3 ГОРЕНИЕ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ ТОПЛИВ

3.1 Скорость химического реагирования

 Рассмотрим реакцию окисления метана кислородом:

СН4+2О2=СО2+2Н2О.

*Скоростью реакции* окисления метана определяют по изменению концентрации метана  за промежуток времени *dτ*, кг/(м3⋅с):

 . (3.1)

Знак минус показывает, что концентрация метана по ходу реакции уменьшаются. Скорость же образования конечных продуктов будет положительной, так как их концентрация увеличивается.

Скорости реакции по различным компонентам реакции окисления различны, например, скорость убыли кислорода  всегда будет *в два раза выше*, чем скорость исчезновения метана 

.

***Закон действующих масс***

На основе кинетических представлений о ходе химических реакций был получен *закон действующих масс*, который гласит:

***«В однородной среде при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции»***

Для протекания реакции необходимо, чтобы произошло столкновение между молекулами. Поэтому скорость реакции  будет тем выше, чем больше концентрация реагирующих веществ. Для реакции окисления метана кислородом *закон действующих масс* может быть записан в виде

 , (3.2)

где *k* – *константа скорости* химического реагирования, зависящая от температуры согласно закону Аррениуса:

 , (3.3)

здесь *k*0 – предэкспоненциальный множитель;

*R* = 8314 – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль⋅К);

*Е* − энергия активации, необходимая для разрушения внутримолекулярных связей, Дж/моль.

Энергия активации *Е* определяет скорость реакции: чем она меньше, тем быстрее протекает реакция. Для большинства горючих газов *Е* составляет

*Е* = 80…120 кДж/моль.

Не все столкновения молекул приводят к реагированию. Упрощенно можно считать, что *Е* – необходимый уровень энергии сталкивающихся молекул, *k*0 − это общее число столкновений, *k* – число прореагировавших молекул.

С *повышением температуры* резко растет число сталкивающихся молекул, обладающих достаточным уровнем энергии, что увеличивает скорость реакции.

***Влияние давления на скорость реакции***

Концентрации реагирующих компонентов зависят от давлений прямопропорционально:

 , (3.4)

где *ri* – объемная доля реагирующего вещества в смеси;

*Р* – давление, Па;

*R* = 8314/μ − газовая постоянная данного газа, Дж/(кг⋅К).

Учитывая, что скорость реакции горения *W* пропорциональна концентрации реагирующих веществ, получим:

* для мономолекулярной реакции (Н2О = Н2+ 0,5О2*) скорость реакции пропорциональна давлению*

*W~P* ,

* для бимолекулярной реакции (CO + H2O = CO2+ H2*) скорость пропорциональна квадрату давления*

*W~P2*,

* для тримолекулярной реакции (СН4+ 2О2= СО2+ 2Н2О) *скорость пропорциональная кубу давления*

*W~P3*.

Следовательно: скорость реакции пропорциональна *давлению* *в степени*, равной *порядку реакции* *ν*, который представляет собой сумму стехиометрических коэффициентов исходных веществ в уравнении реакции (ν=1, ν=2, ν=3 и т.д.).

***Зависимость скорости реакции от состава смеси***

Смесь называется *стехиометрической*, если концентрации компонентов пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в реакции. *Максимальная скорость реакции горения наблюдается в стехиометрической смеси.*

При *избытке* горючего или *избытке* окислителя скорость реакции *уменьшается* ввиду уменьшения тепловыделения.

При наличии инертной *примеси* скорость реакции также *уменьшается* в результате уменьшения концентрации реагирующих веществ. Это наблюдается при использовании воздуха в качестве окислителя, который наряду с кислородом содержит и азот, являющийся инертной примесью.

Рассмотрим реакцию горения метана в среде чистого кислорода

СН4+ 2О2= СО2+ 2Н2О, (3.5)

когда сумма объемных долей метана и кислорода равна единице:

.

Тогда объёмная доля метана, при которой скорость реагирования метана с кислородом будет максимальна, составит

,

что соответствует объёмной доле метана в стехиометрической смеси (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 - Зависимость относительной скорости химического реагирования метана с кислородом от объемной доли метана в смеси

**3.2 Цепные реакции горения**

Реакции горения протекают не между молекулами исходных веществ, а через промежуточные стадии, в которых образуются *промежуточные активные продукты -* ***радикалы***.

Реакции совершаются между радикалами и исходными веществами, причем наряду с конечными продуктами вновь *образуются радикалы*, которые обеспечивают дальнейшее протекание реакции. Подобные реакции называются *цепными реакциями*.

Различают *неразветвленные* цепные реакции, когда концентрации активных продуктов остаются постоянными, и *разветвленные* цепные реакции, когда с течением времени концентрация активных продуктов увеличивается.

***Цепное горение водорода***

Реакцией зарождения цепей является реакция диссоциации атома водорода из-за внешнего воздействия *ν* (например, фотон света).

Н2*+ ν =*2Н.

Далее идет последовательная цепь реакций:

Н + О2= ОН + О

О + Н2= ОН + Н

(ОН + Н2= Н2О + Н)·2

Н + 3Н2+ О2= 3Н + 2Н2О

Складывая эти реакции, причем последнюю дважды, чтобы исключить комплексы ОН, получим *результирующую реакцию* в виде

Н + 3Н2+ О2= 3Н + 2Н2О. (3.6)

Вступление в реакцию *одного* атома водорода параллельно с образованием конечных продуктов вызывает появление *трех* новыхатомов водорода, т.е. имеется процесс *разветвления цепей*. Дальнейшее развитие цепей обусловливает нарастание свободных атомов и радикалов, поэтому со временем реакция ускоряется, приобретая *взрывной характер*.

***Горение оксида углерода и углеводородов.***

По разветвленным цепным реакциям протекает горение и других составляющих газообразных топлив: оксида углерода, метана и других углеводородов. На горение *оксида углерода* существенное влияние оказывает наличие в газе *паров воды*, которые участвуют в реакциях продолжения цепей. Поэтому в выражение для скорости горения оксида углерода входит концентрация паров воды:

 . (3.7)

Как показывает эксперимент, *сухой оксид углерода* ***не горит***. Это связано с тем, что в отсутствие радикалов Н и ОН горение СО не имеет разветвленного цепного механизма. При появлении атомарного кислорода

О2*+ ν =*2О,

он тут же вступает в реакцию с оксидом углерода, что *приводит к обрыву цепей*

О + СО = СО2.

Появление в смеси радикалов Н и ОН приводит к образованию дополнительных радикалов О

Н + О2= ОН + О.

Кроме того, при протекании реакции

ОН + СО = СО2+ Н

дополнительно генерируются радикалы Н, что приводит к разветвленному механизму горения СО.

Таким образом, *при помощи водяных паров* или *водорода* в пламени создаются радикалы Н и ОН, необходимые для реакций разветвления цепей.

Скорость горения *углеводородов* меньше, чем скорость горения водорода и оксида углерода. Горение их протекает по более сложным механизмам, одновременно с процессом горения углеводородов протекают реакции *термического разложения* с образованием *сажистого углерода С*. Полное описание *горения метана* предполагает рассмотрение более 400 реакций. Основные из них следующие:

* реакция отщепления первого атома водорода от метана в присутствии кислорода

СН4+ О2→ СН3+ Н + О2,

* образование радикалов О и ОН

Н + О2→ ОН + О,

* реакции образования и окисления метанола СН3ОН и диссоциация формальдегида НСНО с образованием водорода и оксида углерода

СН3+ ОН → СН3ОН,

СН3ОН + О → НСНО + Н2О,

НСНО → Н2+ СО.

Далее водород и оксид углерода сгорают по своим цепным механизмам.

В отсутствии кислорода идет *термическая диссоциация метана* с образованием в конечном итоге сажистого углерода

СН4= 2Н2+ С.