

Использование кинетических механизмов окисления в оптимизации процессов горения



План доклада

- Историческая справка
- Современное представление о горении
- Экспериментальные методы
- Кинетические механизмы горения
- Применение механизмов горения, современные проблемы

История

- Греки считали огонь одним из четырёх элементов Вселенной (~V-IV вв. до н.э.)
- 1550 г. – наблюдение Ф. Бэконом строения пламени свечи
- С середины XVII в. по начало XVIII в. – появление теории флогистона
- XVIII-XIX вв. – активное изучение горения в связи с развитием количественных исследований в химии

История

Наконечник
стрелы



Ф. Бэкон (1550)

Кварцевая
трубка



М. Фарадей (1860)

Микрозонд и
термопара



Гейдон (1954),
Гордон, Рэвин-Смит
(1954)

История

- Рост индустриализации и создание ДВС дало мощный толчок в изучении процессов, происходящих при сгорании веществ.
- Развитие молекулярной теории строения вещества, газодинамики, химической термодинамики и кинетики позволили к середине XX века построить современную теорию горения

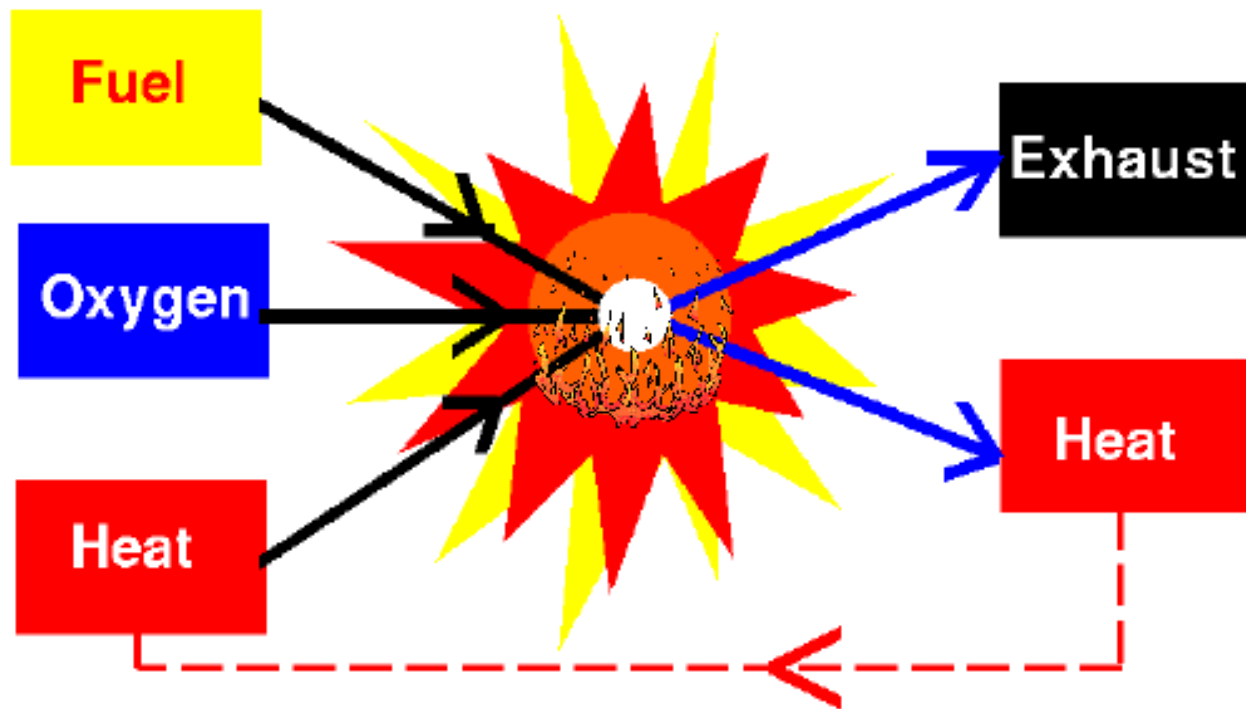
(Н.Н. Семёнов, С. Hinshelwood, Я.Б.Зельдович, Д.А.Франк-Каменецкий, В. Lewis, G. von Elbe и др.)

Основные области применения

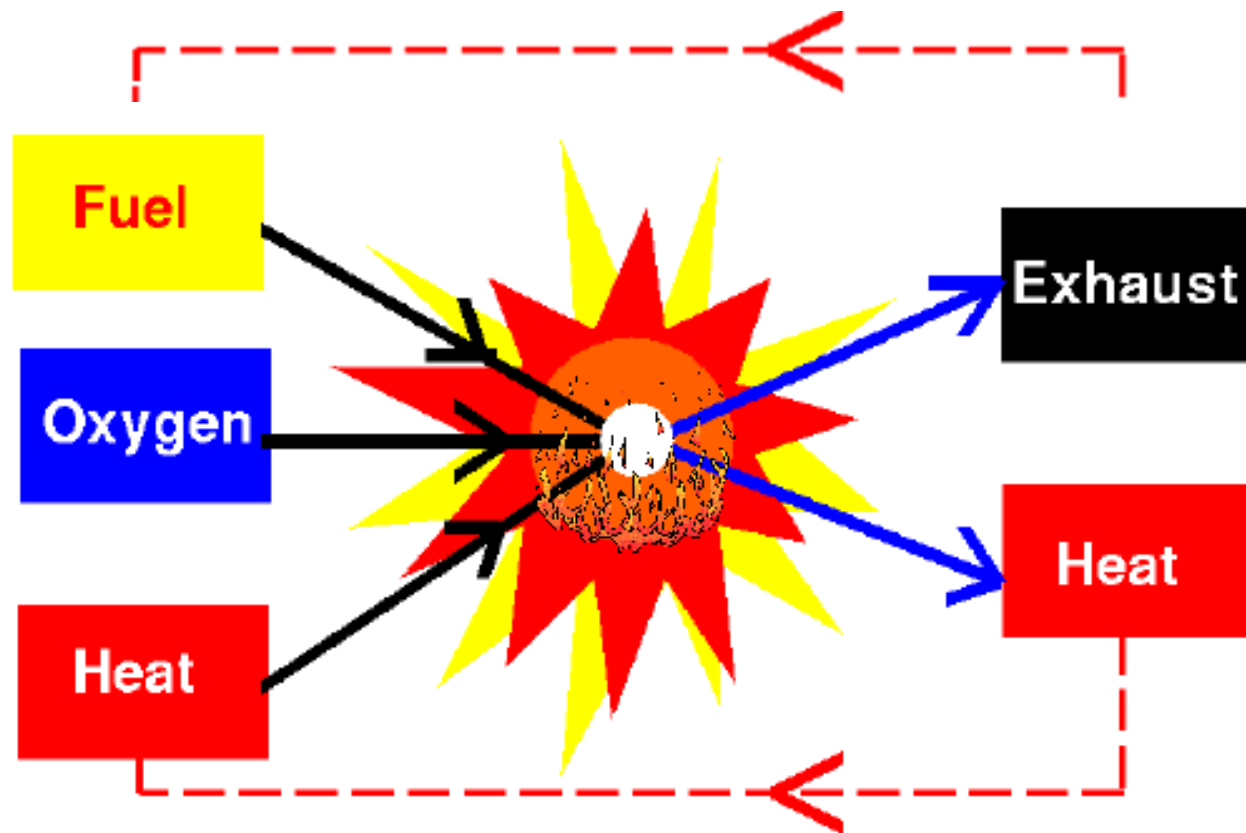
- Тепловые электростанции на горении угля, жидкого топлива
- печи для получения стали, цветных металлов, стекла, керамики, цемента, сажи, углерода (графита)
- двигатели для автомобилей, самолетов, ракет, судов
- артиллерия, стрелковое оружие и другое вооружение
- взрывные работы
- уничтожение мусора, отходов, вредных веществ
- малогабаритные источники света и тепла, импульсные МГД-генераторы



Условия возникновения горения



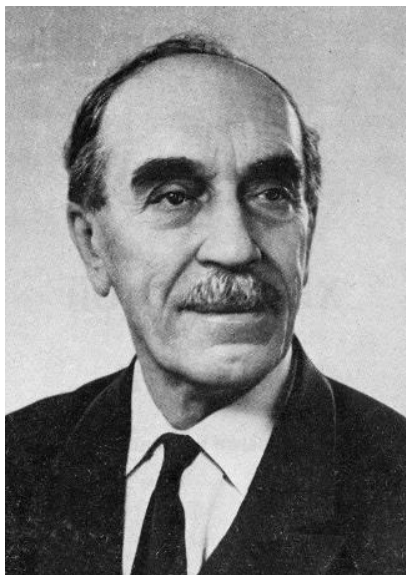
Условия возникновения горения



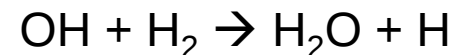
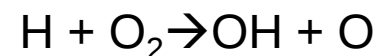
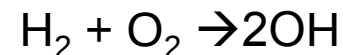
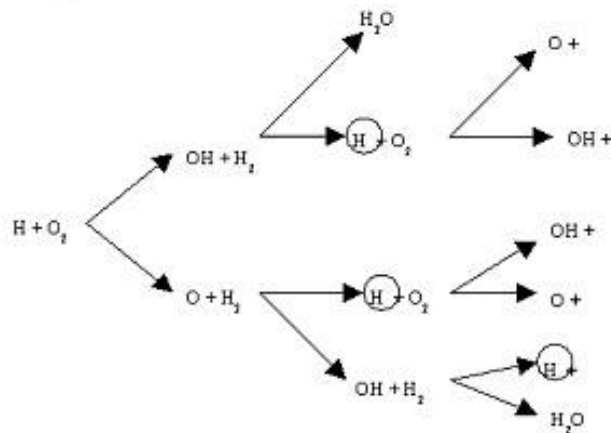
Классификация процессов горения

Условия горения	Классификация процессов
Временная зависимость	Стационарное, нестационарное
Пространственная зависимость	Одномерное, двумерное, трёхмерное
Условия начального смешения реагентов	Предварительно перемешанные, неперемешанные
Условия потоков	Ламинарное, турбулентное
Фазовый состав реагентов	Однофазное, многофазное
Место реакций	Гомогенное, гетерогенное
Скорость реакций	Равновесная химия, бесконечно большие скорости, конечные скорости
Конвективные условия	Конвекция, вынужденная конвекция
Эффекты сжимаемости	Сжимаемый, несжимаемый газ
Скорость волны горения	Дефлаграция, детонация

Современное представление

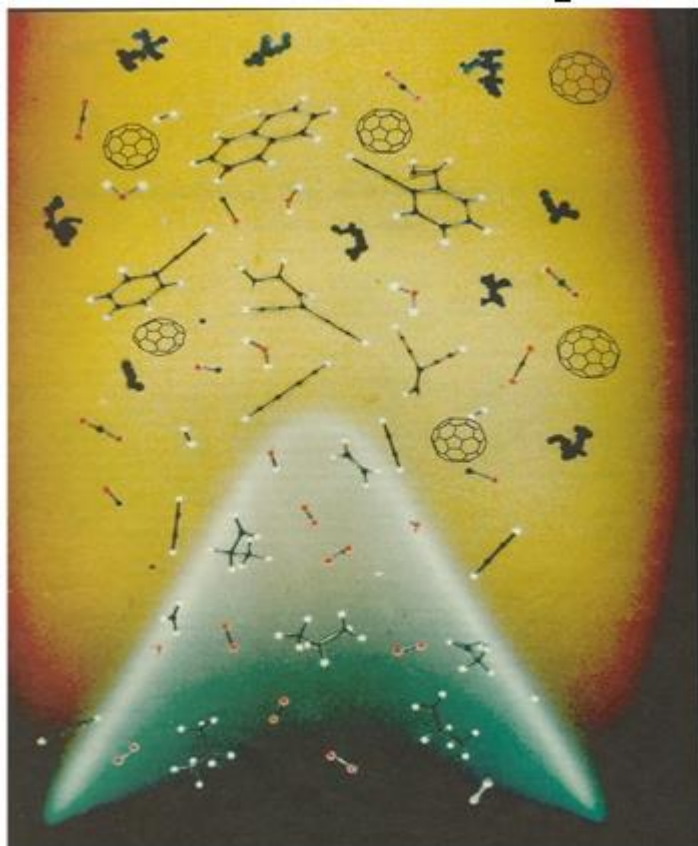


Н. Н. Семёнов
(1896-1986)

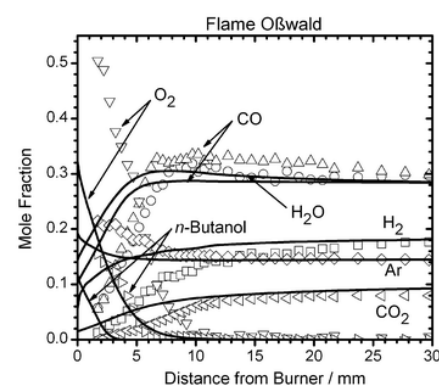
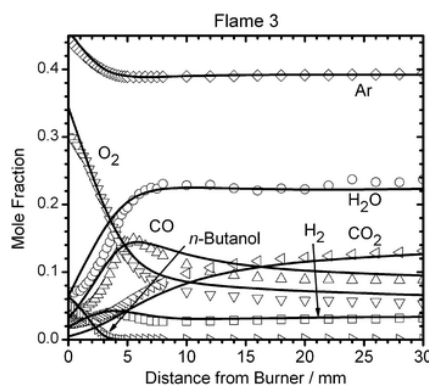
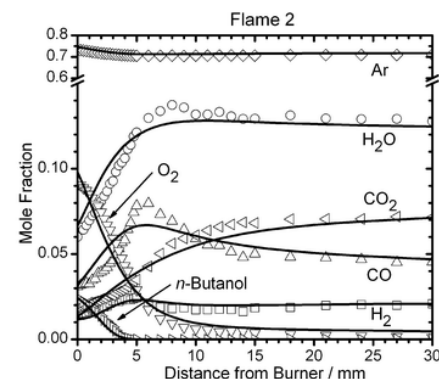
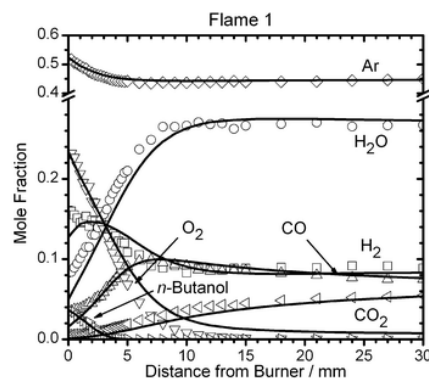


Открытие Семёновым в 1928 г **цепных разветвлённых реакций**, играющих определяющую роль в горении и взрыве.

Современное представление

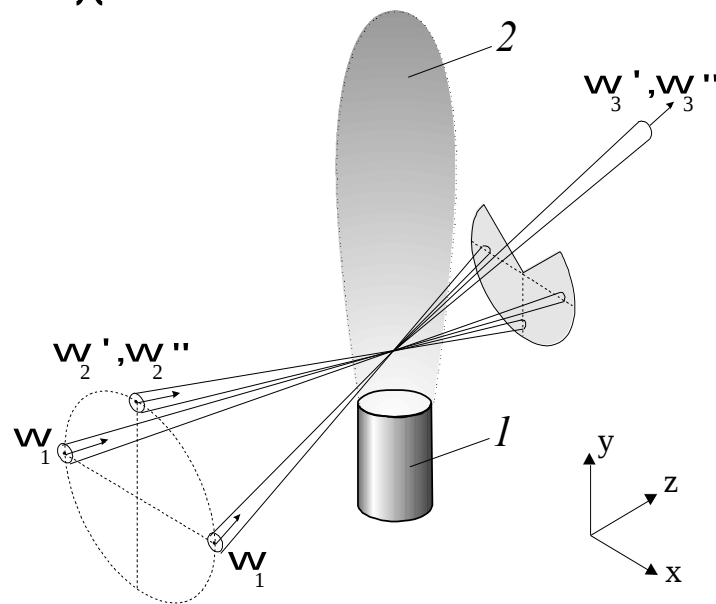
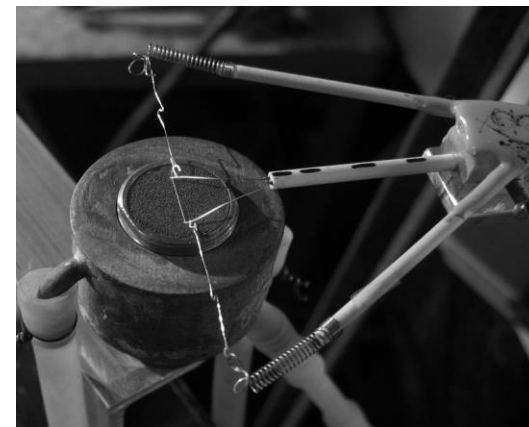
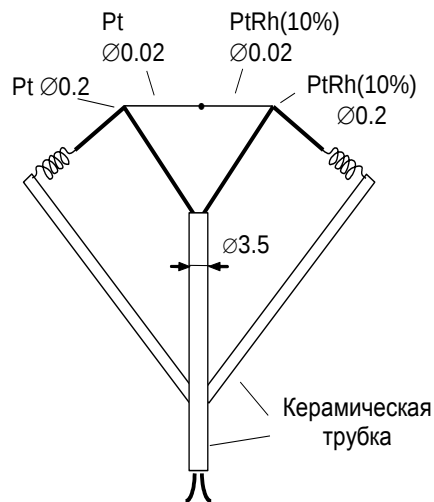


С развитием методов диагностики
появилась возможность изучения
детальной химии горения.



Температура

- ❑ Микротермопары
- ❑ ЛИФ (PLIF)
- ❑ КАРС
- ❑ Тепловизоры

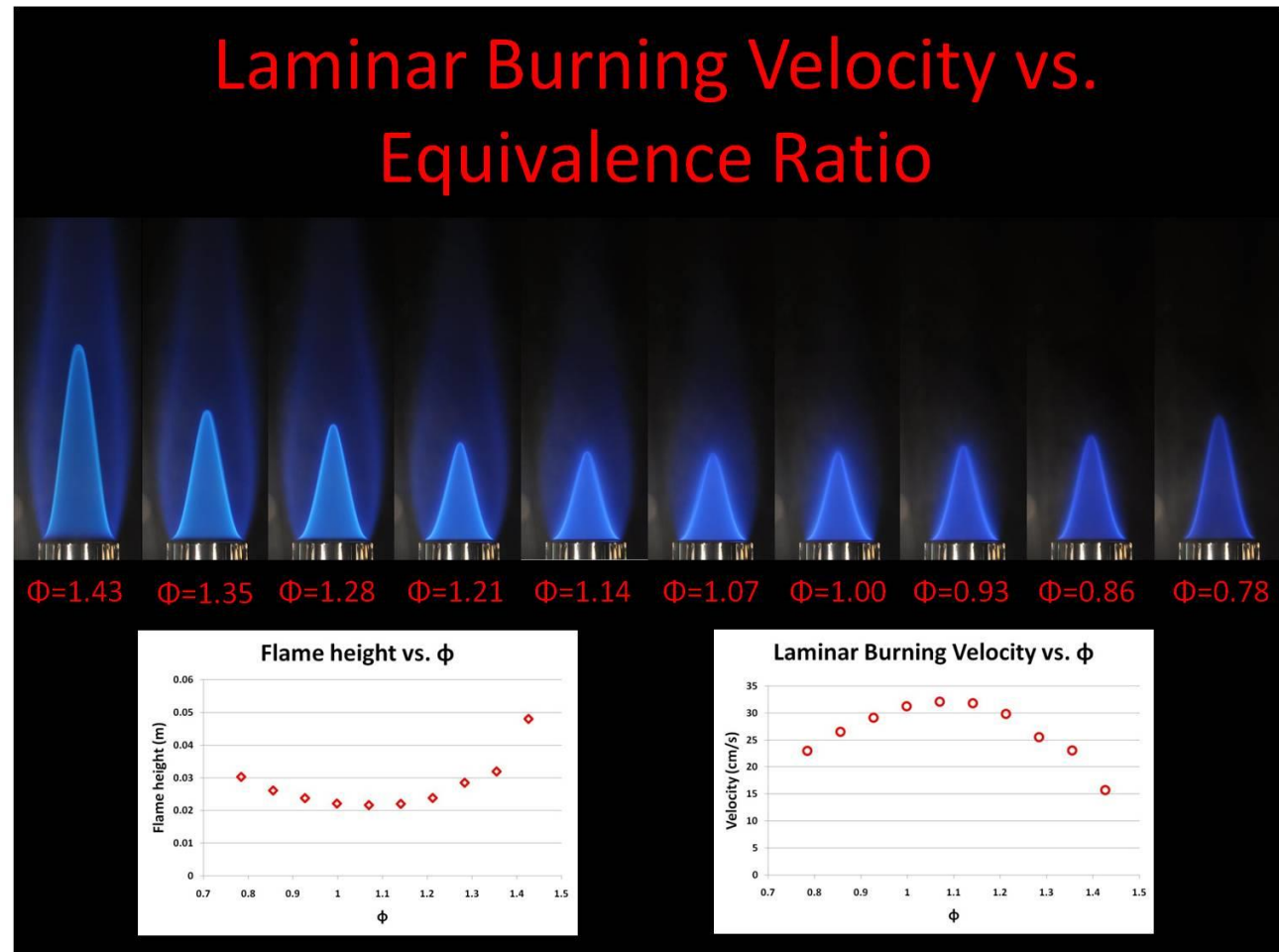


Скорость горения

- ❑ Конусный метод
- ❑ Heat flux method
- ❑ Бомба постоянного объёма
- ❑ PIV

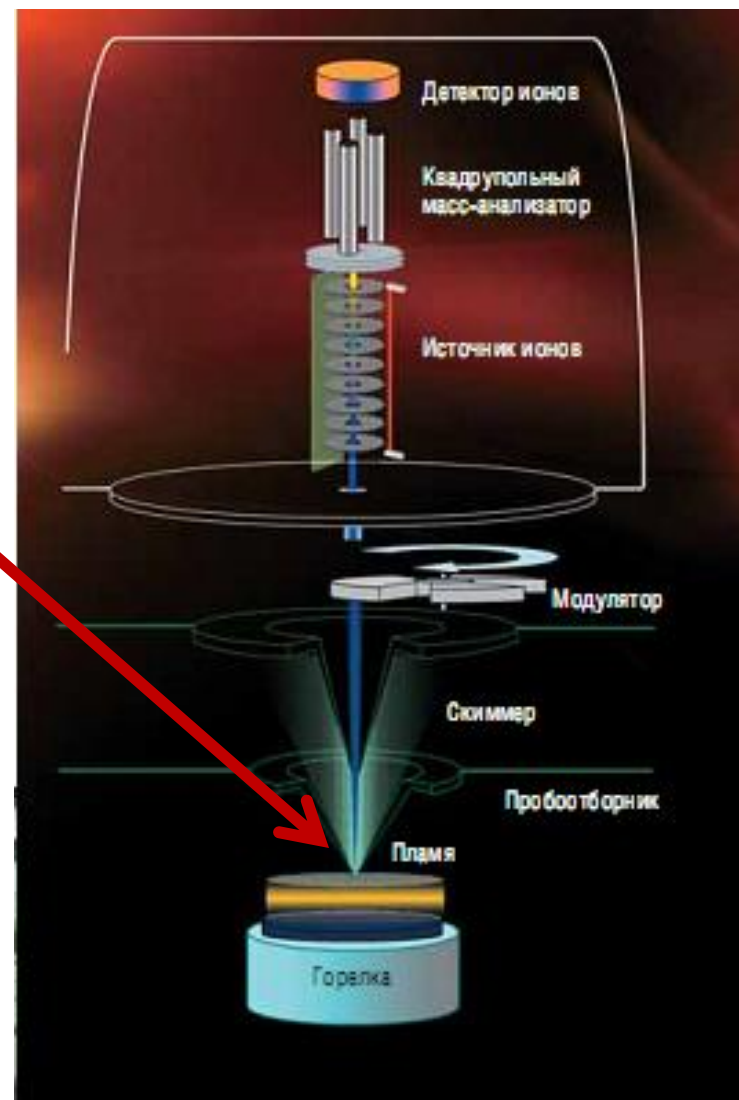
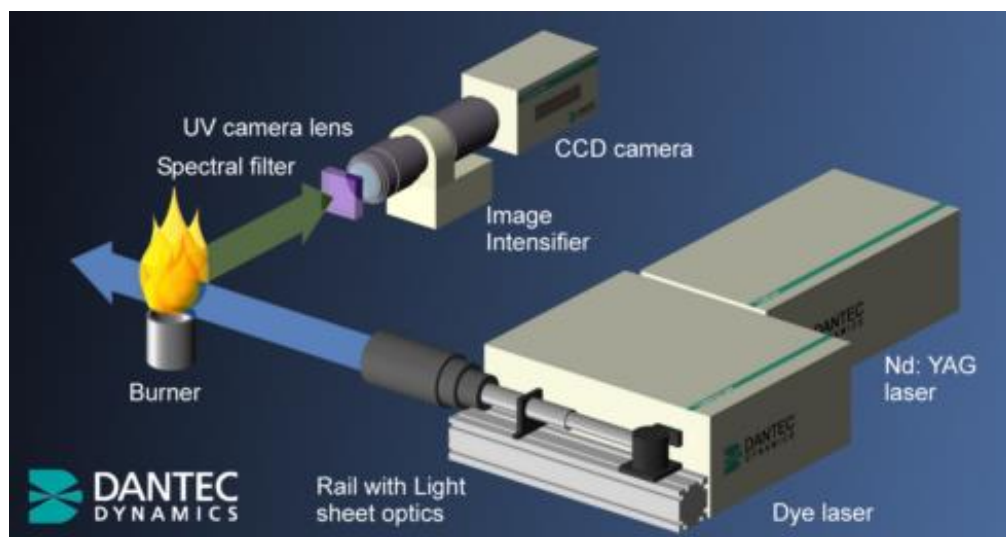
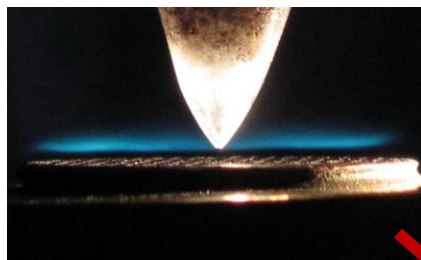
Стехиометрический коэффициент
(equivalence ratio)

$$\phi = \frac{F / O}{(F / O)_{st}}$$



Концентрации соединений

- МПМС
- Хроматография
- ЛИФ (PLIF)



Пламя $C_3H_8/O_2/Ar$

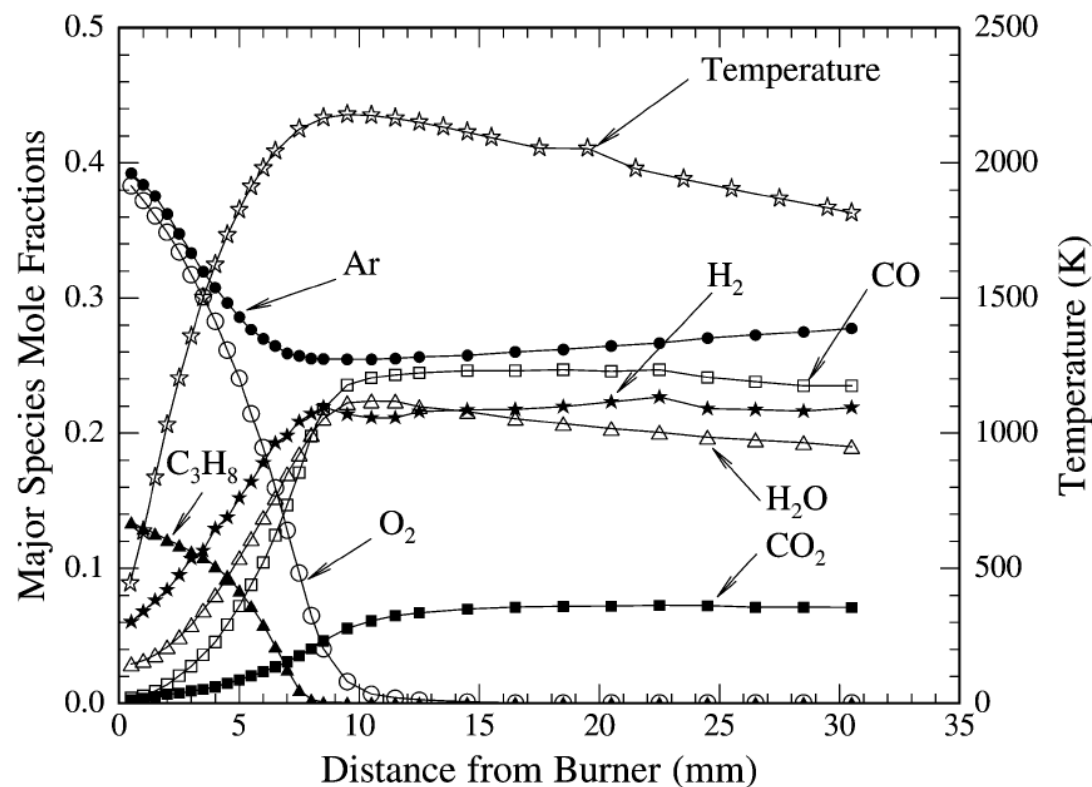


Fig. 3. Mole fraction profiles for the major species: Ar , C_3H_8 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , and H_2 , displayed with the flame temperature profile.

T.A. Cool, K. Nakajima, C.A. Taatjes, A. McIlroy,
P.R. Westmoreland, M.E. Law, A. Morel*

Proceedings of the Combustion Institute 30 (2005) 1681–1688

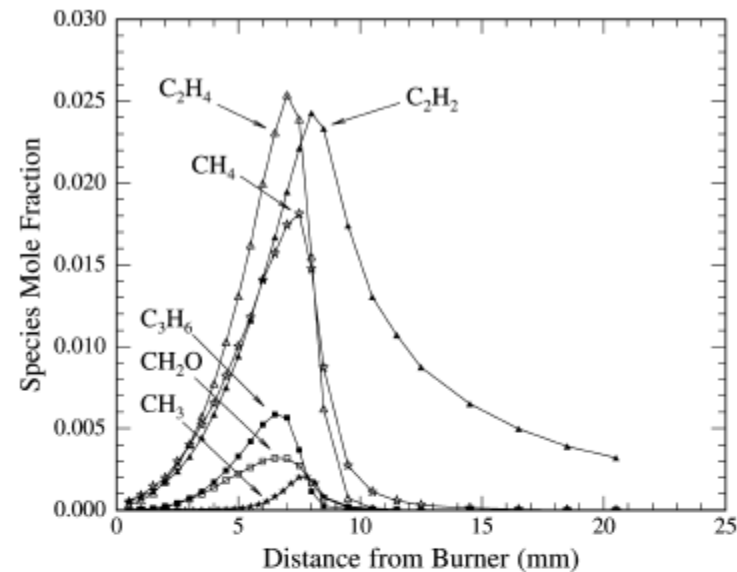


Fig. 4. Mole fraction profiles for the principal products of the decomposition of C_3H_8 (exclusive of H_2).

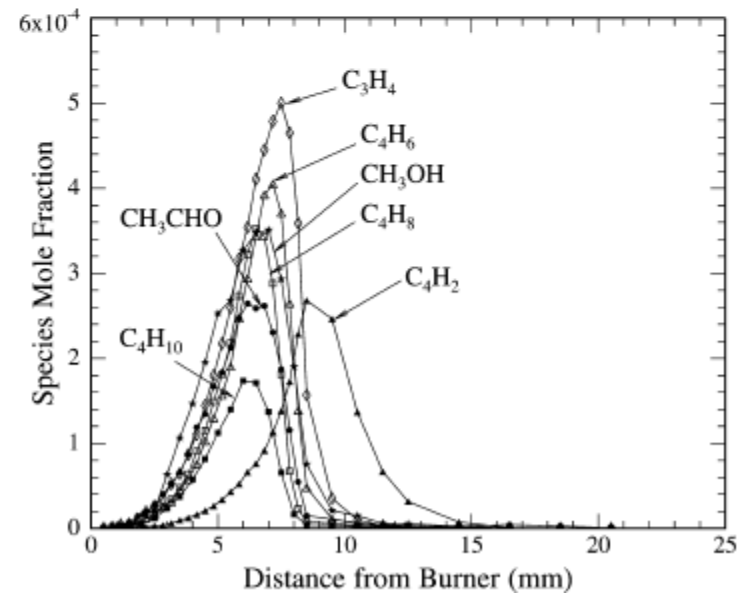
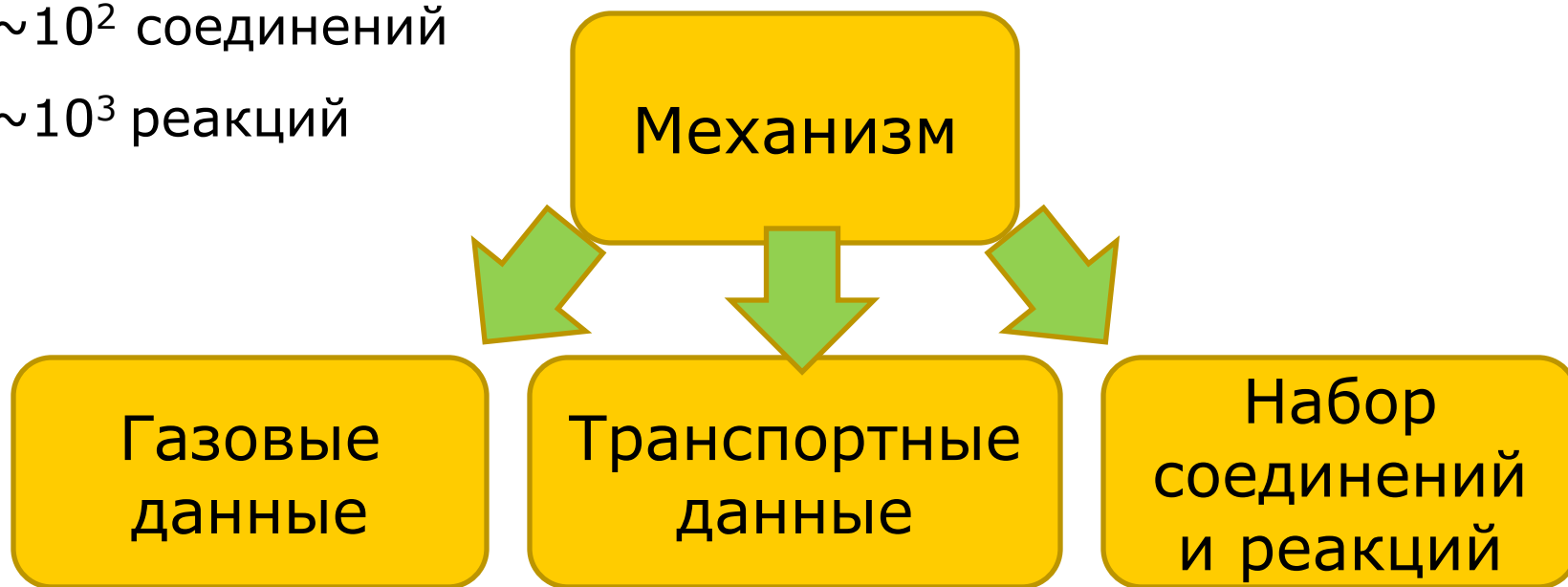


Fig. 5. Mole fraction profiles for additional reaction intermediates.

Кинетические механизмы

$\sim 10^2$ соединений

$\sim 10^3$ реакций



Например:

GRI 3.0 (1999) (горение природного газа)

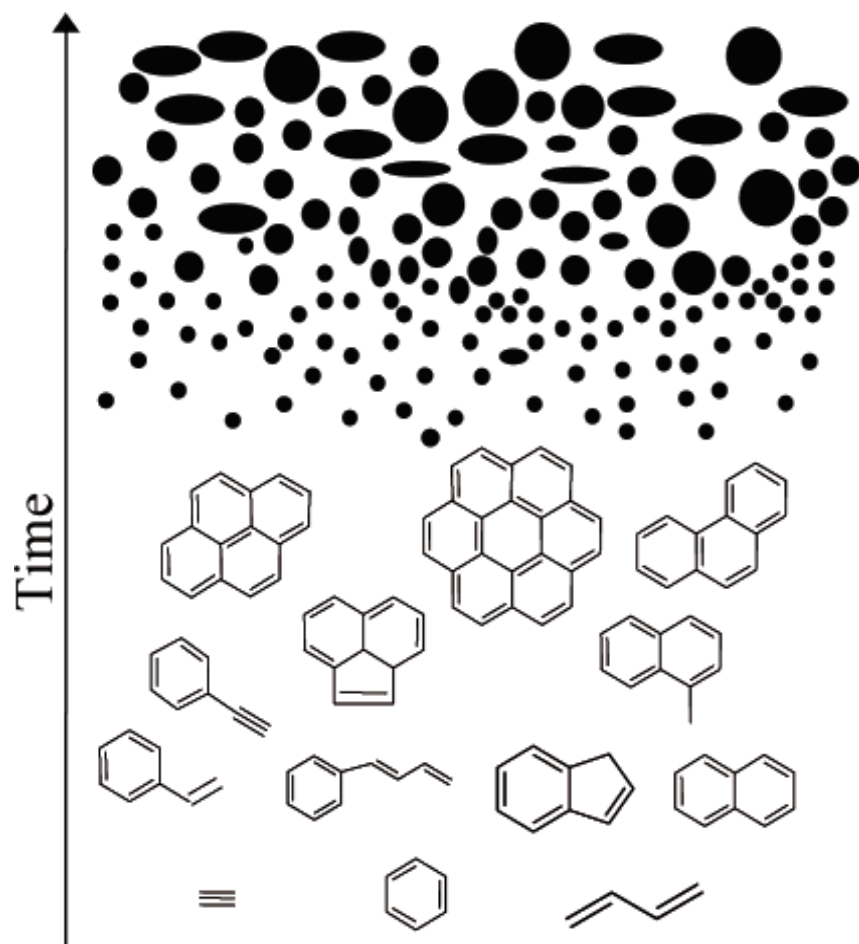
(53 соединения, 325 реакций)

AramcoMech 1.3 (2013) (углеводороды C1-C3)

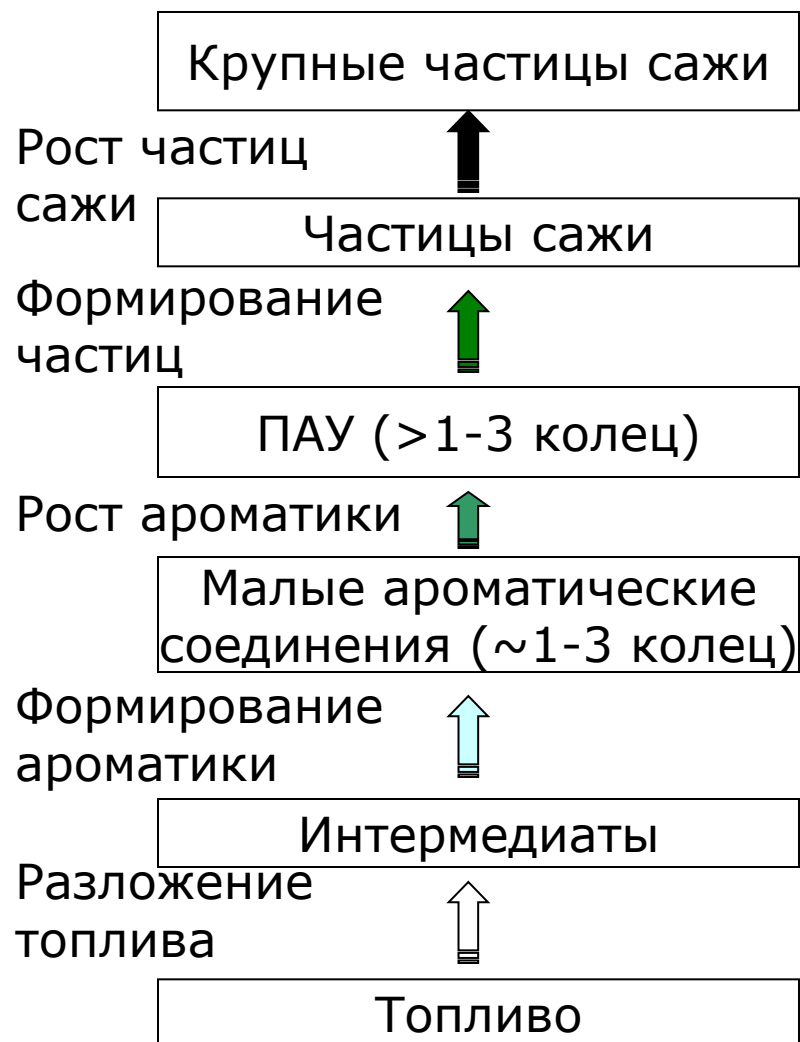
(253 соединения, 1542 реакции)

Сажеобразование

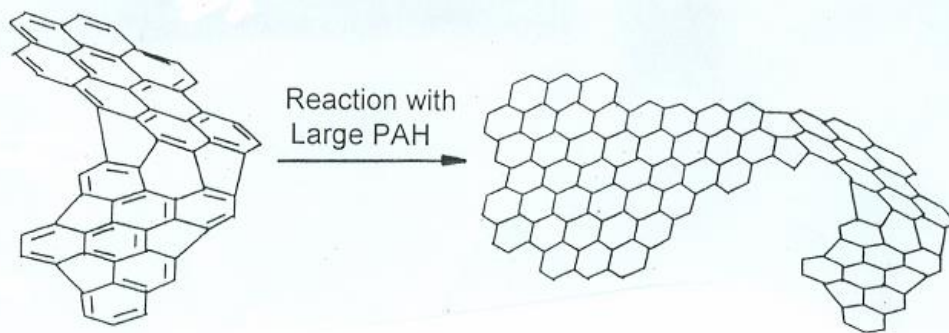
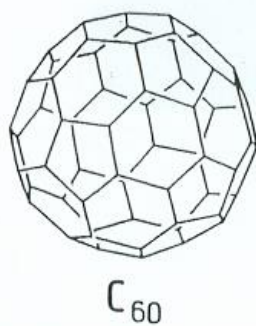
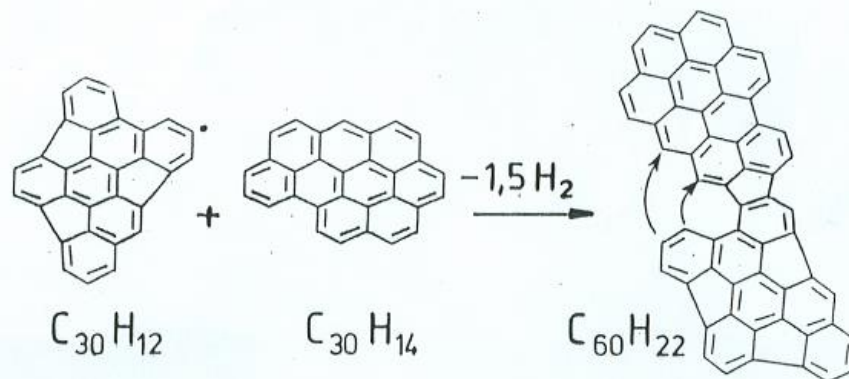
Механизм образования
сажи НАСА – **H**ydrogen
abstraction **AC**etylene
Addition



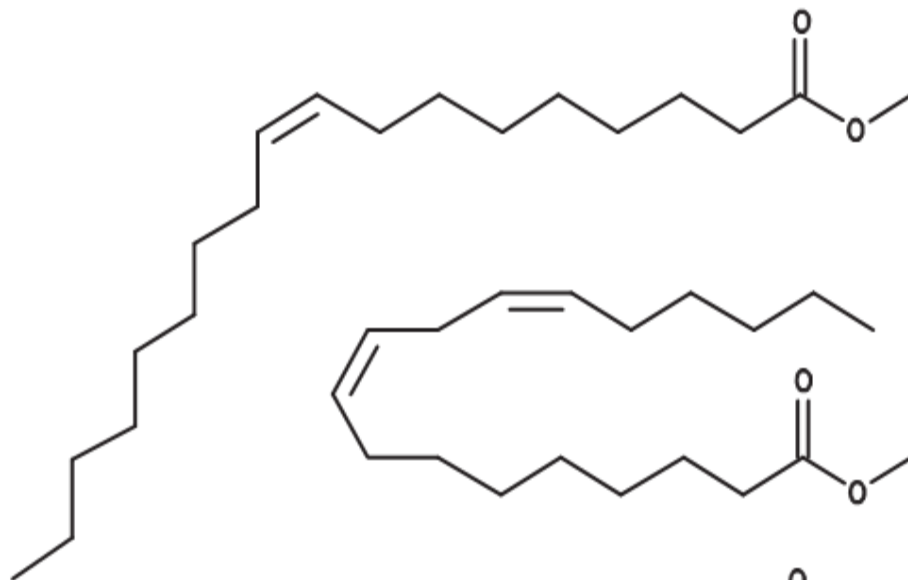
McEnally et al.,
Progres. Energy Combust.
Sci., 2006, 32: 247-294.



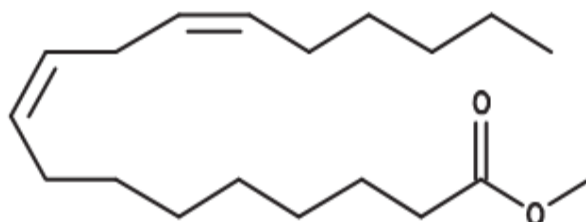
Сажеобразование



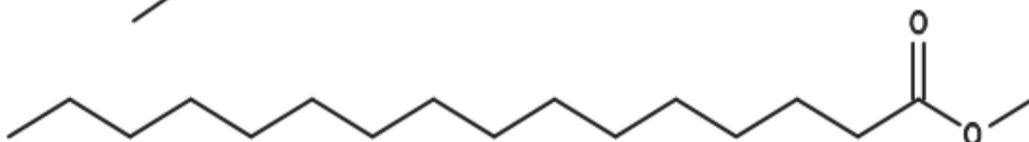
Биодизельное топливо



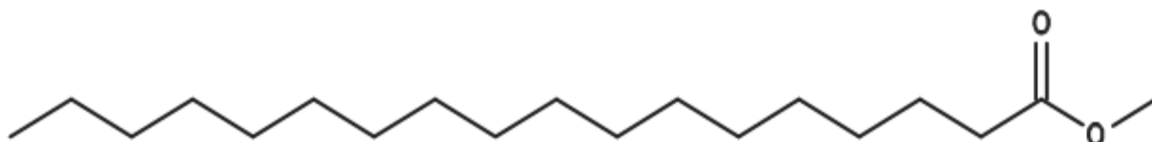
Метилолеат



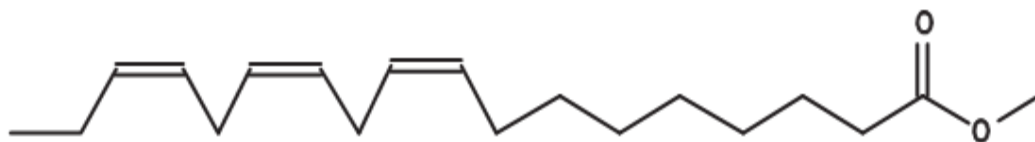
Метиллинолеат



Метилпалмитат

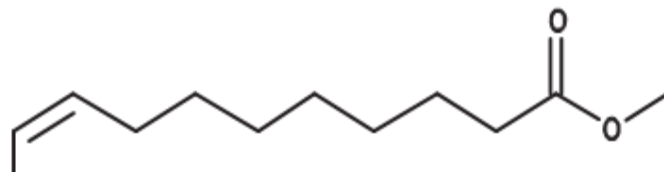


Метилстеарат



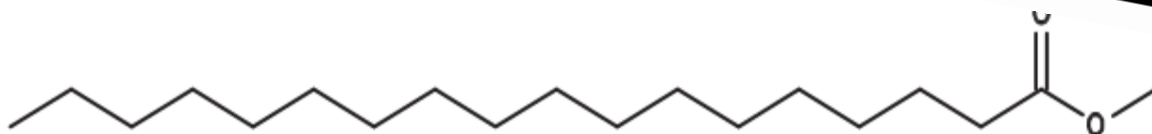
Метиллиноленат

Биодизельное топливо

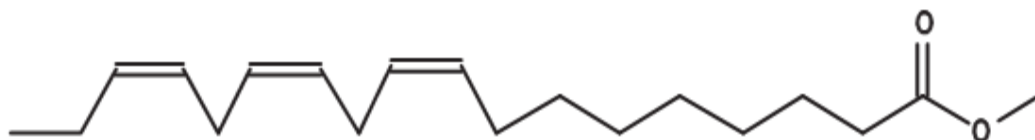


Метилолеат

NO SOOT!

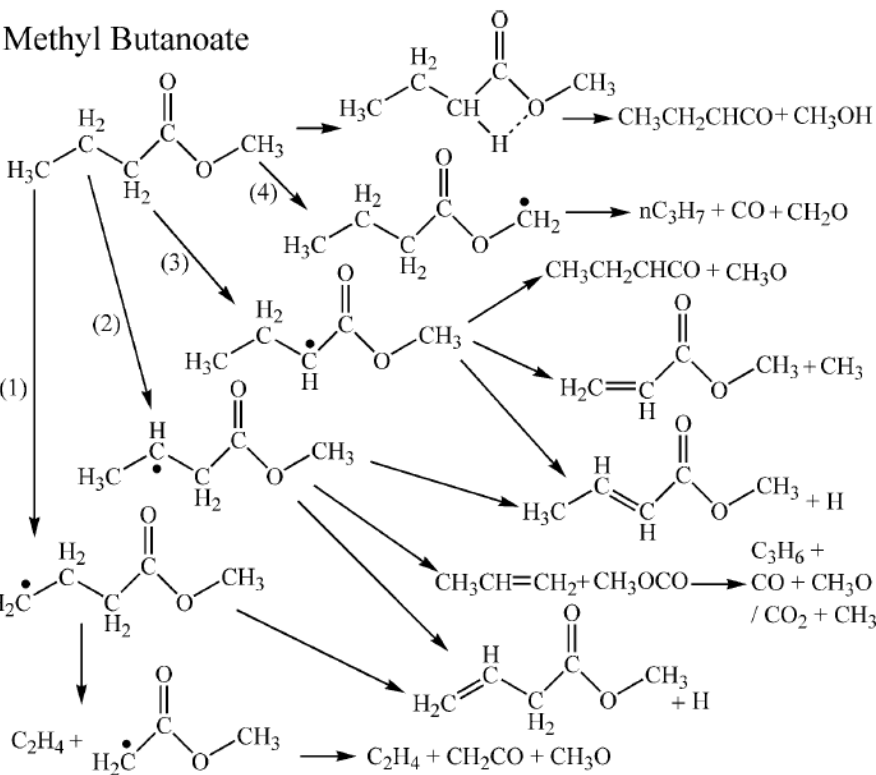


Метил... рат

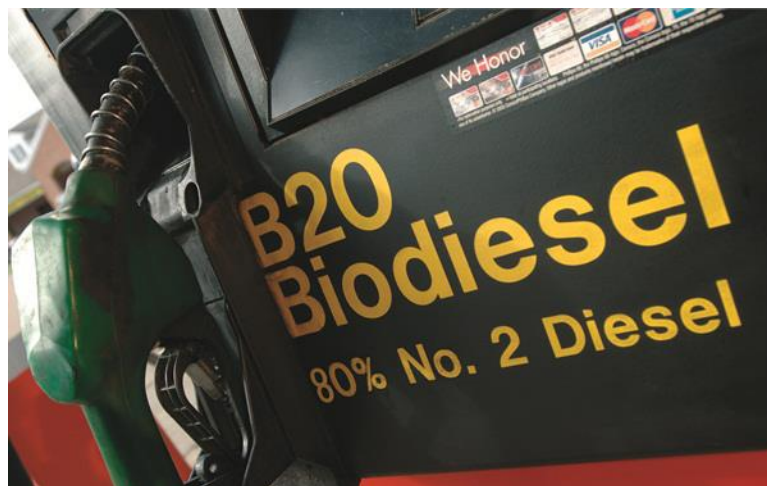


Метиллиноленат

Биодизельное топливо



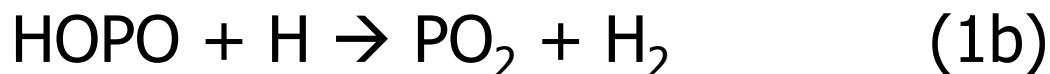
Количество веществ и
реакций возрастает
на **порядок!**



Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 6901–6913

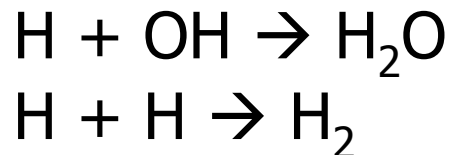
ФОС

Фосфорсодержащие оксиды и оксикислоты (PO_2 , HOPO , $\text{HOPO}_2, \dots$) приводят к каталитической рекомбинации H и OH :

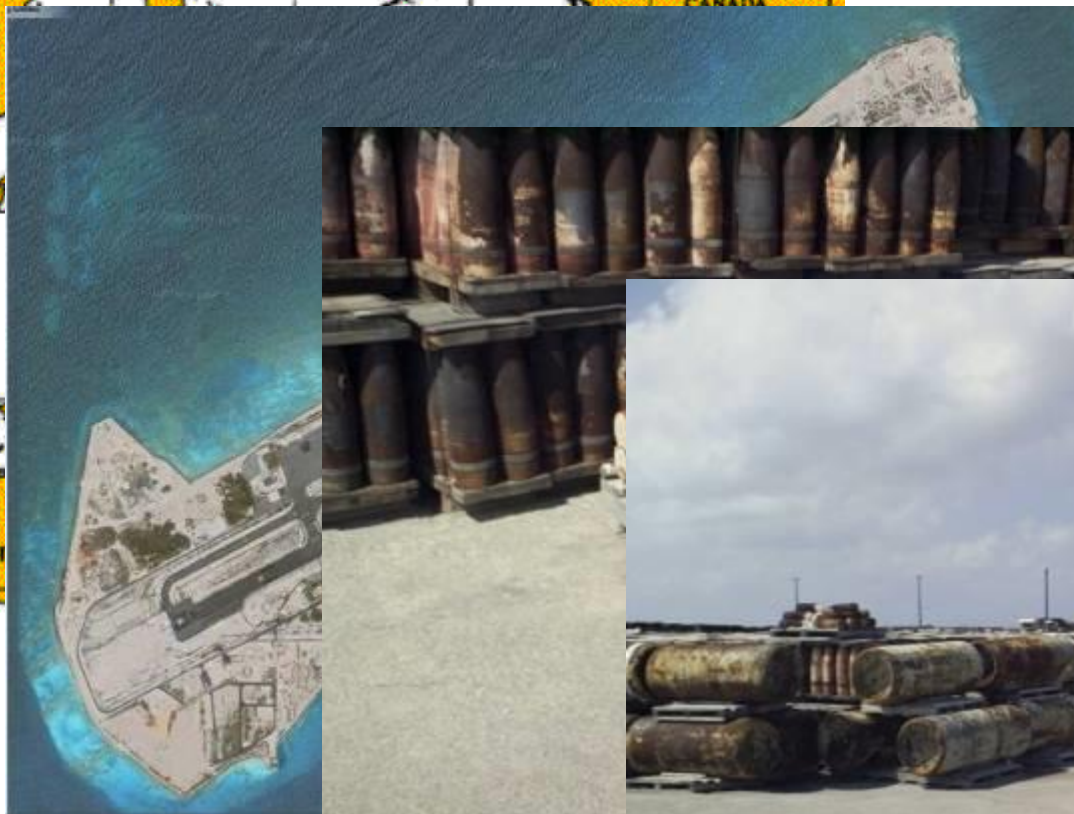


(Twarowski, 1995)

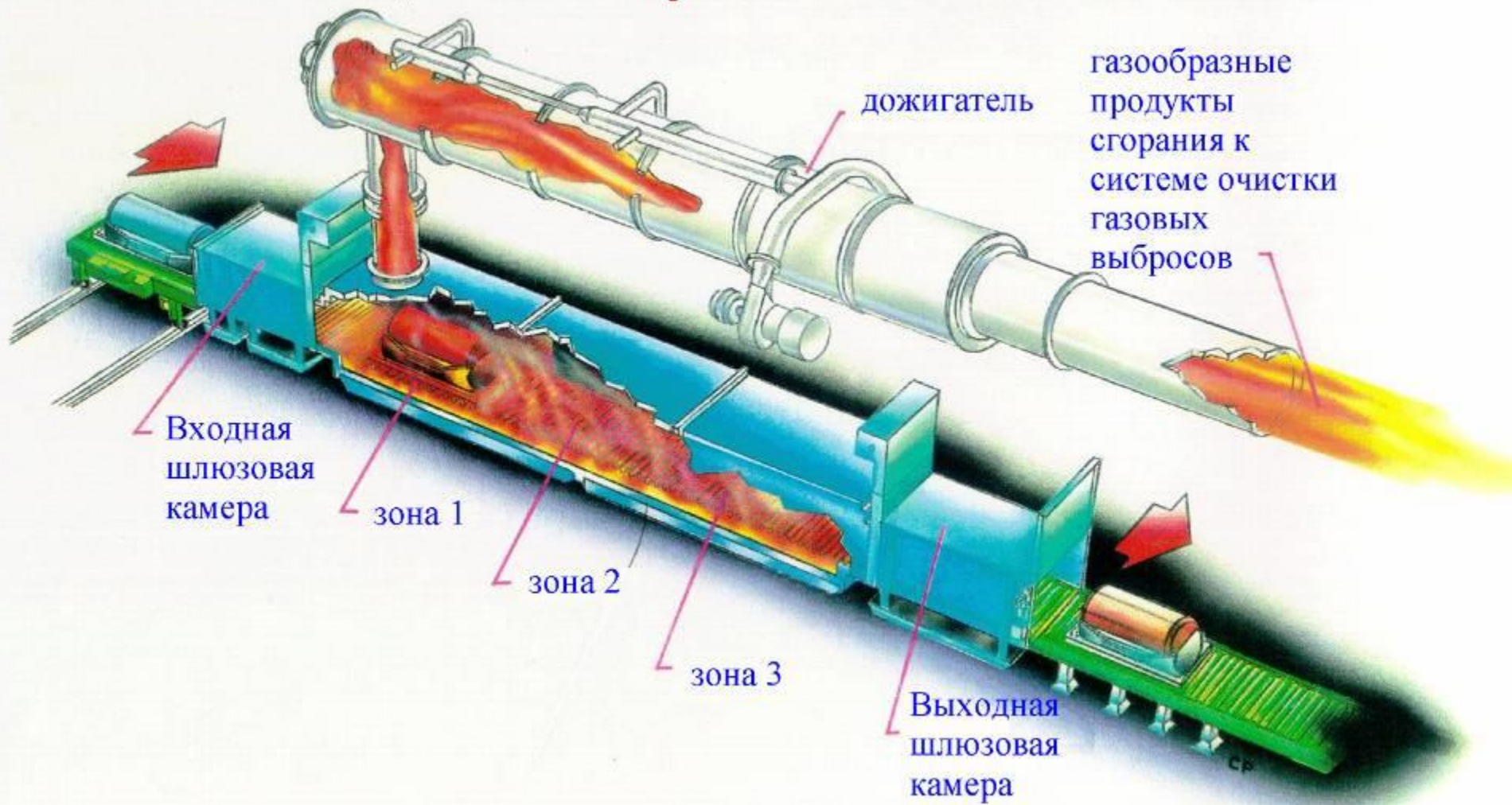
Итоговый эффект:
или



Атолл Джонстон (США)



Печь для сжигания загрязнённых БОВ металлических частей

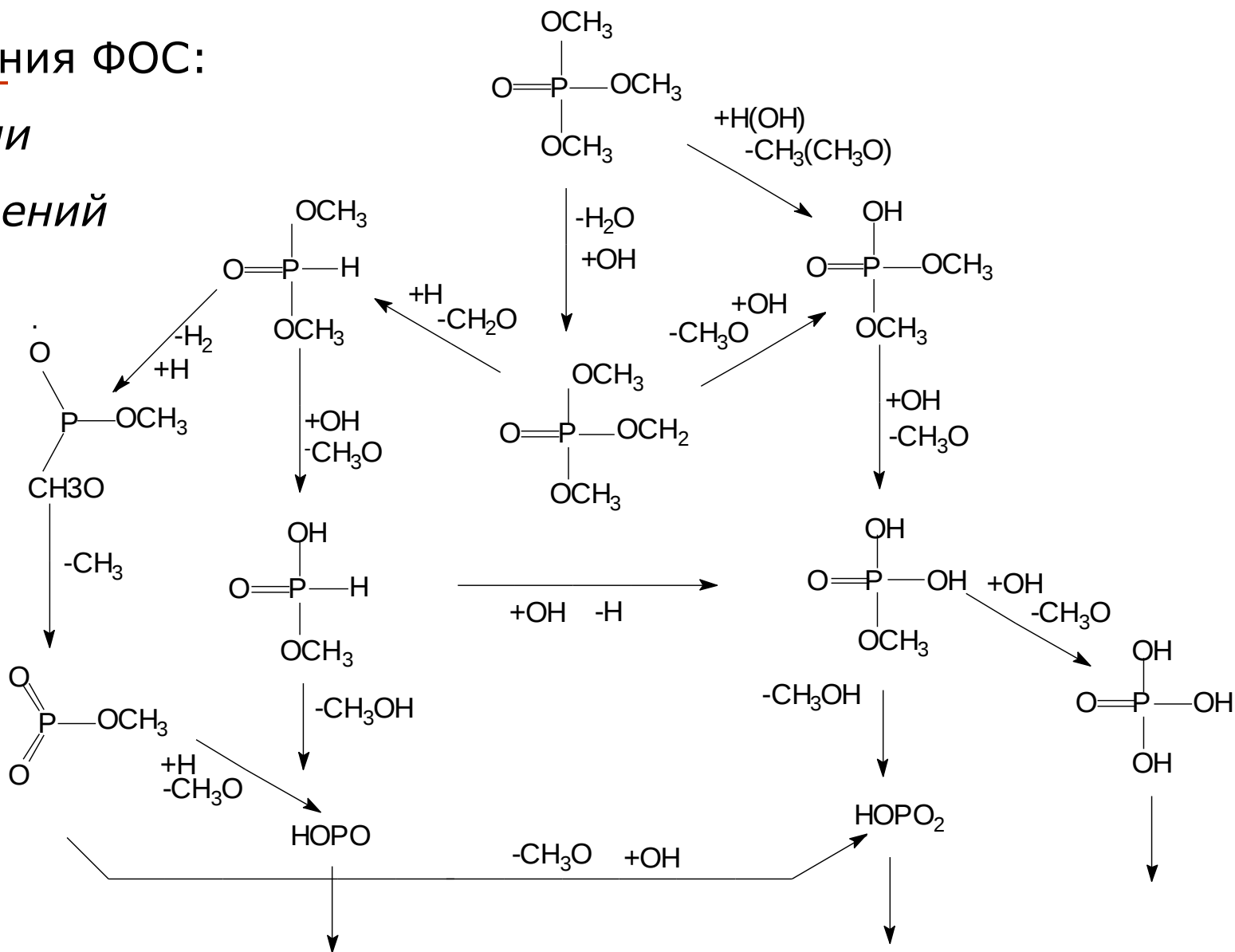


Химический механизм горения ТМФ (симулятор нервно-паралитических отравляющих веществ)

Механизм
превращения ФОС:

34 реакции

14 соединений

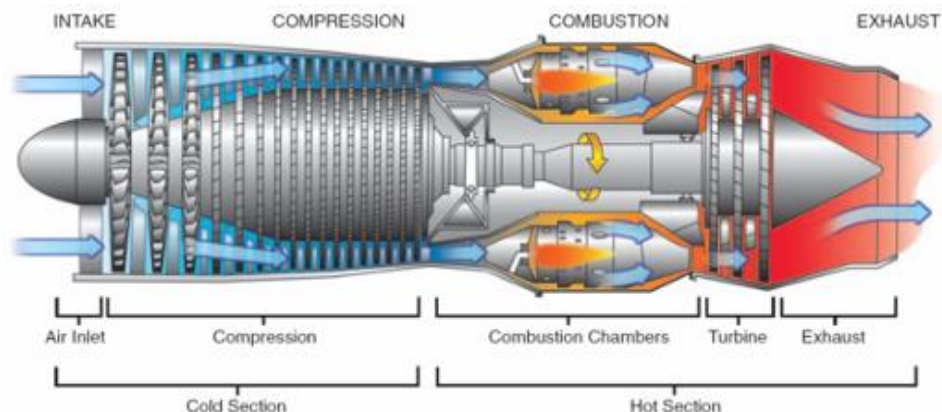


Основные проблемы

- ❑ множество физико-химических процессов, протекающих одновременно
- ❑ сильная чувствительность процесса к условиям
- ❑ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТЬ
 - константы скоростей реакций в механизмах
 - сложность учёта всех интермедиатов
 - проблема редуцирования механизмов
- ❑ сложность с экспериментальной проверки
 - высокие давления и температуры
 - сильная чувствительность процесса к условиям

Заключение

- В настоящее время горение является основным источником энергии.
- Более 85% потребляемой энергии в мире имеет своим источником горение, большинство современных технологий основано на использовании горения.
- Количественное описание этого явления представляет не только чисто научный интерес, но также имеет большое практическое значение.



Цитата умного человека

«Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут».

М. Фарадей, «Химическая история свечи» (1860)



Современное представление

Примеры систем с различным типом пламен

Горючее/окислитель	Движение потока	Примеры
Предварительно перемешанная смесь	Турбулентное	Двигатель внутреннего сгорания с искровым зажиганием Стационарные газовые турбины с низким выходом окислов азота NO_x
	Ламинарное	Плоские пламена Бунзеновские пламена
Предварительно не перемешанная смесь	Турбулентное	Горение распыленного угля Двигатели самолетов Дизельные двигатели (H_2/O_2)-ракетные двигатели
	Ламинарное	Горение древесины Излучающие горелки для обогрева Свечи

Основные уравнения

- Сохранение количества вещества:
$$\sum_i^N \vartheta_i' M_i \rightarrow \sum_i^N \vartheta_i'' M_i$$

- Уравнение диффузии:

$$\frac{dC}{dt} = D \Delta C$$

- Уравнение теплопроводности:

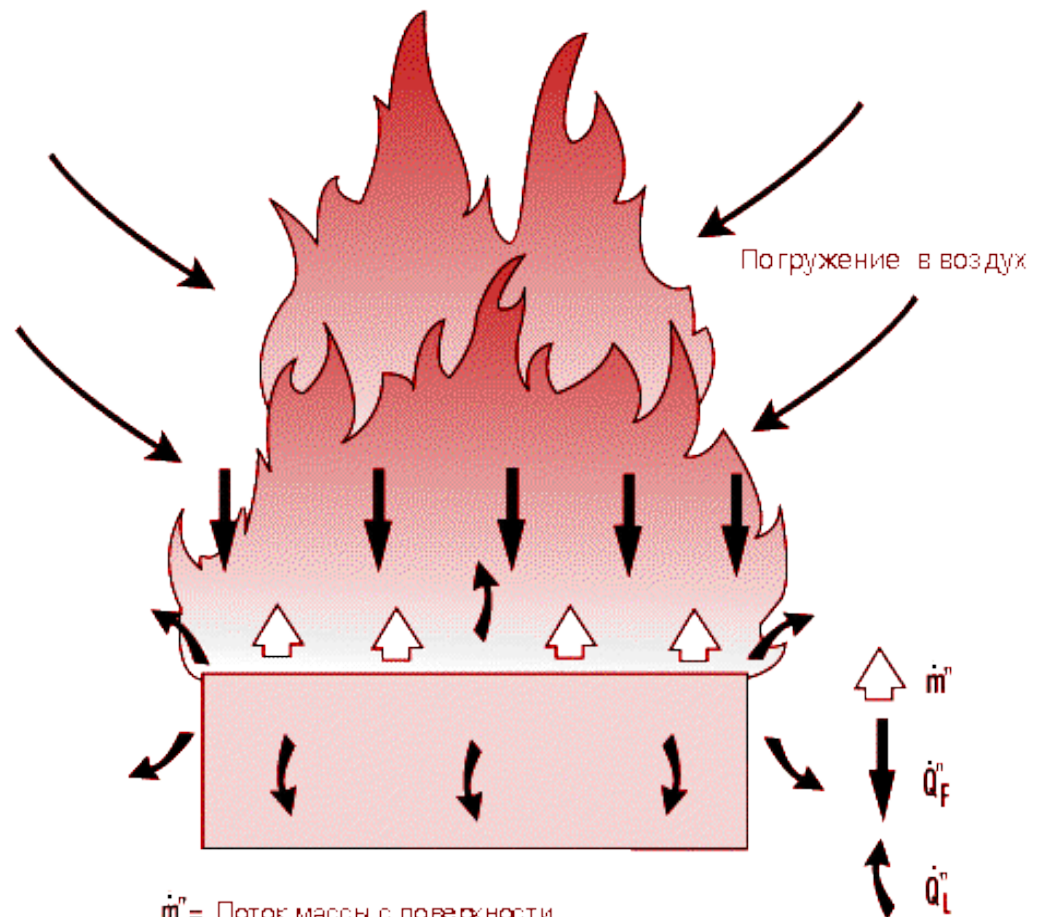
$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T + \frac{q''}{c_p \rho}$$

- Уравнения химической кинетики:

$$\frac{d[OH]}{dt} = \kappa_2 [H][O_2] + \kappa_3 [O][H_2] - \kappa_1 [OH][H_2]$$

Горение жидкости

1. Воспламенение паров жидкости
2. Нагревание жидкости
3. Усиление испарения с поверхности жидкости
4. Увеличение пламени

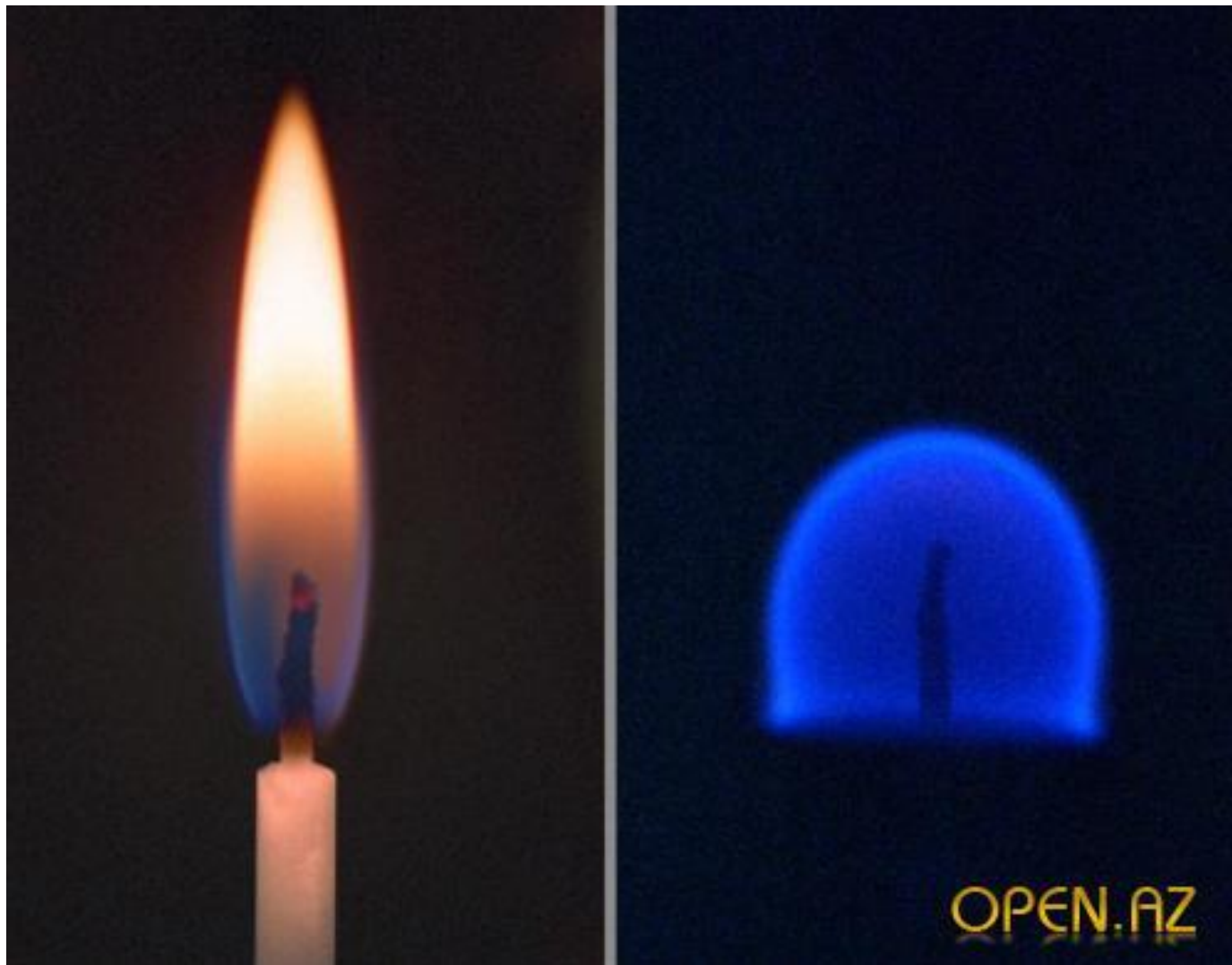


$\dot{m}''$ = Поток массы с поверхности

$\dot{q}_f''$ = Тепловой поток от огня к поверхности

$\dot{q}_l''$ = Тепловые потери (выраженные как тепловой поток от поверхности)

Пламя свечи в невесомости



Современное представление

Горение – быстрый самоподдерживающийся физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением энергии и тепломассообменом с окружающей средой.

