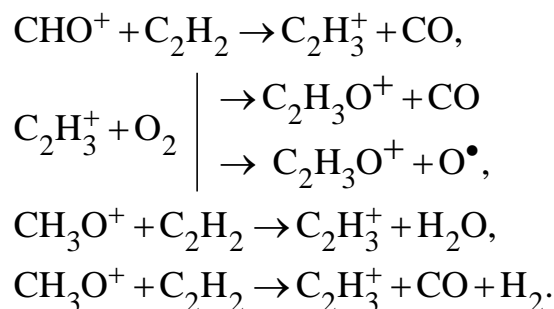
Наряду с этой реакцией возможна реакция



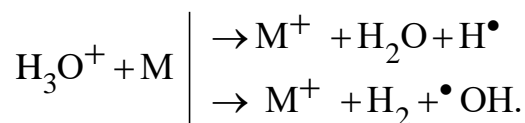
Кроме того, наряду с описанными выше реакциями возможны следующие реакции образования ионов:



В работе [1] приводится пример начальной стадии горения ацетилена:



В случае добавления легко ионизируемых щелочных металлов степень ионизации пламени повышается на порядок вследствие протекания реакции перезарядки:



Все рассмотренные реакции образования ионов необходимо изучить с позиции подвижности и диффузии ионов в газе, так как эти параметры позволяют описать движение иона в пламени под воздействием электрического поля и без него.

Описание состояния продуктов сгорания осуществляется следующими параметрами: температурой, плотностью, концентрацией атомов, молекул, ионов. Связь этих параметров описывает формула Саха [1]:

$$\frac{n_i n_{es}}{n_a} = \frac{g_i g_{e^-}}{g_a} \left( \frac{m M_i}{M_a} \right)^{2/3} \frac{(2\pi k_B T)^{2/3}}{h^3} \exp\left( -\frac{I^-}{k_B T} \right), \quad (78)$$

где  $n_i$  – концентрация ионов;  $n_{es}$  – концентрация электронов;  $n_a$  – концентрация атомов;  $g_i$  – статистический вес ионов;  $g_{e^-}$  – статистический вес электронов;  $g_a$  – статистический вес атомов;  $m$  – масса электрона;  $M_i$  – масса иона;  $M_a$  – масса

атома;  $h$  – постоянная Планка;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $I$  – энергия сродства к электрону.

Формула Саха позволяет определить концентрацию ионизированных частиц в условиях термодинамического равновесия. Анализ формулы Саха показывает влияние температуры и типа газа на концентрацию ионов и электронов в пламени.

Используемый в формуле Саха потенциал ионизации  $I$  для некоторых атомов представлен в табл. 13.

Образование отрицательных ионов возможно в пламени, в котором присутствуют одни атомы с низким потенциалом ионизации, другие атомы имеют высокое сродство к электрону. Тогда возможен процесс «прилипания» свободного электрона к нейтральному атому или молекуле.

Расчеты степени ионизации пламени, выполненные с помощью формулы Саха, не согласуются с экспериментальными данными. Это возможно из-за дополнительного механизма ионизации пламени. В работе [1] выдвинуто предположение, что аномально высокая ионизация наблюдается из-за термоэмиссии электронов поверхности конденсированных частиц.

### 13. Потенциалы ионизации атомов элементов

Атом	$I$ , эВ	Атом	$I$ , эВ
Цезий	3,893	Магний	7,644
Рубидий	4,176	Бор	8,296
Калий	4,339	Бериллий	9,320
Натрий	5,138	Сера	10,357
Барий	5,210	Фосфор	10,484
Литий	5,390	Углерод	11,256
Стронций	5,692	Хлор	13,010
Алюминий	5,984	Молекула азота ( $N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$ )	15,580
Кальций	6,111	Кислород	13,614
Титан	6,820	Атом азота ( $N_2 \rightarrow N^+ + N^+ + e^-$ )	14,530
Цирконий	6,840	Фтор	17,418



В качестве таких частиц в углеводородных пламенах предполагается наличие углеродных частиц (сажа). Дополнительную концентрацию ионов предлагается рассчитывать по формуле

$$n_{ete} = 2 \left( \frac{2\pi m_e - k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varphi_0}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{n_{en}}{n_p} \frac{z_e^2}{rk_B T}\right), \quad (79)$$

где  $\varphi_0$  – работа выхода электрона из конденсированной фазы;  $r$  – радиус частиц;  $m_e$  – масса электрона;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $z_e$  – заряд электрона;  $h$  – постоянная Планка;  $n_{en}$  – начальная концентрация электронов;  $n_p$  – концентрация конденсированных частиц.

Применение данной формулы при расчетах ионизации углеводородных пламен необходимо осуществлять также с критической точки зрения. Разбор соотношения (79) ставит под сомнение аналитический вывод данного выражения. Один только множитель  $\left(\frac{2\pi m_e - k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$  не имеет физического смысла.

И если предположить, что формула выведена эмпирически, то при реальных значениях температуры числитель имеет отрицательное значение, что в итоге ведет в поле комплексных значений всего первого множителя. Единственным предположением для данной формулы может быть опечатка в наборе формулы автором [1], где вместо массы электрона должна быть масса частицы. Для реальной температуры пламени порядка 1600 К масса частицы должна быть не менее  $1,9926 \cdot 10^{-23}$  г, что соответствует углеродной частице размером не менее 13 нм.

Анализ физики процесса термоэмиссии из углеродных частиц показал, что работа выхода электрона из углерода составляет минимум 4,45 эВ, что соответствует энергии системы с температурой 51 640 К. Даже если предположить, что при меньших температурах системы порядка 2500 К существует гауссовское распределение и наблюдаются частицы с энергией более 4,45 эВ, то высокоэнергетический хвост частиц с необходимой энергией будет настолько мал, что значимой величины в концентрацию электронов в системе вклада не будет.

Авторы статьи [11] рассмотрели вопросы термоэлектронной эмиссии с аналитической точки зрения и на основе фундаментальных законов физики разработали модель выхода электронов из конденсированных частиц углерода:

$$n_{ete} = \frac{t\pi d^2 n_p A_0 T^2}{z_e} \exp\left(-\frac{\varphi_0}{k_B T}\right), \quad (80)$$

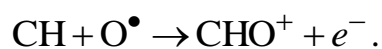
$$A_0 = \frac{4\pi m_e k_B^2 z_e}{h^3} = 120 \frac{\text{А}}{\text{см}^2 \text{град}^2}, \quad (81)$$

где  $d$  – диаметр частицы;  $t$  – время.

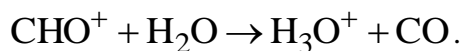
Формулы (80), (81) позволяют определить количество вышедших электронов из конденсированной фазы за счет термоэлектронной эмиссии за период времени  $t$  для одного моля исследуемого объема.

Существуют экспериментальные исследования, подтверждающие образование ионов в пламени за счет химионизации. При одинаковой скорости горения в богатых углеводородами смесях концентрация ионов значительно больше, чем в смесях с малым содержанием углеводородов. В работе [12] это объясняется осуществлением химических реакций, в результате которых образуются радикалы, ионы и электроны.

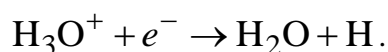
Например, в углеводородном пламени начальная реакция ионообразования имеет вид [12]



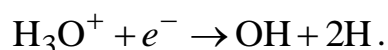
Во второй ступени происходит протонный обмен [8]:



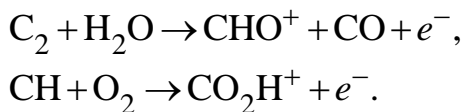
На третьей ступени осуществляется рекомбинация полученных на второй ступени ионов:



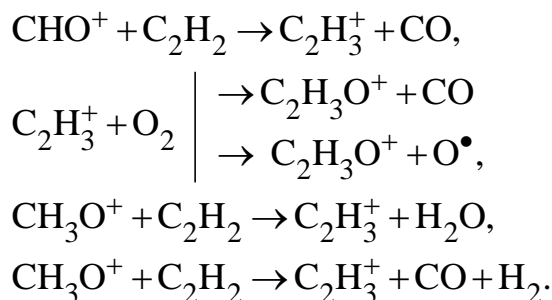
Наряду с этой реакцией возможна реакция



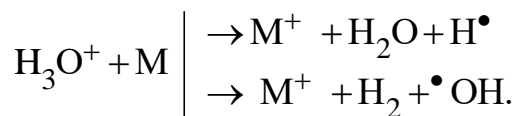
Кроме того, наряду с описанными выше реакциями возможны следующие реакции образования ионов:



В работе [1] приводится пример начальной стадии горения ацетилена:



В случае добавления легко ионизируемых щелочных металлов степень ионизации пламени повышается на порядок вследствие протекания реакции перезарядки:



### 1.17. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛАМЕНИ

Электропроводность пламени обуславливается наличием заряженных частиц в пламени: ионов или электронов. Движение заряженных частиц под действием электрического поля формирует ток, который можно определить по закону Ома:

$$i = \sigma E, \tag{82}$$

где  $\sigma$  – электропроводность;  $i$  – плотность тока;  $E$  – напряженность электрического поля.

Проводимость пламени определяется концентрацией заряженных частиц, их подвижностью и частотой столкновений. Подвижность зависит от массы частицы, а так как в пламени самой малой массой из заряженных частиц обладают электроны, то они играют ключевую роль в формировании проводимости.

$$\sigma = \frac{i}{E} = c(u_+ + u_-)z_e, \quad (83)$$

где  $c$  – концентрация положительных или отрицательных ионов;  $u_+$  – подвижность положительно заряженного иона;  $u_-$  – подвижность электрона.

Электропроводность в высокотемпературных газах по теории равна

$$\sigma = \frac{cz_e^2}{m_e \nu}, \quad (84)$$

где  $\nu$  – эффективная частота столкновений электронов со всеми типами частиц, имеющимися в пламени.

Эффективная частота  $\nu$  рассчитывается с привлечением кинетической теории высокотемпературных газов.

Взаимодействие пламени с электромагнитным полем приводит к поглощению или преломлению радиоволн. Степень поглощения зависит от частоты радиоволн, степени ионизации пламени. На способности электромагнитного излучения взаимодействовать с заряженными частицами построены методы определения концентрации, частоты столкновений электронов, электропроводности пламени.

Пламя влияет на распространение электромагнитных волн только в случае, если их частота  $f$  ниже плазменной  $f_0$ :

$$f_0 = \sqrt{\frac{n_e z_e}{\pi m_e}}. \quad (85)$$

Основным фактором, воздействующим на проводимость продуктов сгорания, согласно формулы (84), является концентрация положительных или отрицательных ионов. Для экспериментального определения проводимости пламени на первом этапе необходимо определить среднюю температуру пламени [5]:

$$T_{\text{ср}} = \frac{0,41T_0}{\int_0^1 \frac{r(1-r)^{1/7}}{1 + \frac{T_M - T_0}{T_0}(1-r)^{1/7}} dr}, \quad (86)$$

$$r = \frac{R}{R_m}, \quad (87)$$

где  $R$  – текущий радиус;  $R_m$  – радиус факела;  $T_0$  – температура пламени на границе видимого излучения факела;  $T_m$  – температура в центре факела.

Далее необходимо рассчитать коэффициент передачи [дБ]:

$$\gamma = 10 \cdot \lg \frac{P_0}{P}, \quad (88)$$

где  $P_0$  – мощность излучения;  $P$  – мощность на детекторе.

Для ионизированной газовой среды поглощение электромагнитного излучения микроволнового диапазона определяется по следующей зависимости:

$$P = P_0 \exp(-2 \cdot \aleph \cdot l_z), \quad (89)$$

где  $\aleph$  – коэффициент затухания;  $l_z$  – расстояние от излучателя до детектора.

Коэффициент затухания определяется по формуле

$$\aleph = \frac{2\pi\sigma}{c\varepsilon \left(1 + \frac{\omega^2}{\nu^2}\right)}, \quad (90)$$

где  $\sigma$  – проводимость ионизированного газа;  $c$  – скорость света;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\omega$  – частота электромагнитного излучения;  $\nu$  – частота столкновений электронов с частицами газа.

Из уравнений (88) – (90) можно выразить проводимость [5]:

$$\sigma = 0,488 \cdot 10^{-4} \left(1 + \frac{\omega^2}{\nu^2}\right) \frac{\gamma}{l_z}. \quad (91)$$

По уравнению (91) можно определить проводимость пламени бесконтактным методом на основании степени затухания электромагнитного излучения.

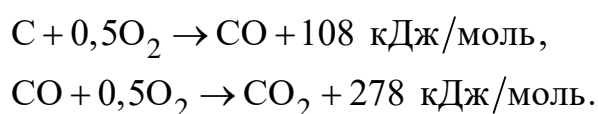
## 2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

---

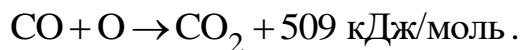
### 2.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ГОРЕНИЯ

Рассмотрим на молекулярном уровне происхождение энергии в процессе горения. Эта энергия является источником для нагрева газа, появления активных центров и других энергоемких процессов.

Составим энергетический баланс реакций окисления графита:

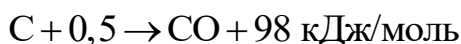


Общая энергия, выделяемая при окислении, будет составлять 386 кДж/моль. Энергия связи молекулы CO равна 1016 кДж/моль, являясь практически самой прочной из существующих в природе. В молекуле CO<sub>2</sub> связь второго атома кислорода слабее и составляет 509 кДж/моль



Эта энергия сопоставима с энергией связи в молекуле кислорода: 472 кДж/моль. Низкая энергия связи между двумя атомами в молекуле кислорода является причиной его высокой активности.

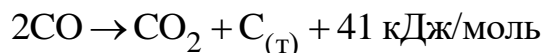
С другой стороны, связь между атомами углерода в различных его аллотропных состояниях обладает высоким значением энергии. Поэтому энергия реакции углерода с кислородом:



обладает небольшой энергией реакции, которая формируется как разность энергии связи в молекуле CO с суммой половины энергии разрыва молекулы O<sub>2</sub> на атомы и теплоты испарения атома углерода.

Большая энергия связи углерода в твердом состоянии не позволяет испаряться в твердом состоянии и покидает поверхность только в виде соединения с кислородом.

В условиях недостатка кислорода и низкой температурой реакция



энергетически выгодна для твердого углерода. В случае свободного атома углерода реакция имеет значительный энергетический барьер. Вследствие этого сажа от CO не образуется, а может образовываться только от разложения органических молекул с углеродной основой.

Рассмотрим реакции азота с кислородом. Энергия разрыва связи в молекуле азота равна 226 кДж/моль. Поэтому реакция окисления азота до NO имеет эндотермический характер и может проходить только при высокой температуре.

Высшие оксиды азота образуются без изменения энергии, поэтому с энергетической точки зрения кислород, упакованный в соединения с азотом, практически равноценен газообразному кислороду, встроенному в органическую молекулу. Такое свойство позволяет создать вещества, выделяющие большую энергию при перегруппировке молекулы. Как правило, такие соединения используются в ракетных двигателях, работающих в безвоздушном пространстве или в качестве взрывчатых веществ.

Расчет температуры газа в зоне экзотермической реакции согласно первому закону термодинамики теплосодержание смеси не меняется в течение всего процесса. Тогда по определению частоты реакции и средней молярной теплоемкости можно получить соотношение, связывающее величину разогрева  $T - T_0$  с выделяемой теплотой  $Q$ :

$$T - T_0 = \frac{Q(N_0 - N)}{c_p N_0}, \quad (92)$$

где  $T$  – температура продуктов реакции;  $T_0$  – исходная температура зоны реакции;  $N_0$  – число молей вещества до реакции;  $N$  – число молей вещества после прохождения реакции;  $c_p$  – молярная теплоемкость.

Значения, полученные по формуле (92), имеют завышенное значение, так как не учитывается уровень химического равновесия в области высоких температур, диссоциация продуктов сгорания на более простые. И чем выше температура, тем выше погрешность расчета.

Например, при расчете процесса горения, в результате которого получаются вода и углекислый газ, теоретическая температура горения равна 7250 К. При расчете горения твердого углерода температура в зоне реакции имеет значение 11 750 К. Такие высокие температуры не соответствуют реальности. Даже если горение происходит в чистом кислороде, реальные температуры горения не превышает 4000 К. В реальности большая часть энергии затрачивается на диссоциацию воды, углекислого газа.

Для более точного расчета адиабатической температуры горения необходимо решить уравнения химической термодинамики, уравнение сохранения энергии. На практике расчет осуществляется путем установления значения температуры  $T_b$ , и далее по известному составу исходной смеси рассчитывается равновесный состав. На следующем этапе находят полную энтальпию системы и рассчитывают теплосодержание продуктов горения. Процедуру повторяют для различных температур. Далее анализируется теплосодержание продуктов горения при различных температурах на соответствие исходному значению теплосодержания. Искомой адиабатической температурой сгорания считают температуру, при которой это соответствие выполняется.

На практике в процессе расчета получается система нелинейных уравнений, решение которых может осуществляться с применением пакетов прикладных математических программ. При этом даже такие программы, как Matlab, могут дать аналитическое решение только для простых реакций. В случае многоступенчатых и многоуровневых реакций решение можно будет получить только численно с применением итерационного подхода с учетом весового коэффициента реакции.

В изохорическом процессе увеличение тепла определяется через дифференцирование внутренней энергии  $E$ , а тепловой эффект в этом случае соответствует снижению внутренней энергии системы.

Тогда для определения величины разогрева в формуле (92) необходимо заменить  $c_p$  на  $c_v$  :

$$T_{bv} - T_0 = \frac{Qa_0}{c_v \rho_0}, \quad (93)$$



где  $a_0 = \frac{N_1^0}{V}$ ;  $\rho_0 = \frac{N_0}{V}$ ;  $N_1^0$  – начальное количество молей реагента;  $N_0$  – начальное количество молей всех компонентов смеси.

В изохорическом процессе температура реакции будет выше этой же температуры изобарического процесса. Это обуславливается потерей энергии на расширение газов. Расчетные методы дают еще большую разницу вследствие подавления диссоциативных процессов при повышении давления.

При конструировании двигателей и энергетических установок, использующих энергию горения различных углеводородных топлив, основным этапом является термодинамический расчет продуктов горения и температуры горения.

## **2.2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ САМОУСКОРЯЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Рассмотрим два типа реакции: медленно и быстро развивающиеся. Основными отличительными параметрами для них являются состав реагирующих веществ и скорость химической реакции.

Динамическая характеристика реакции горения скорость в течение времени уменьшается из-за снижения концентрации реагирующих веществ. Чем выше температура, тем быстрее изменяется скорость реакции. Качественным отличием медленной реакции от быстрой состоит в резком изменении скорости реакции у быстрых реакций.

Примером может служить стехиометрическая смесь кислорода и водорода. До температуры 550 °С эта смесь не реагирует совсем. Выше этой температуры реакция происходит с такой скоростью, что резко повышается давление в реакционной камере.

Быстрые реакции еще называют взрывными реакциями. Для них характерно скачкообразное изменение скорости реакции в зависимости от температуры или давления.

Примером зависимости предела воспламенения от температуры и давления может служить смесь водорода и кислорода. В этой смеси существуют

три предела воспламенения, которые определяются такими значениями параметров давления и температуры, при которых реакция происходит взрывным образом или реакция отсутствует.

Взрывной характер процесса горения обуславливается цепным механизмом взаимодействия активных центров реакции, а также влиянием количества таких центров на скорость химической реакции. Механизм цепных реакций состоит в образовании активных центров, количество которых увеличивается за счет диссоциации молекул в результате теплового движения и путем разветвления цепи с образованием радикалов.

С другой стороны, существуют процессы, приводящие к деактивации активных центров. Такие процессы происходят в результате столкновения активного центра со стабильной молекулой или со стенками реакционной камеры. Этот процесс можно описать следующим выражением:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + fn - gn, \quad (94)$$

где  $W_0$  – скорость зарождения активных центров;  $f$  и  $g$  – константы скоростей процессов разветвления и обрыва цепей;  $n$  – концентрация активных центров во времени.

Константы скоростей разветвления  $f$  и  $g$  обрыва цепей зависят от температуры и давления, при этом у константы  $f$  эта зависимость более выражена, чем у константы  $g$ . Поэтому при низкой температуре  $g < f$ , а с повышением температуры при достижении ее критического состояния образование и разветвление цепей идут более высокими темпами.

Анализ выражения (94) показывает, что при низких температурах концентрация активных центров обладает малой величиной и стремится к значению  $\frac{W_0}{(g - f)}$ .

В случае положительных значений разности  $f - g$  скорость роста активных центров увеличивается, а значит, и концентрация этих центров постоянно увеличивается.

Таким образом, можно ввести понятие критической температуры, ниже которой невозможно формирование условий взрывного характера протекания реакций, т.е. при  $g = f$ . Это объясняет наличие у различных горючих смесей температуры воспламенения.

Кинетическое уравнение можно найти в результате интегрирования и преобразования уравнения (94):

$$W = \frac{\nu f W_0 \left( e^{(f-g)t} - 1 \right)}{f - g}, \quad (95)$$

где  $\nu$  – число молекул продуктов реакции, образующихся от одного активного центра.

В случае положительных значений разности  $f - g$  концентрация активных центров растет по экспоненциальной зависимости от времени, что приводит к аналогичному росту и скорости реакции. На первых этапах взрывных реакций активные центры накапливаются, но не оказывают влияние на скорость реакции ввиду очень низких значений  $W_0$ . С течением времени  $t_i$  экспоненциальная компонента формулы (95) начинает оказывать более существенное воздействие на скорость, что приводит к неограниченному ее росту. Это время соответствует периоду индукции и определяется по следующему соотношению:

$$t_i \approx \frac{1}{f - g} \ln \left( \frac{W_{\min} (f - g)}{\nu W_0 f} \right), \quad (96)$$

где  $W_{\min}$  – минимальное значение скорости, которое возможно измерить.

Таким образом, до времени индукции реакция окисления идет настолько медленно, что ее наблюдение не представляется возможным.

Для примера рассмотрим окисление водорода в среде кислорода. Этот процесс содержит ряд элементарных реакций, которые были рассмотрены еще в разделе 1.2. Исходя из элементарных реакций, в результате от одного атома водорода генерируются три активных центра. Происходит разветвление реакции, а соответственно самоускорение цепной реакции.

На скорость образования активных центров существенное влияние оказывает изменение давления. С его повышением вероятность образования активных центров повышается.

### 2.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В ПОТОКЕ

Получение энергии с помощью проточных систем является самым распространенным способом для энергетических установок. Основным элементом таких установок является камера сгорания, в которую горючая смесь подается непрерывно.

Простейшей конструкцией камеры сгорания является цилиндрическая труба, в которую подаются параллельными потоками горючее и окислитель. По мере движения смеси по трубе температура повышается за счет экзотермической реакции.

В стационарном режиме горения зона химического превращения может определяться по времени индукции:

$$x_i = \int_0^{t_i} u dt, \quad (97)$$

где  $u$  – скорость движения частиц газа.

В свою очередь скорость  $u$  имеет функциональную зависимость от температуры:

$$u = u_0 \frac{T}{T_0}, \quad (98)$$

где  $u_0$  – начальная скорость движения частиц газа.

В зоне реакции  $x_i$  происходит основная часть выгорания топлива за счет теплового саморазогрева. Такой процесс горения получил название индукционный. Он обладает малой эффективностью, поэтому используют тепло продуктов реакции для подогрева исходной смеси газов.

Для повышения эффективности необходимо интенсифицировать процесс смешивания горючего и окислителя. Для этого применяют различные кон-

струкции, в одной из которых используется радиальное движение потоков от внешней поверхности к центру. Такие устройства получили название химические реакторы идеального смешивания. В них можно достичь максимальной скорости горения, которую вычисляют по следующему соотношению:

$$W_{\max} = \frac{k_0}{e} \left( a_0 n \frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)} \right)^n \exp \left( -\frac{E}{RT_b} \right), \quad (99)$$

где  $k_0$  – предэкспонента константы скорости;  $a_0$  – начальная концентрация горючего вещества.

Интенсивнее всего горение осуществляется в реакторе идеального перемешивания с подогревом горючей смеси. Таким образом достигают высокотемпературного режима, при котором формируется максимальная теплонапряженность.

Применение реакторов идеального смешивания помогает решать задачу максимизации глубины превращения при малом объеме химического реактора. Совмещение с реактором вытеснения позволяет достичь степени превращения до 99,9%.

Подогрев горючей смеси можно осуществлять двумя путями. Первый заключается в направлении части отработанных газов в исходную горючую смесь. Второй способ позволяет осуществлять нагрев с помощью теплопередачи от продуктов горения через противоточный теплообменник. Последний способ позволяет сохранить максимальную концентрацию реагирующего вещества при высокой температуре проведения. Но возникает проблема выбора жаростойких материалов.

С другой стороны, первый способ при подогреве исходной смеси за счет турбулентного перемешивания не ограничен значением температуры. Поэтому этот способ является более технологичным и широко применимым в промышленности энергетических установок.

Рассматривая режимы протекания химических реакций в условиях интенсивного предварительного смешивания, отмечается существенное сокращение времени индукции топливной смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Учебное пособие «Основы теории горения» предназначено для подготовки высококвалифицированных специалистов в области теплоэнергетики и теплотехники. Полученные знания должны позволить студентам приобрести необходимые теоретические и прикладные навыки и умения в области теплоэнергетики и теплотехники, научить расчету основных параметров камер сгорания и горелок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. **Кукин, П. П.** Теория горения и взрыва : учебное пособие / П. П. Кукин и др. – М. : Юрайт, 2013. – 435 с.
2. **Снегирев, А. Ю.** Высокопроизводительные вычисления в технической физике. Численное моделирование турбулентных течений / А. Ю. Снегирев : учебное пособие. – СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2009. – 143 с.
3. **Launder, В. Е.** Lectures in Mathematical Models of Turbulence / В. Е. Launder, D. В. Spalding. – London : Academic Press, 1972. – 169 с.
4. **Математическая** теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. – М. : Наука, 1980. – 478 с.
5. **Интенсификация** факельных процессов электрическим разрядом / Б. Г. Дьячков, И. Я. Полонский, М. А. Салимов, Н. А. Федоров ; под ред. Н. А. Федорова. – М. : Metallurgia , 1976. – 200 с.
6. **Льюис, Б.** Горение, пламя и взрывы в газах / Б. Льюис, Г. Эльбе ; пер. с англ. ; под ред. К. И. Щелкина и А. А. Борисова. – М. : Мир, 1968. – 592 с.
7. **Смирнов, Б. М.** Диффузия и подвижность ионов в газе / Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 92, вып. 1. – 75 с.
8. **Семенов, Е. С.** Термическая и химическая ионизация пламен / Е. С. Семенов, А. С. Соколик // Физика горения и взрыва. – 1970. – № 1. – С. 37 – 48.
9. **Завилопуло, А. Н.** Ионизация молекул азота, кислорода, воды и двуокиси углерода электронным ударом вблизи порога / А. Н. Завилопуло, Ф. Ф. Чипев, О. Б. Шпеник // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, вып. 4. – С. 19 – 24.
10. **Завилопуло, А. Н.** Пороговая ионизация молекул электронным ударом / А. Н. Завилопуло, А. В. Снегурский // Письма в журнал технической физики. – 2002. – Т. 28, вып. 21. – С. 68 – 74.
11. **Баршутин, С. Н.** Воздействие термоэлектронной эмиссии углеродных частиц на степень ионизации пламени / С. Н. Баршутин, Э. А. Мешкова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2019. – Т. 25, № 1. – С. 155 – 160.
12. **Льюис, Б.** Горение, пламя и взрывы в газах / Б. Льюис, Г. Эльбе ; пер. с англ. ; под ред. К. И. Щелкина и А. А. Борисова. – М. : Мир, 1968. – 592 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>Введение</b> .....	3
<b>1. Физико-химические основы процессов горения</b> .....	4
1.1. Условия возникновения и развития процессов горения .....	4
1.2. Тепловая и цепная теорий горения .....	15
1.3. Турбулентное горение .....	18
1.4. Гетерогенное горение .....	22
1.5. Теория подобия в моделировании гетерогенного и диффузионного горений .....	25
1.6. Диффузионные пламена .....	26
1.7. Излучательные свойства пламен .....	28
1.8. Температура пламени .....	30
1.9. Пиролиз органических и неорганических соединений в пламенах .....	38
1.10. Термическое разложение углеводородов .....	39
1.10.1 Термодинамика разложения .....	39
1.11. Превращение продуктов разложения .....	42
1.12. Теплотворная способность горючих материалов .....	44
1.13. Полнота сгорания топлив .....	47
1.14. Скорость горения некоторых видов горючих материалов .....	51
1.15. Связь химической реакции с ее константой скорости .....	52
1.16. Электрофизические свойства пламени .....	59
1.17. Электропроводность пламени .....	66
<b>2. Математические модели процессов горения</b> .....	69
2.1. Молекулярная энергетика горения .....	69
2.2. Математическая теория самоускоряющихся химических реакций .....	72
2.3. Теоретические аспекты процессов горения в потоке .....	75
<b>Заключение</b> .....	77
<b>Список литературы</b> .....	78



Учебное электронное издание

БАРШУТИН Сергей Николаевич

# ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Учебное пособие

Редактор Л. В. Комбарова

Графический и мультимедийный дизайнер Н. И. Кужильная

Обложка, упаковка, тиражирование Л. В. Комбарово й

**ISBN 978-5-8265-2607-1**



9 785826 526071

Подписано к использованию 27.06.2023.

Тираж 50 шт. Заказ № 66

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14

Тел./факс (4752) 63-81-08.

E-mail: izdatelstvo@tstu.ru