

Министерство образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Кафедра физической химии

О. С. Алехин, Д. В. Королев, А. К. Суворов, К. А. Суворов

РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙНЫМ МЕТОДОМ

Методические указания

Санкт-Петербург

2001

УДК 662.613.12

Алехин О. С., Королев Д. В., Суворов А. К., Суворов К. А. Расчет адиабатической температуры горения энтальпийным методом: Методические указания. СПб., СПбГТИ(ТУ), 2001. — 18 с.

В методических указаниях описана методика расчета адиабатической температуры горения гетерогенных конденсированных систем. Изложение материала пояснено примерами конкретных расчетов.

Методические указания предназначены для студентов III—VI курсов кафедры высокоэнергетических процессов. Могут быть полезны студентам, аспирантам, преподавателям и научным сотрудникам, специализирующимся в области теории горения и разработки пиротехнических составов.

Илл. 3, библиограф. 6 назв.

Рецензент: В. И. Зарембо, д-р хим. наук, профессор,
зав. кафедрой аналитической химии СПбГТИ(ТУ)

Утверждены на заседании методической комиссии химического отделения __.__.01.

Рекомендованы к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ	5
2. РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙНЫМ МЕТОДОМ.....	5
2.1. Случай, когда температура горения лимитируется теплотой сгорания	7
2.1.1. Графический метод определения температуры.....	7
2.1.2. Метод последовательных приближений	11
2.2. Случай, когда температура лимитируется температурой фазового перехода.....	12
ЛИТЕРАТУРА	17

ВВЕДЕНИЕ

Температура горения является одной из наиболее важных характеристик гетерогенных конденсированных систем /1/. Знание температуры горения позволяет установить фазовое состояние продуктов сгорания и предсказать возможность достижения требуемого специального эффекта /2, 3/.

Для оценки температуры горения гетерогенных систем широко применяются расчетные методы /1—4/. В ряде случаев расчетные методы оказываются наиболее предпочтительными, так как экспериментальное определение температуры невозможно или связано с непреодолимыми трудностями.

При расчете температур горения обычно используется допущение об адиабатичности процессов, протекающих при горении. Вычисляемые таким образом температуры являются верхней оценкой. Истинные температуры горения ниже адиабатических вследствие тепловых потерь в окружающую среду.

В методических указаниях рассмотрена последовательность расчет адиабатической температуры горения и приведены примеры конкретных расчетов.

1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

В основе расчета лежит предположение о том, что все тепло, выделяющееся в результате горения, затрачивается на нагревание продуктов реакции.

За адиабатическую температуру горения принимается температура, при которой численное значение энтальпии продуктов сгорания совпадает с тепловым эффектом реакции.

Расчеты проводятся, исходя из следующих допущений:

- 1) состав продуктов реакции точно известен;
- 2) горение происходит при постоянном давлении;
- 3) все тепло, выделяющееся в процессе реакции, расходуется на нагревание продуктов сгорания.

2. РАСЧЕТ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙНЫМ МЕТОДОМ

Расчет адиабатической температуры энтальпийным методом проводят, двигаясь по так называемым "критическим точкам" на температурной оси /2/. "Критические точки" соответствуют значениям температур полиморфных и фазовых переходов продуктов реакции горения. Такая последовательность расчетов обусловлена тем, что в "критических точках" происходит изменение коэффициентов в уравнении зависимости теплоемкости от температуры и осуществляются затраты тепла на фазовые (полиморфные) переходы.

Расчет осуществляется в несколько этапов.

- *Первый этап.* На этом этапе расчета производят упорядочение исходных данных в порядке возрастания значений "критических температур", определяют границы температурных интервалов T_i , в которых будут рассчитываться изменения энтальпии продуктов реакции.

- *Второй этап.* Осуществляют расчет теплового эффекта реакции Q по закону Гесса.

• *Третий этап.* Рассчитывают изменение энтальпии продуктов сгорания ΔH_i в каждом температурном интервале, начиная с первого. Полученное значение сравнивают с тепловым эффектом реакции. Если рассчитанное значение изменения энтальпии превышает тепловой эффект реакции, считают, что температурный интервал, в котором находится искомая температура горения, найден.

При выполнении конкретных расчетов встречаются два случая, при которых:

- температура горения лимитируется теплотой сгорания (рис. 1, *a*);
- температура горения лимитируется теплотой фазового перехода (рис. 1, *б*).

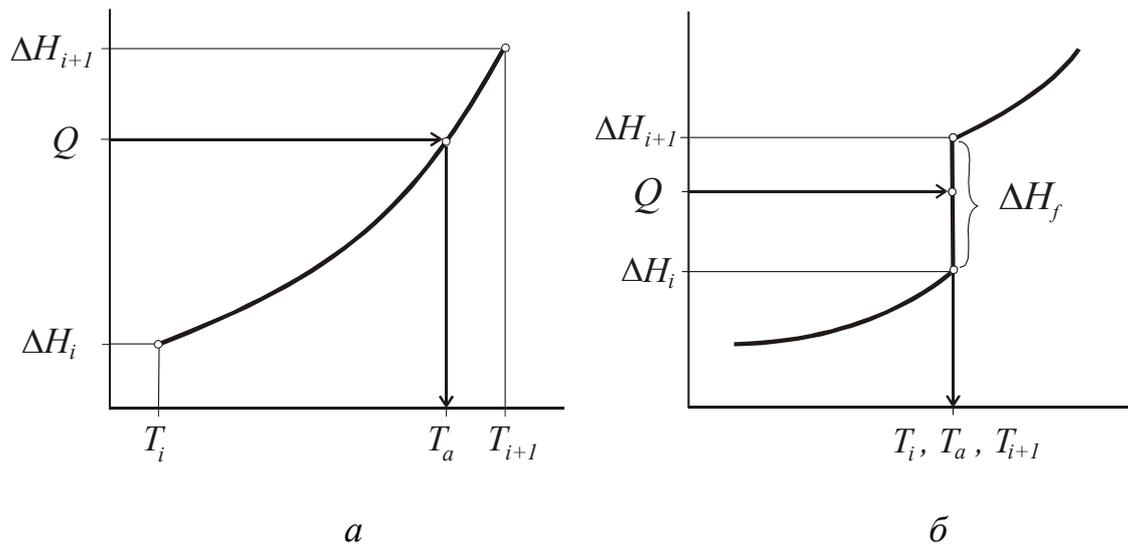


Рис. 1. Иллюстрация к расчету адиабатической температуры: *a* — температура горения лимитируется теплотой сгорания; *б* — температура горения лимитируется теплотой фазового перехода одного из продуктов сгорания; Q — теплота реакции горения по уравнению Гесса; ΔH_i — изменение энтальпии продуктов реакции по уравнению Кирхгофа; T_i — "критическая точка"; T_a — адиабатическая температура горения; ΔH_f — теплота фазового перехода одного из продуктов реакции

2.1. Случай, когда температура горения лимитируется теплотой сгорания

В случае, когда температура горения лимитируется теплотой сгорания, для определения температуры горения необходимо решить относительно T_a уравнение

$$Q = \Delta H_i + \sum_{i=1}^n \zeta_i \int_{T_i}^{T_a} C_p dT \quad (1)$$

где T_a — искомая адиабатическая температура горения;
 T_i — левая граница рассматриваемого температурного интервала;
 ΔH_i — тепло, поглощенное продуктами реакции в диапазоне температур 298- T_i ;
 ζ_i — стехиометрические коэффициенты перед продуктами реакции горения;
 n — количество продуктов реакции горения.

Решение уравнения (1) можно получить графическим и аналитическим методами.

2.1.1. Графический метод определения температуры

Графически решение уравнения (1) получается построением кривой поглощаемого веществом тепла в рассматриваемом интервале температур. Точка пересечения кривой с горизонталью, соответствующей тепловому эффекту реакции, определяет искомую температуру. Данный метод исключает необходимость проведения трудоемкого интегрирования и особенно удобен, когда продуктом реакции является одно вещество.

ПРИМЕР 1. Рассчитайте адиабатическую температуру взаимодействия тантала с углеродом в соответствии с уравнением реакции $Ta + C = TaC$.

РЕШЕНИЕ

Теплота реакции взаимодействия тантала с углеродом равна

$$Q = -\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{TaC} = 34600 \text{ кал} (144,6 \text{ кДж}).$$

Количество тепла, поглощаемое TaC при нагревании, описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \int_{298}^T C_{p,\text{TaC}} dT = \int_{298}^T (10.347 + 2.71 \times 10^{-3} T + 2.1 \times 10^{-5} T^{-2}) dT = \\ &= (T - 298) \left(10.347 + 2.71 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times (T + 298) + 2.1 \times 10^{-5} \times \frac{1}{298 \times T} \right) \text{ кал}. \end{aligned}$$

Осуществляем расчет ΔH_T при различных температурах:

Температура, К	2400	2500	2600	2700	2800
ΔH_T , кал	30051	31753	33482	35238	37021

Полученные результаты наносим на график (рис. 2). Графическое решение дает адиабатическое значение температуры реакции, равное 2660 К.

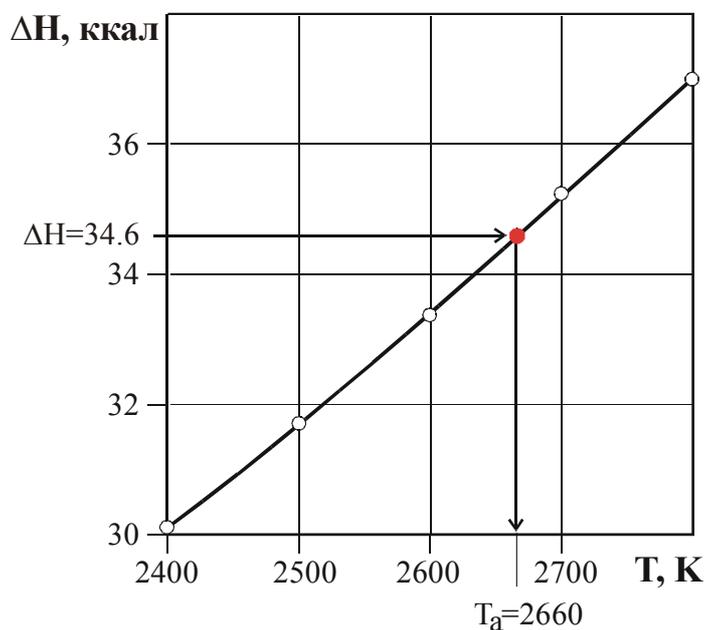


Рис. 2. Графическое определение адиабатической температуры реакции взаимодействия тантала с углеродом

ОТВЕТ: 2660 К

ПРИМЕР 2. Рассчитайте адиабатическую температуру реакции горения смеси алюминия с оксидом кремния, протекающую по уравнению $4Al + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si$.

РЕШЕНИЕ

Теплота реакции горения равна 637 кДж.

В соответствии с термодинамическими характеристиками продуктов реакции (табл. 1) критическими температурами являются: 1683, 2300 и 2750 К.

Таблица 1

Термодинамические характеристики кремния и оксида алюминия

Вещество	$-\Delta H_{298}$, кДж/моль	Фаза	$T_{пр}$, К	$\Delta H_{пр}$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + dT^2$			Интервал температур, К
					a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
Si	0	тв	1683	46.47	23.86	4.271	-4.438	298—1683
		ж	2750	297	31.0	—	—	1683—2500
Al ₂ O ₃	1675.6	тв	2300	109	109.36	18.372	-30.434	298—2300
		ж	разл.	-	138	-	-	2300—2500

Расчет изменения энтальпии продуктов сгорания осуществляем по температурным интервалам, соответствующим критическим точкам. После каждого шага вычислений производим сопоставление полученного значения изменения энтальпии с тепловым эффектом реакции.

Шаг первый. Интервал 298—1683 К

$$\begin{aligned}
 H_1 = & 3 \int_{298}^{1683} C_{p, Si} dT + 2 \int_{298}^{1683} C_{p, Al_2O_3} dT = 3(1683 - 298) \cdot 23.86 + \\
 & + 4.271 \cdot 10^{-3} \cdot 3(1683 + 298) - \frac{4.438 \cdot 10^5}{1683 \cdot 298} \cdot 3(1683 - 298) + \\
 & + 18.372 \cdot 10^{-3} \cdot 2(1683 + 298) - \frac{30.434 \cdot 10^5}{1683 \cdot 298} \cdot 2(1683 - 298) = 449556 \text{ Дж}
 \end{aligned}$$

Шаг второй. Температура 1683 К

С учетом затрат тепла на плавление кремния при температуре

1683 К изменение энтальпии продуктов реакции составит

$$\Delta H_{1683} = \Delta H_1 + 3 \cdot \Delta H_{\text{прSi}} = 449566 + 3 \cdot 46470 = 588976 \text{ Дж} \approx 589 \text{ кДж}$$

Шаг третий. Интервал 1683—2300 К

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = & 3 \cdot \int_{1683}^{2300} C_p \text{Si} dT + 2 \cdot \int_{1683}^{2300} C_p \text{Al}_2\text{O}_3 dT = 3 \cdot (2300 - 1683) \cdot 31.0 + \\ & + 2 \cdot (2300 - 1683) \left[109.36 + 18.372 \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (2300 - 1683) - \right. \\ & \left. - \frac{30.434 \cdot 10^5}{2300 \cdot 1683} \right] = 236511 \text{ Дж} \approx 236 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Таким образом, при нагревании продуктов реакции до температуры 2300 К изменение энтальпии составляет

$$\Delta H_{2300} = \Delta H_{1683} + \Delta H_2 = 589 + 236 = 825 \text{ кДж},$$

что превышает тепловой эффект реакции, равный 637 кДж. Следовательно, искомая температура реакции находится в интервале 1683—2300 К. Для ее нахождения в первом приближении можно воспользоваться графическим способом (рис. 3).

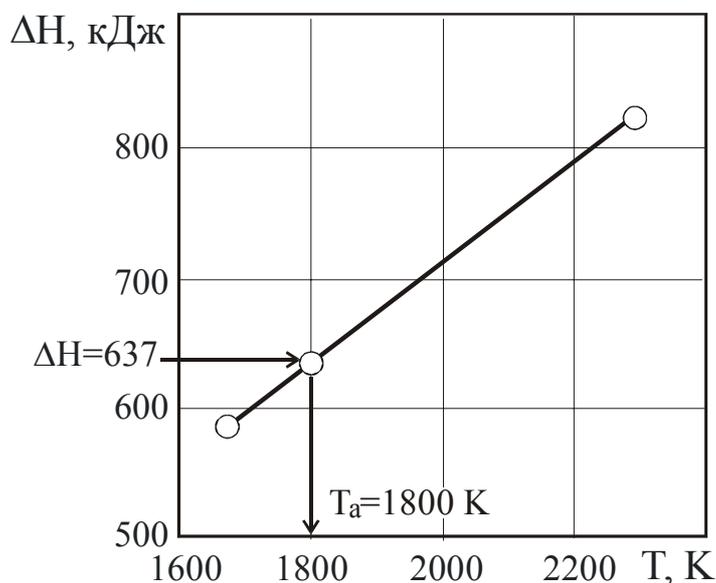


Рис. 3. Оценка адиабатической температуры горения графическим методом

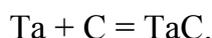
ОТВЕТ: 1800 К

2.1.2. Метод последовательных приближений

В общем виде аналитическое выражение для решения уравнения (1) получить невозможно. Решение находится численными методами, в частности, методом половинного деления. В соответствии с этим методом расчет тепла, поглощаемого продуктами реакции на каждом последующем шаге вычислений, осуществляется при температуре, равной середине интервала, содержащего искомую температуру.

В качестве исходного приближения выбирается температура, равная середине предполагаемого температурного интервала, содержащего температуру горения. Вычисление прекращается, когда рассчитываемое значение теплоты, поглощенной продуктами реакции, с заданной степенью точности совпадает с тепловым эффектом реакции.

ПРИМЕР 3. Определите численным методом адиабатическую температуру реакции



РЕШЕНИЕ

Из графического решения, полученного в примере 1, ясно, что адиабатическая температура находится в диапазоне 2600—2700 К. В качестве исходного приближения принимаем температуру 2650 К. Расчеты проводим по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \int_{298}^T C_{p, \text{TaC}} dT = \int_{298}^T (10.347 + 2.71 \times 10^{-3} T + 2.1 \times 10^{-5} T^2) dT = \\ &= (T - 298) \left[10.347 + 2.71 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} (T + 298) + 2.1 \times 10^{-5} \times \frac{1}{3} (T^3 - 298^3) \right] \text{ кал.} \end{aligned}$$

Все расчеты сведены в таблицу (табл. 2).

Расчет адиабатической температуры реакции $T_a + C = TaC$
методом последовательных приближений

Шаг вычислений	T, К	ΔH , кал	Температура для последующего шага вычислений	Примечание
0	2600	33482	Исходные данные	Тепловой эффект реакции равен 34600 кал
	2700	35238		
1	2650	34357	2675	
2	2675	34796	2662	
3	2662	34568	2668	
4	2668	34673	2665	
5	2665	34620	2663	
6	2663	34585	2664	
7	2664	34603	Конец расчетов	

ОТВЕТ: 2664 К

Метод последовательных приближений легко реализуется на ЭВМ.

На практике, как правило, расчет адиабатической температуры осуществляется с точностью 30—50 градусов. При отсутствии ЭВМ такая точность расчетов достигается графическим методом.

2.2. Случай, когда температура лимитируется температурой фазового перехода

Как уже указывалось, в этом случае за температуру горения принимается температура фазового перехода, равная соответствующей "критической температуре".

Уравнения теплового баланса можно записать следующим об

разом:

$$Q_{сг} = \sum_{i=1}^n K_i \Delta H + \alpha K H_{np} \quad (2)$$

где $Q_{сг}$ — тепловой эффект реакции;

ΔH — тепло, поглощенное продуктами реакции в интервале температур 298 — T;

α — степень фазового превращения продукта сгорания;

H_{np} — теплота превращение продукта;

K_i — стехиометрические коэффициенты.

Из уравнения (2) можно вывести формулу для расчета степени превращения

$$\alpha = \frac{Q_{сг} - \sum \Delta H_i K_i}{K_i H_{np}}$$

ПРИМЕР 4. Рассчитайте адиабатическую температуру реакции горения медно-циркониевого термита, соответствующей уравнению
 $0.3995 \text{ Zr} + 0.7990 \text{ CuO} = 0.3995 \text{ ZrO}_2 + 0.7990 \text{ Cu}$

РЕШЕНИЕ

Для расчета теплоты сгорания смеси используем значения стандартных теплот образования исходных веществ и продуктов реакции

Вещество	Zr	CuO	ZrO ₂	Cu
$-\Delta H_{f,298}$, кДж/моль	0	155,3	1094,8	0

По закону Гесса теплота реакции горения равна

$$\begin{aligned} Q_{сг} &= \sum \Delta H_{кон} - \sum \Delta H_{нач} = (0.3995 \Delta H_{ZrO_2} + 0.7990 \Delta H_{Cu}) - (0.3995 \Delta H_{Zr} + \\ &+ 0.7990 \Delta H_{Zr} + 0.7990 \Delta H_{CuO}) = (0.3995 \cdot 1094.8 + 0.7990 \cdot 0) - \\ &- (0.3995 \cdot 0 + 0.7990 \cdot 155.3) \approx 313.29 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Для расчета адиабатической температуры горения воспользуемся термодинамическими свойствами продуктов реакции (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические свойства оксида циркония и меди

Веще- ство	$-\Delta H_{298}$, кДж/моль	Фаза	T_p , К	$\Delta H_{пр}$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + dT^2$, Дж/(моль К)			Интервал температур, К
					a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
ZrO ₂	1094.8	ТВ (α)	1478	5.945	69,67	7,4	—14,07	298—1478
		ТВ	2950	87,1	74,53	—	—	1478—2950
Cu	0	ТВ	1356	13,2	22,65	6,28	—	298—1356
		ж	2868	304,8	31,40	—	—	1356—2500

Расчет будем вести, двигаясь по "критическим точкам", соответствующим температурам фазовых переходов продуктов реакции: 1356, 1478, 2868 и 2950 К. После каждого шага расчета производим сопоставление теплосодержания продуктов реакции с теплотой сгорания.

Для удобства расчетов введем условные обозначения:

Температура (интервал), К	298 — 1356	1356	1356 — 1478	1478	1478 — 2868	2868
Изменение энтальпии в температурном интервале	ΔH_1	ΔH_{1356}	ΔH_2	ΔH_{1478}	ΔH_3	ΔH_{2868}
Общее теплосодержание продуктов реакции	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6

Шаг первый. Интервал 298—1356 К

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 0.3995 \int_{298}^{1356} C_{p_{ZrO_2}} dT + 0.7990 \int_{298}^{1356} C_{p_{Cu}} dT = \\ &= 0.3995 \int_{298}^{1356} (69.677 + 7.54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 14.07 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) dT + \\ &+ 0.7990 \int_{298}^{1356} (22.65 + 6.28 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = 54.15 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Поскольку $Q_2 = \Delta H_1 < Q_1$ расчет продолжаем

Шаг второй. Температура 1356 К

Рассчитываем теплоту плавления меди при температуре 1356 К

$$\Delta H_{1356} = 0.7990 \cdot \Delta H_{\text{пл. Cu}} = 0.7990 \cdot 13.02 = 10.40 \text{ кДж}$$

С учетом теплоты плавления меди затраты тепла на нагрев продуктов реакции до 1356 К составляет

$$Q_2 = Q_1 + \Delta H_{1356} = 54.15 + 10.40 = 64.55 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q_2 < Q_{\text{сг}}$, расчет продолжаем.

Шаг третий. Интервал 1356—1478 К

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= 0.3995 \int_{1356}^{1478} C_{p_{\text{ZrO}_2}} dT + 0.7990 \int_{1356}^{1478} C_{p_{\text{Cu}}} dT = \\ &= 0.3995 \int_{1356}^{1478} (69.57 + 7.54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 14.07 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}) dT + \end{aligned}$$

$$Q_3 = Q_2 + \Delta H_2 = 64.55 + 6.94 = 71.49 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q_3 < Q_{\text{сг}}$, расчет продолжаем.

Шаг четвертый. Температура 1478 К

$$\Delta H_{1478} = 0.3995 \cdot \Delta H_{\text{ZrO}_2(\alpha)} = 0.3995 \cdot 5.945 = 2.38 \text{ кДж}$$

$$Q_4 = Q_3 + \Delta H_{1478} = 71.49 + 2.38 = 73.87 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q_4 < Q_{\text{сг}}$, расчет продолжаем.

Шаг пятый. Интервал 1478—2868 К

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= 0.3995 \int_{1478}^{2868} C_{p_{\text{ZrO}_2}} dT + 0.7990 \int_{1478}^{2868} C_{p_{\text{Cu}}} dT = \\ &= 0.3995 \int_{1478}^{2868} 74.53 dT + 0.799 \int_{1478}^{2868} 31.4 dT = 76260.035 \text{ Дж} = 76.26 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$Q_5 = Q_4 + \Delta H_3 = 73.87 + 76.26 = 150.13 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q_5 < Q_{\text{сг}}$, расчет продолжаем.

Шаг шестой. Температура 2868 К

$$\Delta H_{2868} = 0.7990 \cdot \Delta H_{исп\ Cu} = 0.799 \cdot 304.8 = 243.54 \text{ кДж}$$

$$Q_6 = Q_5 + \Delta H_{2868} = 150.13 + 243.54 = 393.67 \text{ кДж}$$

Поскольку $Q_6 > Q_{сг}$, дальнейшие расчеты по "критическим точкам" прекращаем. За адиабатическую температуру горения медно-циркониевого термита принимаем температуру кипения меди, равную 2868 К.

ОТВЕТ: 2868 К

Из условия равенства теплосодержания продуктов реакции и теплоты сгорания смеси можно рассчитать степень перехода меди в парообразное состояние.

При вычислении значения интеграла $\int_{1478}^{2868} C_{pCu} dT$ предполагается, что коэффициенты уравнения, описывающего изменение теплоемкости меди в интервале 1356—2500 К, остаются неизменными вплоть до температуры 2868 К.

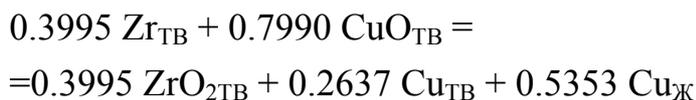
Имеем

$$Q_5 + 0.7990 \cdot \Delta H_{исп\ Cu} = Q_{сг}$$

откуда

$$\alpha = \frac{Q_{сг} - Q_5}{\Delta H_{исп\ Cu} \cdot 0.799} = \frac{313.29 - 150.13}{304.82 \cdot 0.799} \approx 0.67$$

Таким образом, уравнение реакции горения медно-циркониевого термита можно записать следующим образом:



ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский А. А. Основы пиротехники. — М.: Машиностроение, 1973. — 320 с.

2. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка, ОИХФ, АН СССР, 1975. — С. 174—188.

3. Синярев Г. В., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.— 264 с.

4. Челышев В. П., Шехтер Б. И., Шушко Л. А. Теория горения и взрыва: Учебное пособие / Под ред. Шехтера Б. И. — М.: Министерство обороны СССР, 1970.— 521 с.

5. Верятин У. Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. — М.: Атомиздат, 1965.— 460 с.

6. Стромберг А. Г., Лельчук Х. А., Картушинская А. И. Сборник задач по химической термодинамике: Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / Под ред. А. Г. Стромберга. — М.: Высш. шк., 1985.—192 с.

Кафедра физической химии

Методические указания

Расчет адиабатической температуры горения энтальпийным методом

Олег Серафимович Алехин

Дмитрий Владимирович Королев

Александр Константинович Суворов

Константин Александрович Суворов

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60×90 $\frac{1}{16}$

Печ. л. 1. Тираж 75 экз. Заказ №

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), ИК «Синтез»

198013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26
