

2. TERMODYNAMIKA SPALANIA

Teoria spalania wywodzi się z chemii fizycznej i termodynamiki.

Chemia zajmuje się procesami spalania jako pewnego systemu reakcji chemicznych oraz warunkami, w jakich proces ten powinien przebiegać, aby uzyskać najkorzystniejszy efekt termiczny. Termodynamika natomiast traktuje spalanie jako jedną z przemian cieplnych, dla analizy których stworzyła szereg wzorców, pomocnych przy ocenie energetycznych skutków określonego procesu spalania.

Przy omawianiu w tym rozdziale własności paliw i mieszanek palnych, zwrócono uwagę przede wszystkim na mieszaninę jako na czynnik termodynamiczny interesujący z trzech punktów widzenia, odpowiadających trzem fazom jej występowania w spalaniu, a mianowicie:

1) jako czynnik termodynamiczny, który przed spalaniem jest poddawany zabiegom przygotowawczym (np. rozpylanie, parowanie, dyfuzja) i bierze udział w procesach poprzedzających spalanie (np. w silniku spalinowym o zapłonie iskrowym — napełnianie cylindra i sprężanie);

2) jako mieszanina składników reakcji chemicznej w samym procesie spalania;

3) jako czynnik termodynamiczny będący mieszaniną produktów spalania, który bierze udział w procesach następujących po spalaniu (np. wymiana ciepła w kotłach lub rozprężanie w turbinach spalinowych).

2.1. Własności paliw i mieszanek palnych

Paliwami nazywa się w technice materiały, które spełniają następujące najbardziej ogólne wymagania:

1) w procesie spalania wywiązują dużą ilość energii przypadającej na jednostkę masy;

2) produkty ich spalania stanowią mieszaninę gazów, która może być wykorzystana w dalszych procesach jako czynnik termodynamiczny;

3) mają własności czyniące proces spalania sprawnym, ekonomicznym i łatwym w eksploatacji;

4) są łatwo dostępne, tak ze względu na duże zapasy w naturze, jak i na możliwość zastosowania racjonalnych metod wydobycia;

5) ich utleniaczami mogą być tak samo łatwo dostępne materiały, przede wszystkim powietrze atmosferyczne.

Paliwo razem z utleniaczem tworzą materiał pędny, który w pewnych przypadkach wygodniej jest traktować nierozdzielnie. Można sobie wyobrazić mnóstwo układów materiałów pędnych, gdyż teoretycznie biorąc wszystkie systemy chemiczne, dające reakcję wyzwalamą

energię, mogą być do tego celu użyte. Niestety — pewne własności, niezbędne do dobrego działania komory spalania i całego urządzenia, którego komora jest jednym z zespołów, pozwalają wybrać z tego mnóstwa możliwości tylko pewną ograniczoną liczbę układów.

Własności te można rozdzielić na trzy rodzaje:

1) własności energetyczne — odnoszą się one do wyzwolonej przez materiał pędny energii i do możliwości jej wykorzystania w dalszym przebiegu procesu;

2) własności kinetyczne — związane są z czasem potrzebnym do wyzwolenia energii i dotyczą czasu przebywania aktywnych czynników w komorze, opóźnienia zapłonu oraz ustateczniania płomienia;

3) własności eksploatacyjne — są one niezależne od przydatności we właściwym procesie i odnoszą się do łatwości manipulowania materiałem pędnym, a dotyczą jednocześnie możliwości jego przechowywania, transportu i zasilania nim komory oraz kosztów.

2.1.1. Własności energetyczne mieszanek palnych

W celu ustalenia energetycznych własności mieszanek palnych należy określić przede wszystkim ich ciepło spalania, zapotrzebowanie utleniacza, ilość i skład spalin oraz temperaturę końcową procesu.

2.1.1.1. Ciepło spalania paliw i mieszanek palnych. Ustabilizowany proces spalania można zrealizować wyłącznie w przypadku ciągłego dostarczania do komory uprzednio przygotowanej, lub również w sposób ciągły przygotowanej w komorze mieszanki palnej. Taka mieszanka jeśli jest o składzie stechiometrycznym, charakteryzuje się określoną wartością maksymalną wywiązywanej w procesie spalania energii H_{mx} [kJ/kg]. Od tej granicznej wartości, energia rzeczywiście wywiązana — H , zwana ciepłem spalania mieszanki palnej, jest na ogół mniejsza i zależy od współczynnika nadmiaru utleniacza α

$$H = H_{mx} \psi(\alpha) \quad [2.1]$$

Najszerzej stosowanym utleniaczem w technice jest powietrze. Przyczyniło się to w poważnym stopniu do powstania zwyczaju przypisywania wszystkich właściwości procesu spalania przede wszystkim paliwu. Dotyczy to także podstawowego efektu tego procesu a mianowicie wywiązywania się ciepła. Jego oceny dokonuje się w oparciu o wartość ciepła spalania paliwa określoną ilością energii uzyskanej (po ochłodzeniu produktów reakcji, która przebiegała zupełnie, do początkowej temperatury substratów) z jednego kg paliwa — W_t [kJ/kg] lub jednego m^3 — W_T kJ/ m^3 . Ta ostatnia wielkość ma szczególne znaczenie przy wyborze rodzaju paliwa w lotnictwie lub technice raketowej, gdzie zawsze występują duże trudności w znalezieniu miejsca na zbiorniki.

Istnieją następujące oczywiste zależności między H i H_{mx} a W_t oraz W_t i W_T

$$H = \frac{W_t}{1 + \alpha L_t}; \quad H_{mx} = \frac{W_t}{1 + L_t} \text{ kJ/kg} \quad [2.2]$$

$$W_T = \rho_p W_t \text{ kJ/m}^3 \quad [2.3]$$

gdzie: L_t — teoretyczne zapotrzebowanie utleniacza w kg/kg
 ρ_p — gęstość paliwa w kg/ m^3 .

Tablica 2.1

WARTOŚĆ CIEPŁA SPALANIA NIEKTÓRYCH PIERWIASTKÓW

Pierwiastek	Teoretyczne zapotrzebowanie powietrza L_i kg/kg	Masa molowa μ_p kg/kmol	Ciepło spalania W_i kJ/kg	W_i/L_i kJ/kg
Węgiel	11,5	12,01	32800	2850
Wodór	34,5	1,008	120000	3480
Siarka	4,3	32,06	9350	2160
Magnez	2,83	24,32	2480	858
Lit	4,97	6,94	32200	648
Aluminium	1,92	26,97	29600	1515
Beryl	7,65	9,02	62000	8100
Bor	9,60	10,82	58300	5430

W tabl. 2.1 zostały podane wartości ciepła spalania niektórych czystych pierwiastków.

Pierwsze z nich wchodzi w różnych proporcjach w skład powszechnie używanych w technice paliw naturalnych pochodzenia organicznego.

Niektóre wymienione w dalszym ciągu pierwiastki metali charakteryzują się wysokimi wartościami ciepła spalania i w związku z tym znajdują zastosowanie w pewnych dziedzinach techniki (przede wszystkim w technice raketowej).

Ich ujemną cechą w procesie spalania jest powstawanie jako produktów reakcji tlenków w stanie stałym, a także praktyczna niemożliwość wielu z nich do reagowania z tlenem zawartym w powietrzu atmosferycznym w warunkach, których stworzenie miałoby jeszcze sens techniczny. W pewnych przypadkach używa się ich w silnikach raketowych w postaci związków organicznych. W tablicy 2.2 podano kilka przykładów tych związków oraz ich charakterystyki.

Tablica 2.2

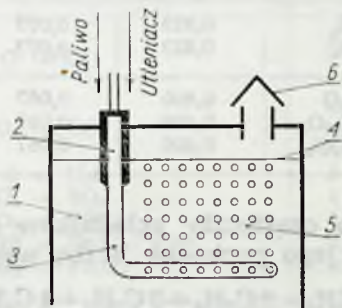
WARTOŚCI CIEPŁA SPALANIA NIEKTÓRYCH ORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW METALI

Związek	Wzór	μ_p kg/kmol	L_i kg/kg	W_i kJ/kg	W_i/L_i kJ/kg
Pentaboran	B_5H_9	63,1	13,0	67800	5230
Diboran	B_2H_6	27,6	18,7	72500	3850
Trójetyloglin	$Al(C_2H_5)_3$	114,1	14,6	43500	2990

W swoim czasie wprowadzono do praktyki obliczeniowej pojęcie wartości opałowej W_u , przy określaniu której uwzględnia się stratę ciepła parowania wody zawartej w spalinach. Było to uzasadnione często spotykanym w technice przypadkiem, że spaliny opuszczają urządzenie, w którym przekazują ciepło, lub wykonują pracę mając temperaturę wyższą niż temperatura skraplania pary wodnej. W wielu jednak urządzeniach tego rodzaju (np. w przypadku bezprzeponowego grzania wody — rys. 2.1) wykorzystuje się także i ciepło kondensacji pary wodnej ze spalin. Dlatego wydaje się bardziej logiczne, aby przy bilansowaniu energii do sumy innych strat cieplnych dodawać także stratę ciepła parowania wody zawartej w spalinach. W przeciwnym przypadku trzeba pogodzić się

z faktem, że sprawność termiczna, np. urządzenia do bezprzeponowego grzania wody, będzie miała wartość większą od jedności.

Ciepło spalania określa się na podstawie doświadczalnych zależności, dla których punktem wyjścia jest elementarny skład paliwa. Takie wzory dla paliw energetycznych zostały zebrane w tablicy 2.3. Powszechnie



Rys. 2.1. Urządzenie do bezprzeponowego grzania wody: 1 — zbiornik z wodą, (cieczą), 2 — palnik zanurzeniowy, 3 — przewód z otworami odprowadzającymi spaliny do wody, 4 — zwierciadło wody, 5 — obszar ogrzewania wody przez spaliny, 6 — odprowadzenie

spotykanym składnikiem paliw, który bierze udział w reakcji utleniania, jest także siarka. Jej ciepło spalania jest niewielkie natomiast produkty spalania SO_2 i SO_3 szkodliwie oddziałują na ścianki komór spalania i inne elementy urządzeń, z którymi stykają się spaliny. Jednak usunięcie siarki z paliwa jest często niemożliwe i trzeba się pogodzić z jej udziałem w procesie. Aby uwzględnić ciepło spalania siarki należy do podanych w tablicy 2.3 wzorów dodać człon $9200 S_p$, w którym S_p oznacza udział masowy siarki w paliwie.

Tablica 2.3

WZORY DO OBLICZANIA CIEPŁA SPALANIA PALIW ENERGETYCZNYCH

Paliwo	Wzór obliczeniowy
Drewno	$W_t = 38700 C_p + 116000 H_p - 14500 O_p$
Torf	$W_t = 37200 C_p + 111500 H_p - 14000 O_p$
Węgiel brunatny	$W_t = 36450 C_p + 109000 H_p - 13600 O_p$
Węgiel kamienny	$W_t = 35750 C_p + 107000 H_p - 13400 O_p$
Antracyt	$W_t = 35300 C_p + 104600 H_p - 13200 O_p$
Olej opałowy	$W_t = 37200 C_p + 106000 H_p - 14000 O_p$
Gaz ziemny	$W_t = 37200 C_p + 106000 H_p - 14000 O_p$

Należy zwrócić uwagę, że elementarny skład paliwa nie decyduje o jego własnościach. To stwierdzenie dotyczy nie tylko paliw złożonych, pochodzenia organicznego, ale nawet prostych węglowodorów. Tablica 2.4 podaje przykłady dwu grup, w których poszczególni przedstawiciele mają ten sam skład elementarny, lecz różne ciepło spalania.

Dlatego nie jest możliwe stworzenie uniwersalnego wzoru wiążącego skład elementarny paliwa z ciepłem spalania, który byłby ważny dla wszystkich paliw.

Bardziej charakterystyczna pod tym względem dla paliw węglowodorowych jest liczba węglowa będąca średnią „ważoną” liczbą atomów

Tablica 2.4

NIEZALEŻNOŚĆ WARTOŚCI CIEPŁA SPALANIA OD ELEMENTARNEGO SKŁADU PALIWA

Związek	Wzór	Skład			W_i kJ/kg
		C	H	O	
Benzol	C_6H_6	0,923	0,077	—	42000
Acetylen	C_2H_2	0,923	0,077	—	80000
Formaldehid	CH_2O	0,400	0,067	0,533	11800
Glukoza	$C_6H_{12}O_6$	0,400	0,067	0,533	15500
Kwas mlekowy	$C_3H_4O_3$	0,400	0,067	0,533	26600

węgla, przypadającą na cząsteczkę składników palnych. Np. dla paliw zawierających metan i jego pochodne liczbę węglową określa zależność

$$n = \frac{1 CH_4 + 2 C_2H_6 + 3 C_3H_8 + 4 C_4H_{10} + \dots}{100 - CO_2 + N_2} \quad [2.4]$$

gdzie: CH_4 , C_2H_6 itd — udziały masowe palnych składników paliwa,
 CO_2 , N_2 — udziały masowe niepalnych składników.

Znajomość liczby węglowej umożliwia z dużą dokładnością wyznaczenie ciepła spalania paliw zawierających określone grupy węglowodórów.

Tak więc otrzymuje się:

— dla grupy metanowej (C_nH_{2n+2})

$$W_T = 29400 n + 10500 \text{ kJ/m}^3 \quad [2.5]$$

— dla grupy etylenowej (C_nH_{2n})

$$W_T = 29400 n + 3370 \text{ kJ/m}^3 \quad [2.6]$$

— dla grupy acetylenowej (C_nH_{2n-2})

$$W_T = 29400 n + 1255 \text{ kJ/m}^3$$

— dla grupy benzolowej (C_nH_{2n-2})

$$W_T = 29400 n + 30600 \text{ kJ/m}^3$$

Aby określić wartość opałową paliwa należy od obliczonej wartości ciepła spalania odjąć ciepło parowania wody zawartej w spalinach

$$2500 (9H_p + W_p) \text{ kJ/kg} \quad [2.7]$$

gdzie: $9H_p$ — woda wytworzona ze spalania zawartego w paliwie wodoru;

W_p — wilgotność paliwa w kg/kg.

2.1.1.2. Zapotrzebowanie utleniacza. Teoretyczne zużycie utleniacza, odpowiadające stechiometrycznemu składowi przy spalaniu zupełnym pierwiastka lub związku chemicznego, określa się z iloczynu stosunku liczby atomów utleniacza i paliwa n_o i n_p oraz ich mas molowych μ_o i μ_p

$$L_t = \frac{n_o \mu_o}{n_p \mu_p} \quad [2.8]$$

Obliczone zapotrzebowania utleniacza dla najczęściej spotykanych w procesie spalania reakcji chemicznych przedstawiono w tablicy 2.5.

Paliwo	Reakcja i produkty utleniania	Teoretyczne zużycie utleniacza kg/kg	
		tlenu	powietrza
C	$C + O \rightarrow CO$	$\frac{4}{3} = 1,33$	5,75
C	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\frac{8}{3} = 2,67$	11,49
H	$H_2 + O \rightarrow H_2O$	8	34,48
S	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	1	4,31
S	$S + O_3 \rightarrow SO_3$	1,5	6,47
FeS ₂	$2FeS_2 + 11O \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$	1,37	5,9
Fe	$2Fe + O_3 \rightarrow Fe_2O_3$	0,43	1,85

Oprócz powszechnie spotykanego w przemyśle utleniacza, jakim jest powietrze atmosferyczne w pewnych przypadkach (np. w technice raketowej) stosuje się utleniacze bardziej aktywne, z których część została przedstawiona w tablicy 2.6. Jak widać z niej niekiedy sam utleniacz, oprócz tlenu O_0 , zawiera palne składniki, jak węgiel C_0 i wodór H_0 .

Dlatego uniwersalna zależność na określenie zapotrzebowania tlenu do zupełnego spalania paliwa zawierającego węgiel C_p , wodór H_p i tlen O_p ma postać

$$L_t = \frac{\frac{8}{3} C_p + 8H_p - O_p}{\frac{8}{3} C_0 + 8H_0 + O_0} \text{ kg/kg} \quad [2.9]$$

Tablica 2.6

CHARAKTERYSTYKI SPALANIA NIEKTÓRYCH MATERIAŁÓW PĘDNYCH (MIESZANEK PALNYCH)

Paliwo	Skład			W_u kJ/kg	Utleniacz	Skład				L_t kg/kg	$H_{umx}^{1)}$ kJ/kg
	C_p	H_p	O_p			C_0	H_0	O_0	N_0		
Nafta	85,6	14,4	—	42300	Powietrze	—	—	23,2	76,8	14,8	2660
					Kwas azotowy	—	1,6	76,2	22,2	5,4	5850
					Nadtlenek wodoru	—	5,9	94,1	—	7,3	6520
					Tetranitro metan	6,1	—	65,3	28,6	7,0	7000
					Tlen	—	—	100	—	3,43	9460
					Ozon	—	—	100	—	3,43	11750
Spirytus etylowy	39,6	9,9	26,5	20500	Tlen	—	—	100	—	1,58	7920
Acetylen	92,3	7,7	—	48000	Tlen	—	—	100	—	3,4	10450
Wodór	—	100	—	120000	Tlen	—	—	100	—	8,0	13450

¹⁾ H_{umx} — wartość opałowa materiału pędnego (mieszanek palnych) o składzie stechiometrycznym.

Przejście z teoretycznego zapotrzebowania tlenu na teoretyczne zapotrzebowanie utleniacza (gdy zawiera on inne składniki, jak np. azot w przypadku powietrza) wymaga podzielenia otrzymanej wartości dla czystego tlenu przez udział masowy tlenu w utleniaczu.

Z równania [2.9] otrzymuje się więc w najczęściej spotykanych przypadkach:

— dla czystego tlenu ($C_o = H_o = 0, O_o = 1$)

$$L_t = \frac{8}{3} C_p + 8H_p - O_p \text{ kg/kg} \quad [2.10]$$

— dla powietrza ($C_o = H_o = 0, O_o = 0,232$)

$$L_t = 11,49 C_p + 34,48 H_p - 4,31 O_p \text{ kg/kg} \quad [2.11]$$

2.1.1.3. Objętość spalin. Objętość spalin wyznacza się za pomocą wzorów stechiometrycznych dla elementarnych reakcji poszczególnych palnych składników paliwa z tlenem. Zakładając przy tym, że spalanie jest zupełne otrzymuje się następującą zależność określającą objętość spalin suchych (dla ciśnienia 1 bar i temperatury 273°K)

$$V_{sps} = 1,86 C_p + K_s S_p + 0,8 N_p \text{ m}^3/\text{kg} \quad [2.12]$$

W przypadku gdy $\alpha > 1$ całkowita objętość spalin, z uwzględnieniem objętości pary wodnej (traktowanej jak gaz doskonały), wynosi

$$V_{sp} = V_{H_2O} + V_{sps} + (\alpha - 1) L_t \text{ m}^3/\text{kg} \quad [2.13]$$

gdzie: $V_{H_2O} = 1,244 \Sigma W$

ΣW — suma wilgoci w paliwie W_p i powietrzu W_L oraz wody powstałej z zawartego w paliwie wodoru $9H_p$

L_t — teoretyczne zapotrzebowanie powietrza.

Współczynnik K_s (we wzorze [2.12] zależy od postaci siarki zawartej w paliwie. Dla siarki występującej w związkach organicznych $K_s = 3,311 \text{ m}^3/\text{kg}$, dla siarki z pirytu — $4,296 \text{ m}^3/\text{kg}$.

2.1.1.4. Straty termiczne spalania. Założenie, że cała ilość paliwa doprowadzonego do komory spalania zostaje spalona zupełnie musi być w warunkach rzeczywistych skorygowane. Spalanie niezupełne, niezależnie od przyczyn, wywołuje zmianę składu spalin oraz zmniejszenie ilości wywiązanej w procesie ciepła.

To stracone wskutek niezupełnego spalania ciepło można obliczyć z zależności

$$Q_{ST} = 23400 \frac{C_p}{CO_{2z}} (CO + 0,85 H_2 + 2,8 CH_4) \text{ kJ/kg} \quad [2.14]$$

gdzie: C_p — masowy udział węgla w paliwie,

CO_{2z} — udział dwutlenku węgla w suchych spalinach przy założeniu zupełnego spalania,

CO, H_2, CH_4 — udziały niespalonych składników spalin.

Jeśli oprócz niezupełnego spalania typu chemicznego występują straty o charakterze mechanicznym (to znaczy, że część paliwa doprowadzona do komory nie ulega w ogóle reakcji) to należy C_p odpowiednio zmniejszyć zastępując je wielkością

$$C_H = C_p - C_M \quad [2.15]$$

gdzie C_M — masowy udział węgla, który nie wszedł w reakcję.

Przyczyną niezupełnego spalania typu chemicznego jest zła organizacja procesu tworzenia mieszanki, w wyniku którego powstają strefy przebogaczone, co przy zbyt małej turbulencji, szczególnie w końcowej fazie reakcji, gdy jeszcze nieujednorodniona mieszanka jest rozcieńczona spalinami, utrudnia zakończenie spalania w obszarze komory.

Inną przyczyną spalania niezupełnego może być cieplne niedociążenie komory, gdy temperatura zostaje w niej zmniejszona (np. w paleniskach kotłowych poniżej 1300°K) i reakcje chemiczne zaczynają w związku z tym przebiegać zbyt leniwie, aby zmieścić się w czasie przebywania mieszanki w strefie spalania.

Stratę ciepła z niezupełnego spalania typu mechanicznego można określić z zależności

$$Q_{SM} = b_M W_R \quad [2.16]$$

gdzie: W_R — ciepło spalania niespalonych części paliwa — może różnić się od W_i wskutek przemian termicznych w komorze,
 b_M — masowy udział paliwa nie wchodzącego w reakcję.

W przypadku palenisk kotłowych praktycznie w skład nieprzereagowanej pozostałości paliwa wchodzi wyłącznie węgiel w postaci sadzy lub koksu, gdyż części lotne zdołają ująć w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury.

W tym więc wypadku stratę z powodu niezupełnego spalania od niedopału mechanicznego można określić z zależności

$$Q_{SM} = 33\,400 C_M$$

Na wartość masowego udziału węgla, który nie wszedł w reakcję C_M składają się następujące ubytki paliwa:

- 1) strata popielnikowa, spowodowana przesypywaniem się pewnej części paliwa przez ruszt do popielnika;
- 2) pokrycie się pewnych cząstek żużlem, co uniemożliwia im zetknięcie się z utleniaczem;
- 3) powstawanie sadzy wskutek rozszczepiania się węglowodorów pod wpływem temperatury w atmosferze pozbawionej tlenu;
- 4) unoszenie drobnych cząstek paliwa przez strumień spalin do komin.

Głównym źródłem strat wynikłych z unoszenia przez komin z paleniska nieprzereagowanych cząstek paliwa jest zła organizacja przebiegu procesu w strefie zgazowania węgla.

Proces ten przebiega tym trudniej im paliwo posiada mniej części lotnych, a więcej balastu. Jedyną metodą kompensacji jest podwyższenie temperatury w strefie zgazowania przez zwiększenie podgrzania powietrza pierwotnego i intensywniejsze oddziaływanie gorących spalin na tę strefę.

Obliczenie strat niezupełnego spalania pochodzących z tych dwu głównych, wymienionych wyżej źródeł pozwala wyznaczyć jedną z podstawowych charakterystyk a mianowicie współczynnik wywiązywania się ciepła φ (rów. 1.2).

2.1.1.5. Współczynnik nadmiaru utleniacza. Inny, ważny wskaźnik jakości przebiegu procesu w komorze spalania — współczynnik nadmiaru utleniacza α , oblicza się (dla przypadku spalania pa-

liw naturalnych w powietrzu) z następujących uproszczonych zależności

$$\alpha = \frac{CO_{2mx}}{CO_2} \quad [2.17]$$

lub

$$\alpha = \frac{21}{21 - O_{2n}} \quad [2.18]$$

gdzie CO_2 , O_{2n} — udział dwutlenku węgla i tlenu w spalinach.

albo zależności ściślej [L 20]

$$\alpha = \frac{\varepsilon \frac{8}{3} C_p + 8H_p - O_p}{\frac{8}{3} C_p + 8H_p - O_p} \quad [2.19]$$

gdzie:

$$\varepsilon = \frac{2O_{2z} - H_{2z}}{4CO_{2z}}$$

$$CO_{2z} = CO_2 + CO + CH_4$$

$$O_{2z} = 2O_2 + CO + 2CO_2$$

$$H_{2z} = 2H_2 + 4CH_4$$

O_2 , H_2 , CO , CO_2 itd. oznaczają w tych równaniach udziały odpowiednich składników w spalinach.

2.1.1.6. Temperatura spalania. Temperaturę adiabatyczną na końcu komory spalania można wyznaczyć z zależności

$$T_{ad} = \frac{\xi W_u}{(1 + \alpha L_t) C_p} + T_0 = \frac{\xi H_u}{C_p} + T_0 \quad [2.20]$$

gdzie: H_u — wartość opałowa mieszanki,

T_0 — temperatura początkowa,

ξ — współczynnik wywiązywania się ciepła,

C_p — średnie ciepło właściwe spalin.

Przy założeniu, że współczynnik wywiązywania się ciepła ξ dla przypadku $\alpha < 1$ jest w pobliżu $\alpha = 1$, równy α (to znaczy strata ciepła jest wywołana tylko niezupełnym spalaniem, wskutek braku tlenu) natomiast dla $\alpha > 1$, równy 1, otrzymuje się następujące równania na adiabatyczną temperaturę spalania

$$\begin{aligned} \text{przy } \alpha < 1: T_{sad} &\approx \frac{W_u}{(1 + L_t) C_p} + T_0 \\ \text{przy } \alpha < 1: T_{sad} &\approx \frac{W_u}{(1 + L_t) C_p} + T_0 \end{aligned} \quad [2.21]$$

Zależność adiabatycznej temperatury spalania od współczynnika nadmiaru utleniacza określona z tych równań przedstawiono na rys. 2.2.

Rzeczywiste procesy spalania przebiegają na ogół w warunkach nieadiabatycznych. W silniku raketowym np. (rys. 1.27) część ciepła z ko-

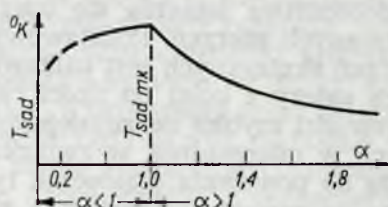
mory spalania odbiera układ chłodzenia, w palenisku kotłowym natomiast — ekrany (rys. 1.43).

Równanie na temperaturę spalania ulegnie wtedy pewnej korekcji

$$T_* = \frac{(1-\sigma) \xi W_u}{(1+\alpha L_t) C_p} + T_0 \quad [2.22]$$

gdzie σ jest udziałem ciepła spalania odprowadzonym z komory wskutek promieniowania i konwekcji.

Inną przyczyną obniżenia temperatury statycznej w komorze spalania jest prędkość spalin, których energia kinetyczna jest niekiedy znaczna, np. w komorach spalania silników odrzutowych i powinna być uwzględniona w obliczeniach.



Rys. 2.2. Zależność teoretycznej temperatury spalania T_{sad} od współczynnika nadmiaru powietrza α

W tym przypadku temperatura wyznaczona na podstawie równań [2.20] i [2.22] stanowi temperaturę całkowitą T^* . Związek między temperaturą całkowitą, temperaturą statyczną T i prędkością przepływu w wyraża zależność

$$T^* = T + \frac{w^2}{2c_p} \quad [2.23]$$

W tym wzorze c_p jest ciepłem właściwym spalin odpowiadającym temperaturze T (wyrażonym oczywiście w takich jednostkach, aby równanie [2.23] mogło być spełnione).

Gdy proces spalania jest prawidłowo zorganizowany, a temperatura w komorze mieści się w granicach 1300—2300°K to można się spodziewać, że współczynnik wywiązywania się ciepła będzie bliski jedności. Jeśli z pewnych względów temperatura końcowa spalin musi być niższa (jak to się dzieje np. w turbinach spalinowych) należy wtedy proces spalania celem zachowania wysokiej wartości współczynnika wywiązywania się ciepła realizować w wydzielonej strefie komory, w której panuje odpowiednio wysoka temperatura (rys. 1.16) i dopiero po zakończeniu reakcji jej produkty mieszać w odpowiednim stosunku z powietrzem, obniżając w ten sposób ich temperaturę.

2.1.1.7. Dysocjacja termiczna. Jeżeli końcowa temperatura spalin jest wysoka (tzn. na ogół wyższa od 2000°K) wtedy należy liczyć się z występowaniem dysocjacji i trzeba to uwzględnić w obliczeniach.

Dysocjacja jest następstwem przesunięcia położenia równowagi w systemie chemicznym, spowodowanego zmianą parametrów stanu, a przede wszystkim zmianą temperatury.

Jak wiadomo każda odwracalna reakcja chemiczna, którą ogólnie zapisuje się w postaci



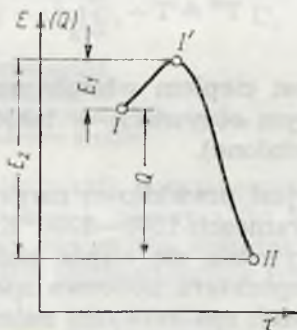
przebiega równocześnie w obu kierunkach.

Reakcja łączenia się jest możliwa jedynie przy zetknięciu cząstek A i B , które mają odpowiednią wartość energii. Może jednak wtedy dojść także do zderzeń cząsteczek AB między sobą lub z cząsteczkami substancji wyjściowych. Te zderzenia, przy których wartość energii cząsteczek jest dostatecznie duża, prowadzą do rozkładu cząsteczek AB na cząsteczki A i B .

Jednak prawdopodobieństwa łączenia się oraz rozkładu są różne i określone ilością skutecznych zderzeń. Podstawowym czynnikiem wpływającym na liczbę zderzeń skutecznych jest całkowita ilość zderzeń między cząsteczkami, która zależy z kolei od ilości cząsteczek. Intensywna reakcja łączenia się prowadzi szybko do zmniejszenia zawartości cząsteczek gazów wyjściowych w mieszaninie, w związku z czym spada ilość zderzeń, które prowadzą do powstania cząsteczek typu AB . Jednocześnie w mieszaninie zwiększa się zawartość cząsteczek produktów reakcji łączenia, co prowadzi do zwiększenia ilości zderzeń, które mogą spowodować rozpad cząsteczek AB na cząsteczki substancji wyjściowych A oraz B .

Drugim czynnikiem decydującym o ilości skutecznych zderzeń jest wartość energii zderzających się cząstek, która jest konieczna do wywołania reakcji. Ta ilość energii nazywa się energią aktywacji.

Dla reakcji łączenia się, przebiegającej z wydzielaniem ciepła, minimalna energia aktywacji jest stosunkowo mała i potrzebna jedynie, aby dać impuls do zgrupowania atomów.



Rys. 2.3. Energia aktywacji reakcji chemicznych: E_1 — energia aktywacji łączenia, E_2 — energia aktywacji rozkładu, Q — ciepło wydzielone, τ — czas

Z kolei ilość energii potrzebnej do wywołania rozpadu cząsteczki powinna być większa od energii wydzielonej w czasie reakcji łączenia się. Schemat procesu można zilustrować wykresem (rys. 2.3). Cząsteczki substancji wyjściowych w stanie początkowym I mają większy zasób energii niż produkty reakcji (stan II). Jednak przejście systemu ze stanu I do stanu II wymaga wstępnego nakładu energii (właśnie energii aktywacji), w wyniku czego cząsteczki substancji wyjściowych aktywizują się

przechodząc w stan zdolny do reakcji I' . Układ reagując w dalszym ciągu (na drodze $I'—II$) oddaje energię aktywacji E_1 i wydziela ciepło Q jako różnicę energii odpowiadającą stanowi I' i II

$$Q = E_2 - E_1$$

Jeśli $E_1 > E_2$, to reakcja będzie miała charakter endotermiczny, analogicznie do odwrotnego procesu przejścia rozważanego systemu ze stanu II do stanu I . Dla tego przejścia energia aktywacji jest równa E_2 . Wartość energii aktywacji stanowi jeden z ważniejszych czynników określających szybkość reakcji chemicznej. Im mniejsza jest mianowicie energia aktywacji tym szybciej przebiega reakcja.

W miarę postępu reakcji łączenia jej szybkość (tzn. ilość połączeń między cząsteczkami A i B w jednostce czasu) zmniejsza się, wskutek zmniejszania ilości zderzeń między cząsteczkami substancji wyjściowych. Jednocześnie rośnie szybkość reakcji rozkładu wskutek wzrostu ilości zderzeń, w których biorą udział cząsteczki produktów spalania.

W wyniku tego powstaje sytuacja, w której szybkości reakcji w obu kierunkach są jednakowe. Wtedy średni skład chemiczny mieszaniny przestaje się zmieniać, chociaż będą w niej zachodzić obie reakcje i mieszanina gazów będzie w stanie równowagi chemicznej. Równowaga ta ma charakter dynamiczny, który wynika z zachodzenia w gazie dwu przeciwnych reakcji przebiegających z jednakowymi szybkościami.

Jeżeli zostanie zwiększona temperatura mieszaniny gazowej, wówczas ilość cząsteczek mających większy zasób energii wzrośnie, co doprowadzi do zwiększenia szybkości rozkładu produktów reakcji i naruszenia stanu równowagi, odpowiadającej temperaturze pierwotnej. W takiej mieszaninie wzrośnie ilość cząsteczek gazów wyjściowych, co wywoła również wzrost prędkości ich łączenia się wskutek zwiększenia liczby zderzeń. Ostatecznie po wzroście temperatury gazu ustalą się nowe warunki równowagi, przy których prędkości reakcji w obu kierunkach będą jednakowe, lecz już przy większej zawartości produktów dysocjacji w spalinach. W ten sposób temperatura, w której znajduje się mieszanina gazów, wpływa na skład mieszaniny tak, że przy jej wzroście w mieszaninie rośnie zawartość produktów rozkładu, na wytworzenie których jest tracona pewna ilość ciepła.

Wielkością, która w sposób ilościowy charakteryzuje dysocjację jest stopień dysocjacji, określony masowym udziałem zdysocjowanych cząstek danego związku w ich ogólnej masie. Zależność stopnia dysocjacji dwutlenku węgla i pary wodnej od temperatury i ciśnienia została przedstawiona w tablicach 2.7 i 2.8.

Tablica 2.7

STOPIEN DYSOCJACJI CO_2 PRZY RÓŻNYCH TEMPERATURACH I CIŚNIENIACH

Temperatura, °K	Stopień dysocjacji, % przy ciśnieniu, bar			
	0,1	1	10	100
1000	0,0000531	0,0000247	0,0000114	0,00000531
1500	0,104	0,04583	0,0224	0,0104
2000	4,25	2,5	0,900	0,445
2500	33,5	17,6	8,63	4,09
3000	77,1	54,8	32,2	16,9
3500	93,7	83,2	63,4	39,8

Tablica 2.8

STOPIEN DYSOCJACJI H₂O PRZY RÓŻNYCH TEMPERATURACH I CIŚNIENIACH

Temperatura, °K	Stopień dysocjacji, % przy ciśnieniu, bar			
	0,1	1	10	100
1000	0,0000556	0,0000258	0,0000120	0,00000556
1500	0,0433	0,0202	0,00935	0,00433
2000	1,25	0,582	0,270	0,128
2500	8,84	4,21	1,98	0,927
3000	28,4	14,4	7,04	3,33
3500	53,1	30,9	16,1	7,79

Z analizy danych zawartych w tablicach wynika, że w tych samych warunkach termodynamicznych stopień dysocjacji dwutlenku węgla jest znacznie wyższy niż pary wodnej. Ogólnie, stopień dysocjacji rośnie, gdy rośnie temperatura i maleje ciśnienie. Efekty te można łatwo wyjaśnić w oparciu o regułę Le Chateliera - Brauna zwaną regułą przekory lub przeciwdziałania. Jej sformułowanie słowne jest następujące: Jeśli układ pozostający w stanie równowagi zostanie poddany jakiemś nowemu działaniu z zewnątrz to w układzie zajdą takie przemiany, które działanie tego zewnętrznego bodźca zmniejszą, prowadząc do nowego stanu równowagi — możliwie niezbyt odległego od stanu równowagi wyjściowej.

Jeśli więc w układzie (np. $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$) wzrośnie temperatura (to znaczy, gdy do układu zostanie doprowadzone ciepło) układ dokona takiej przemiany wewnętrznej, która ten skutek uczyni najmniejszym. Tą przemianą może być tylko reakcja endotermiczna, a więc dysocjacja (np. $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$).

Jeśli natomiast bodziec zewnętrzny wywołuje wzrost ciśnienia w układzie, układ przeciwdziałając temu wznawia reakcję w takim kierunku, aby spadła liczba cząsteczek, co zmniejsza ciśnienie. Będzie to reakcja syntezy (np. $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$).

2.1.1.8. Określenie charakterystyk spalin w przypadku występowania dysocjacji. Przedstawione jakościowo zjawisko ustalania się równowagi chemicznej w mieszaninie może być w prosty sposób ujęte ilościowo.

Równanie odwracalnej reakcji chemicznej można w ogólnym przypadku zapisać w postaci

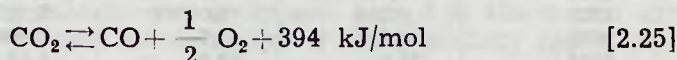


gdzie: a, b, c, d — współczynniki stechiometryczne,

A, B — substraty reakcji,

C, D — produkty reakcji.

Zakłada się istnienie równowagi chemicznej oraz przyjmuje taki zapis, aby w prawym kierunku odpowiadał rozkładowi i przekształceniu energii cieplnej w chemiczną. Na przykład reakcja rozkładu dwutlenku węgla będzie zapisana następująco



$$\left(a = 1; \quad c = 1; \quad d = \frac{1}{2} \right)$$

W warunkach równowagi szybkości reakcji w obu kierunkach są takie same. Jako definicję szybkości reakcji u można przyjąć stosunek

$$u = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad [2.26]$$

gdzie: ΔC — przyrost koncentracji w molach/m³,
 $\Delta \tau$ — odpowiednia zmiana czasu w s.

Tak zdefiniowana szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do koncentracji reagujących substancji w potęgach, które odpowiadają współczynnikom stechiometrycznym (a, b, c, d).

Otrzymuje się więc

$$\text{— dla reakcji rozkładu: } u_1 = K_1 C_A^a C_B^b$$

$$\text{— dla reakcji łączenia: } u_2 = K_2 C_C^c C_D^d$$

gdzie: C_A, C_B, C_C, C_D — koncentracja substancji wyjściowych A, B, C, D wyrażona w molach/m³,

K_1, K_2 — współczynniki proporcjonalności.

Ponieważ w warunkach równowagi $u_1 = u_2$, otrzymuje się

$$K_1 C_A^a C_B^b \dots = K_2 C_C^c C_D^d \dots$$

lub

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad [2.27]$$

Równanie [2.27] wskazuje, że w warunkach równowagi istnieją określone stosunki pomiędzy koncentracjami wszystkich reagujących ze sobą substancji. Stosunek $K_1/K_2 = K_c$ nazywa się stałą równowagi chemicznej, którą określają koncentracje. Wartości K_1, K_2 i K_c zależą tylko od temperatury i rodzaju reakcji.

Stała równowagi chemicznej wiąże ze sobą koncentracje substratów i produktów reakcji w stanie równowagi. Za pomocą niej można określić skład mieszaniny, a także wyznaczyć zmianę składu podczas zmiany warunków.

Przy ustalaniu stopnia dysocjacji mieszanin gazowych o wiele wygodniej jest posługiwać się nie wartościami koncentracji C_i lecz ciśnieniami cząstkowymi p_i .

Koncentracja może być wyrażona przez ciśnienie cząstkowe w oparciu o równanie stanu dla gazów doskonałych

$$p_i V = n_i B T$$

gdzie: V — objętość zajmowana przez n_i moli gazu;

B — stała gazowa bezwzględna.

Stąd

$$n_i = \frac{p_i V}{B T}$$

i następnie

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{B T}$$

Wstawiając to wyrażenie do równania [2.27] otrzymuje się zależność

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (B T)^{c+d+\dots-(a+b+\dots)}$$

T °K	$K_{p1} = \frac{p_{CO} p_{O_2}}{p_{CO_2}}$	$K_{p2} = \frac{p_{H_2} p_{O_2}}{p_{H_2O}}$	$K_{p3} = \frac{\frac{1}{2} p_{O_2} p_{H_2}}{p_{H_2O}}$	$K_{p4} = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} p_{O_2}}$	$K_{p5} = \frac{p_H^2}{p_{H_2}}$	$K_{p6} = \frac{p_O^2}{p_{O_2}}$	$K_{p7} = \frac{p_N^2}{p_{N_2}}$
300	0,1825 · 10 ⁻⁴⁴	0,1637 · 10 ⁻³⁹	0,5140 · 10 ⁻⁴⁶	0,6653 · 10 ⁻³⁰	0,1813 · 10 ⁻⁷⁰	0,8191 · 10 ⁻⁸⁰	0,216 · 10 ⁻¹¹⁸
400	0,3895 · 10 ⁻³²	0,5759 · 10 ⁻²⁹	0,1237 · 10 ⁻³³	0,4898 · 10 ⁻²²	0,1811 · 10 ⁻⁵¹	0,3084 · 10 ⁻³⁸	0,3359 · 10 ⁻⁸⁷
500	0,9886 · 10 ⁻²⁵	0,1302 · 10 ⁻²²	0,3518 · 10 ⁻²⁶	0,2587 · 10 ⁻¹⁷	0,4899 · 10 ⁻⁴⁶	0,2944 · 10 ⁻⁴⁵	0,1879 · 10 ⁻⁶⁸
600	0,8624 · 10 ⁻²	0,2333 · 10 ⁻¹⁸	0,3400 · 10 ⁻²¹	0,3648 · 10 ⁻¹⁴	0,2153 · 10 ⁻³²	0,1387 · 10 ⁻²⁸	0,6218 · 10 ⁻⁵⁶
700	0,2900 · 10 ⁻¹⁶	0,2614 · 10 ⁻¹⁵	0,1265 · 10 ⁻¹⁷	0,6489 · 10 ⁻¹²	0,6425 · 10 ⁻²⁷	0,2240 · 10 ⁻³⁰	0,5633 · 10 ⁻⁴⁷
800	0,1277 · 10 ⁻¹³	0,5156 · 10 ⁻¹³	0,6119 · 10 ⁻¹⁵	0,3163 · 10 ⁻¹⁰	0,8416 · 20 ⁻²³	0,1034 · 10 ⁻³⁵	0,3010 · 10 ⁻⁴⁰
900	0,1445 · 10 ⁻¹¹	0,3185 · 10 ⁻¹¹	0,7568 · 10 ⁻¹²	0,6495 · 10 ⁻⁹	0,1369 · 10 ⁻¹⁹	0,4450 · 10 ⁻²²	0,5230 · 10 ⁻³⁵
1000	0,6331 · 10 ⁻¹⁰	0,8728 · 10 ⁻¹⁰	0,3604 · 10 ⁻¹¹	0,7302 · 10 ⁻⁸	0,5148 · 10 ⁻¹⁷	0,3631 · 10 ⁻¹⁹	0,8239 · 10 ⁻³¹
1100	0,1389 · 10 ⁻⁸	0,1314 · 10 ⁻⁸	0,8519 · 10 ⁻¹⁰	0,5277 · 10 ⁻⁷	0,6676 · 10 ⁻¹⁶	0,8820 · 10 ⁻¹⁷	0,2262 · 10 ⁻²⁷
1200	0,1814 · 10 ⁻⁷	0,1267 · 10 ⁻⁷	0,1193 · 10 ⁻⁸	0,2752 · 10 ⁻⁶	0,3886 · 10 ⁻¹³	0,8630 · 10 ⁻¹⁵	0,1673 · 10 ⁻²⁴
1300	0,1591 · 10 ⁻⁶	0,8648 · 10 ⁻⁷	0,1116 · 10 ⁻⁷	0,1112 · 10 ⁻⁵	0,1220 · 10 ⁻¹¹	0,4191 · 10 ⁻¹³	0,4503 · 10 ⁻²³
1400	0,1020 · 10 ⁻⁵	0,4501 · 10 ⁻⁶	0,7603 · 10 ⁻⁷	0,3680 · 10 ⁻⁵	0,2358 · 10 ⁻¹⁰	0,1173 · 10 ⁻¹¹	0,5478 · 10 ⁻²⁰
1500	0,5087 · 10 ⁻³	0,1885 · 10 ⁻⁵	0,4016 · 10 ⁻⁶	0,1039 · 10 ⁻⁴	0,3087 · 10 ⁻⁹	0,2113 · 10 ⁻¹⁰	0,3527 · 10 ⁻¹⁸
1600	0,2074 · 10 ⁻⁴	0,6615 · 10 ⁻⁵	0,1726 · 10 ⁻⁵	0,2575 · 10 ⁻⁴	0,2944 · 10 ⁻⁸	0,2657 · 10 ⁻⁹	0,1354 · 10 ⁻¹⁶
1700	0,7131 · 10 ⁻⁴	0,2005 · 10 ⁻⁴	0,6250 · 10 ⁻⁵	0,5738 · 10 ⁻⁴	0,2162 · 10 ⁻⁷	0,2486 · 10 ⁻⁸	0,3393 · 10 ⁻¹⁶
1800	0,2135 · 10 ⁻³	0,5383 · 10 ⁻⁴	0,1964 · 10 ⁻³	0,1170 · 10 ⁻³	0,1277 · 10 ⁻⁶	0,1819 · 10 ⁻⁷	0,5961 · 10 ⁻¹⁴
1900	0,5687 · 10 ⁻³	0,1303 · 10 ⁻³	0,5475 · 10 ⁻⁴	0,2213 · 10 ⁻³	0,6267 · 10 ⁻⁶	0,1080 · 10 ⁻⁶	0,7761 · 10 ⁻¹³
2000	0,1371 · 10 ⁻²	0,2892 · 10 ⁻²	0,1378 · 10 ⁻³	0,3926 · 10 ⁻³	0,2631 · 10 ⁻⁵	0,5376 · 10 ⁻⁶	0,7829 · 10 ⁻¹²
2100	0,3035 · 10 ⁻²	0,5954 · 10 ⁻²	0,3178 · 10 ⁻³	0,6595 · 10 ⁻³	0,9658 · 10 ⁻⁵	0,2299 · 10 ⁻⁵	0,6349 · 10 ⁻¹¹
2200	0,6240 · 10 ⁻²	0,1149 · 10 ⁻²	0,6797 · 10 ⁻³	0,1057 · 10 ⁻²	0,3155 · 10 ⁻⁴	0,8624 · 10 ⁻⁵	0,4263 · 10 ⁻¹⁰
2300	0,1203 · 10 ⁻¹	0,2094 · 10 ⁻²	0,1361 · 10 ⁻²	0,1625 · 10 ⁻²	0,9313 · 10 ⁻⁴	0,2885 · 10 ⁻⁴	0,2429 · 10 ⁻⁹
2400	0,2195 · 10 ⁻¹	0,3634 · 10 ⁻²	0,2573 · 10 ⁻²	0,2410 · 10 ⁻²	0,2516 · 10 ⁻³	0,8738 · 10 ⁻⁴	0,1198 · 10 ⁻⁸
2500	0,3810 · 10 ⁻¹	0,6037 · 10 ⁻²	0,4625 · 10 ⁻²	0,3391 · 10 ⁻²	0,6284 · 10 ⁻³	0,2423 · 10 ⁻²	0,5206 · 10 ⁻⁸
2600	0,6333 · 10 ⁻¹	0,9649 · 10 ⁻²	0,7947 · 10 ⁻²	0,4840 · 10 ⁻²	0,1464 · 10 ⁻²	0,6215 · 10 ⁻³	0,2023 · 10 ⁻⁷
2700	0,1013	0,1490 · 10 ⁻¹	0,1312 · 10 ⁻¹	0,6592 · 10 ⁻²	0,3207 · 10 ⁻²	0,1487 · 10 ⁻²	0,7114 · 10 ⁻⁷
2800	0,1565	0,2233 · 10 ⁻¹	0,2091 · 10 ⁻¹	0,8786 · 10 ⁻²	0,6649 · 10 ⁻²	0,3345 · 10 ⁻²	0,2289 · 10 ⁻⁶
2900	0,2345	0,3256 · 10 ⁻¹	0,3228 · 10 ⁻¹	0,1148 · 10 ⁻¹	0,1312 · 10 ⁻¹	0,7117 · 10 ⁻²	0,6797 · 10 ⁻⁶
3000	0,3417	0,4628 · 10 ⁻¹	0,4841 · 10 ⁻¹	0,1472 · 10 ⁻¹	0,2475 · 10 ⁻¹	0,1441 · 10 ⁻¹	0,1879 · 10 ⁻⁵

3100	0,4854	$0,6436 \cdot 10^{-1}$ $0,8770 \cdot 10^{-1}$	$0,7074 \cdot 10^{-1}$ 0,1009 0,1410 0,1933 0,2601	$0,1858 \cdot 10^{-1}$ $0,2310 \cdot 10^{-1}$ $0,2833 \cdot 10^{-1}$ $0,3431 \cdot 10^{-1}$ $0,4115 \cdot 10^{-1}$	$0,4485 \cdot 10^{-1}$ $0,7836 \cdot 10^{-1}$ 0,1324 0,2170 0,3459	$0,2786 \cdot 10^{-1}$ $0,5174 \cdot 10^{-1}$ $0,9253 \cdot 10^{-1}$ 0,1600 0,2680	$0,4866 \cdot 10^{-3}$ $0,1189 \cdot 10^{-4}$ $0,2751 \cdot 10^{-4}$ $0,6064 \cdot 10^{-4}$ $0,1278 \cdot 10^{-3}$
3600	2,0810	0,2556	0,3444	$0,4882 \cdot 10^{-1}$	0,5374	0,4364	$0,2587 \cdot 10^{-3}$
3700	2,6520	0,3222	0,4492	$0,5736 \cdot 10^{-1}$	0,8156	0,6926	$0,5042 \cdot 10^{-3}$
3800	3,3340	0,4017	0,5780	$0,6677 \cdot 10^{-1}$	1,2120	1,0730	$0,9491 \cdot 10^{-3}$
3900	4,1410	0,4951	0,7343	$0,7720 \cdot 10^{-1}$	1,7630	1,6240	$0,1731 \cdot 10^{-2}$
4000	5,0870	0,6042	0,9217	$0,8851 \cdot 10^{-1}$	2,5190	2,4080	$0,3063 \cdot 10^{-2}$
4100	6,1810	0,7303	1,1450	0,1008	3,5380	3,5050	$0,5276 \cdot 10^{-2}$
4200	7,4420	0,8750	1,4070	0,1141	4,8890	5,0100	$0,8857 \cdot 10^{-2}$
4300	8,8740	1,0400	1,7130	0,1283	6,6580	7,0460	$0,1452 \cdot 10^{-1}$
4400	10,5000	1,2280	2,0670	0,1436	8,9390	9,7540	$0,2330 \cdot 10^{-1}$
4500	12,5300	1,4370	2,4750	0,1598	11,8500	13,3100	$0,3660 \cdot 10^{-1}$
4600	14,3600	1,6730	2,9400	0,1770	15,5200	17,9300	$0,5641 \cdot 10^{-1}$
4700	16,6200	1,9340	3,4660	0,1952	20,0800	23,8300	$0,8541 \cdot 10^{-1}$
4800	19,1100	2,2240	4,0610	0,2143	25,7200	31,3200	0,1272
4900	21,8400	2,5430	4,7290	0,2343	32,6200	40,7000	0,1863
5000	24,8300	2,8940	5,4730	0,2553	40,9900	52,3400	0,2689
5100	28,0600	3,2760	6,2980	0,2771	51,0100	66,6500	0,3828
5200	31,5800	3,6940	7,2090	0,2997	62,9800	84,1000	0,5379
5300	35,3700	4,1460	8,2130	0,3234	77,1400	105,2000	0,7464
5400	39,4100	4,6340	9,3110	0,3478	93,7800	130,5000	1,0230
5500	43,7500	5,1600	10,5100	0,3731	113,2000	160,6000	1,3890
5600	48,3700	5,7270	11,8100	0,3988	135,7000	196,3000	1,8640
5700	53,2700	6,3330	13,2300	0,4258	161,7000	238,1000	2,4750
5800	58,4800	6,9810	14,7600	0,4533	191,5000	287,0000	3,2610
5900	63,9600	7,6700	16,4000	0,4812	225,5000	343,8000	4,2560
6000	69,7400	8,4050	18,8100	0,5100	264,0000	409,4000	5,5080

gdzie stosunek

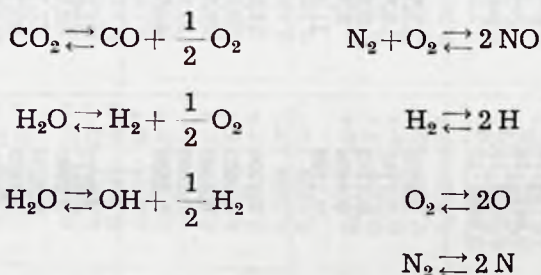
$$\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = K_p \quad [2.28]$$

jest stałą równowagi określoną przez ciśnienia cząstkowe. Różnica $[c + d + \dots - (a + b + \dots)]$ przedstawia zmianę ilości moli gazu w czasie reakcji, którą oznacza się przez $\Delta\nu$. Wtedy stałą równowagi będzie można wyrazić związkiem

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} (BT)^{-\Delta\nu}$$

Stała równowagi dla mieszaniny gazów doskonałych zależy tylko od temperatury. W obliczeniach korzysta się z tablic podających wartości stałych równowagi dla różnych temperatur (tablica 2.9).

Spotykane na ogół w technice składy produktów spalania można określić posługując się następującymi równaniami równowagi



Oznaczając ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników przez p z odpowiednim wskaźnikiem (np. ciśnienie cząstkowe tlenu przez p_{O_2}) wyznacza się stałe równowagi odpowiadające siedmiu podanym wyżej równaniom równowagi

$$\left. \begin{aligned} K_{p1} &= \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{CO}_2}}; & K_{p2} &= \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}; & K_{p3} &= \frac{p_{\text{OH}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \\ K_{p4} &= \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}}; & K_{p5} &= \frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}}; & K_{p6} &= \frac{p_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}}; & K_{p7} &= \frac{p_{\text{N}}^2}{p_{\text{N}_2}} \end{aligned} \right\} [2.29]$$

Powyższy układ równań może być uzupełniony przez następujące równania bilansu masy entalpii i ciśnienia

$$\left. \begin{aligned} C_m &= \frac{12}{\sum \mu_i p_i} (p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}) \\ H_m &= \frac{1}{\sum \mu_i p_i} (2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}}) \\ N_m &= \frac{14}{\sum \mu_i p_i} (2p_{\text{N}_2} + p_{\text{NO}} + p_{\text{N}}) \\ O_m &= \frac{16}{\sum \mu_i p_i} (2p_{\text{O}_2} + 2p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{NO}} + p_{\text{O}}) \end{aligned} \right\} [2.30]$$

$$i_{cm} = [i_{cs}]_{T_{sad}}$$

$$\mu = \frac{\sum \mu_i p_i}{p}$$

$$p = \sum p_i$$

gdzie: $C_m H_m N_m O_m$ — udziały masowe składowych pierwiastków materiału pędnego,

μ_i — masa molowa danego składnika w kg/kmol,

i_{cm} — entalpia całkowita materiału pędnego w kJ/kg,

$[i_{sc}]_{T_{sad}}$ — entalpia spalin w temperaturze spalania w kJ/kg,

p_i — ciśnienie cząstkowe danego składnika.

Entalpię całkowitą materiału pędnego wyznacza się z zależności

$$i_{cm} = \frac{i_{cu} + f i_p}{1 + f} \text{ kJ/kg} \quad [2.31]$$

gdzie: i_{cu} — entalpia całkowita utleniacza w kJ/kg,

i_p — entalpia całkowita paliwa w kJ/kg,

f — stosunek paliwa do utleniacza.

Entalpia całkowita jest sumą entalpii termodynamicznej oraz energii chemicznej. Głównym składnikiem energii chemicznej jest ciepło tworzenia związku, czyli ciepło, które należy dodać lub odjąć, aby z cząsteczek pierwiastków chemicznych powstał związek.

Jeśli ciepło tworzenia nie odnosi się do tego stanu skupienia, w którym dana substancja znajduje zastosowanie w komorze spalania, wówczas przy obliczaniu energii chemicznej należy uwzględnić ciepło przejścia z jednego stanu skupienia w drugi (a więc np. ciepło sublimacji, parowania, rozpuszczania itd.).

Własności niektórych paliw i utleniaczy niezbędne do wyznaczania entalpii całkowitej (ciepło tworzenia, ciepło właściwe oraz ciepło zmiany stanów skupienia) są podane w tablicy 2.10.

Tablica 2.10

WŁASNOŚCI FIZYCZNE NIEKTÓRYCH PALIW I UTLENIACZY

Czynnik	Wzór	Masa molowa	Punkt krzepnięcia °K	Punkt wrzenia °K	Ciepło krzepnięcia kJ/kmol	Ciepło parowania kJ/kmol	Ciepło tworzenia kJ/kmol 298°K	Ciepło właściwe kJ/kg·deg (°K) ¹⁾
Tlen	O ₂	32,0	54,39	90,19	0,443	6,82	0	1,68 (90)
Fluor	F ₂	38,0	55,20	85,24	1,56	6,31	0	1,51 (86)
Kwas azotowy	HNO ₃	63,02	231,5	359	—	30,50	—173,5	1,75 (300)
Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	34,016	273,5	423,7	10,50	54,50	—187,5	2,42 (300)
Ozon	O ₃	48,0	89	162,65	—	10,85	142,5	0,80 (100)
Amoniak	NH ₃	17,032	195,42	239,8	5,64	23,30	—46,3	4,42 (213)
Alkohol etylowy	C ₂ H ₅ OH	46,06	158,6	351,7	5,05	38,60	—281,0	2,59 (293)
Hydrazyna	N ₂ H ₄	32,05	274,7	386,7	12,70	42,70	50,1	3,13 (300)
Nafta	C ₁₀ H ₂₀	140	230	—	—	—	—248,0	2,18 (100)
Wodór	H ₂	2,016	13,19	20,39	0,118	0,91	0	7,35 (14) 9,78 (20)

¹⁾ W temperaturze podanej (w °K) w nawiasach.

ENTALPIA CAŁKOWITA t_{ci} PRODUKTÓW SPALANIA W kJ/kmol

T°K	CO ₂	H ₂ O	CO	OH	NO	H ₂	O ₂	N ₂	H	O	N
300	-393,5173	-241,7098	-110,4273	42,3198	90,6241	0,1964	0,2005	0,1993	218,1976	247,7878	338,3549
400	-389,5809	-238,3101	-107,5036	45,2802	93,6135	3,1041	3,1736	3,1187	220,2776	249,9561	360,4349
500	-385,2769	-234,8288	-104,5469	48,2336	96,6410	6,0286	6,2346	6,0604	222,3576	252,0935	358,5149
600	-380,6731	-231,2420	-101,5345	51,1887	99,7279	8,9556	9,3669	9,0456	224,4376	254,2133	364,5949
700	-375,8210	-227,5187	-98,4518	54,1450	102,8906	11,8985	12,6538	12,0906	226,5176	256,3226	366,6749
800	-370,7629	-223,6748	-95,2949	57,1239	106,1270	14,8539	15,9932	15,2027	228,5976	258,4248	368,7549
900	-365,5273	-219,7178	-92,0677	60,1342	109,4383	17,8291	19,4016	18,3821	230,6776	260,5228	370,8349
1000	-360,1594	-215,6428	-88,7773	63,1847	112,8108	20,8344	22,8662	21,6248	232,7576	262,6166	372,9149
1100	-354,6622	-211,4548	-85,4300	66,2770	116,2377	23,8761	26,3781	24,9249	234,8376	264,7083	374,9949
1200	-349,0611	-207,1511	-82,0332	69,4155	119,7094	26,9567	29,9298	28,2764	236,9176	266,7984	377,0749
1300	-343,3737	-202,7383	-78,5934	72,6004	123,2196	30,0792	33,5158	31,6736	238,9976	268,8868	379,1549
1400	-337,6118	-198,2211	-75,1153	75,8313	126,7624	33,2452	37,1327	35,1105	241,0776	270,9738	381,2349
1500	-331,7854	-193,6068	-71,6051	79,1070	130,3334	36,4557	40,7777	38,5817	243,1576	273,0601	383,3149
1600	-325,9021	-188,9012	-68,0673	82,4246	133,9286	39,7092	44,4491	42,0840	245,2376	275,1456	385,3949
1700	-319,9678	-184,1124	-64,5051	85,7820	137,5447	43,0055	48,1456	45,6130	247,3176	277,2306	387,4749
1800	-313,9890	-179,2469	-60,9208	89,1771	141,1793	46,3428	51,8664	49,1655	249,3976	279,3148	389,5549
1900	-307,9701	-174,3119	-57,3177	92,6074	144,8302	49,7190	55,6099	52,7394	251,4776	281,3984	391,6353
2000	-301,9151	-169,3146	-53,6978	96,0698	148,4957	53,1321	59,3801	56,3321	253,5576	283,4832	393,7157
2100	-295,8284	-164,2598	-50,0628	99,5629	152,1742	56,5804	63,1716	59,9415	255,6376	285,5673	395,7962
2200	-289,7114	-159,1532	-46,4144	103,0467	155,8645	60,0617	66,9867	63,5660	257,7176	287,6515	397,8770
2300	-283,5677	-153,9992	-42,7535	106,6319	159,5656	63,5744	70,8243	67,2044	259,7976	289,7361	399,9587
2400	-277,3989	-148,8018	-39,0812	110,2045	163,2764	67,1177	74,6849	70,8548	261,8776	291,8216	402,0408
2500	-271,2066	-143,5649	-35,3989	113,7997	166,9963	70,6895	78,5682	74,5166	263,9576	293,9074	404,1242
2600	-264,9926	-138,2912	-31,7074	117,4167	170,7243	74,2884	82,4732	78,1889	266,0376	295,9946	406,2092
2700	-258,7576	-132,9836	-28,0075	121,0533	174,4601	77,9142	86,4004	81,8703	268,1155	298,0829	408,2959
2800	-252,5029	-127,6454	-24,2997	124,7096	178,2036	81,5643	90,3486	85,5614	270,1976	300,1726	410,3855
2900	-246,2303	-122,2784	-20,5848	128,3840	181,9537	85,2386	94,3172	89,2604	272,2776	302,2643	412,4777

3000	-239,9405	-116,8846	-16,8628	132,0760	185,7110	88,9364	98,3061	92,9666	274,3577	304,3586	414,5736
3100	-233,6343	-111,4669	-13,1298	135,7846	189,4741	92,6564	102,3141	96,6799	276,4377	306,4549	416,6741
3200	-227,3127	-106,0269	-9,3952	139,5088	193,2434	96,3986	106,3410	100,4003	278,5177	308,5538	418,7776
3300	-220,9760	-100,5669	-5,6551	143,2480	197,0187	100,1621	110,3858	104,1266	280,5977	310,6560	420,8906
3400	-214,6254	-95,0881	-1,9100	147,0015	200,7998	103,9465	114,4483	107,8587	282,6777	312,7615	423,0087
3500	-208,2615	-89,5921	1,8405	150,7692	204,5859	107,7515	118,5271	111,5962	284,7577	314,8700	425,1344
3600	-201,8841	-84,0802	5,5952	154,5503	208,3770	111,5765	122,6222	115,3392	286,8377	316,9826	427,2688
3700	-195,4951	-78,5532	9,3550	158,3444	212,1732	115,4217	126,7323	119,0872	288,9177	319,0991	429,4120
3800	-189,0943	-73,0123	13,1189	162,1510	215,9744	119,2861	130,8572	122,8378	290,9977	321,2197	431,5557
3900	-182,6818	-67,4586	16,8870	165,9698	219,7802	123,1694	134,9958	126,5971	293,0777	323,3445	433,7307
4000	-176,2584	-61,8926	20,6593	169,7999	223,5910	127,0715	139,1475	130,3585	295,1577	325,4739	435,9074
4100	-169,8241	-56,3154	24,4354	173,6417	227,4060	130,9920	143,3117	134,1242	297,2377	327,6079	438,0971
4200	-163,3798	-50,7277	28,2157	177,4944	231,2257	134,9305	147,4876	137,8939	299,3177	329,7465	440,3006
4300	-156,9250	-45,1299	31,9997	181,3579	235,0495	138,8866	151,6744	141,6671	301,3977	331,8901	442,5188
4400	-150,4602	-39,5230	35,7875	185,2380	238,8775	142,8607	155,8716	145,4444	303,4777	334,0388	444,7525
4500	-143,9861	-33,9072	39,5787	189,1165	242,7096	146,8516	160,0785	149,2255	305,5577	336,1921	447,0020
4600	-137,5020	-28,2827	43,3732	193,0111	246,5460	150,8592	164,2951	153,0100	307,6377	338,3508	449,2683
4700	-131,0092	-22,6498	47,1706	196,9157	250,3865	154,8840	168,5204	156,7982	309,7177	340,5145	451,5522
4800	-124,5062	-17,0085	50,9714	200,8303	254,2313	158,9251	172,7541	160,5897	311,7977	342,6833	453,8537
4900	-117,9949	-11,3596	54,7755	204,7546	258,0802	162,9825	176,9953	164,3847	313,8777	344,8571	456,1745
5000	-111,4736	-5,7024	58,5821	208,6881	261,9333	167,0554	181,2436	168,1829	315,9577	347,0359	458,5136
5100	-104,9438	-0,0377	62,3921	212,6308	265,7906	171,1447	185,4991	171,9845	318,0377	349,2197	460,8729
5200	-98,4040	5,6354	66,2046	216,5819	269,6521	175,2494	189,7613	175,7891	320,1177	351,4086	463,2518
5300	-91,8559	11,3161	70,0205	220,5422	273,5174	179,3692	194,0293	179,5974	322,1977	353,6029	465,6513
5400	-85,2977	17,0043	73,8388	224,0922	277,3864	183,5045	198,3032	183,9699	324,2777	355,8018	468,0713
5500	-78,7311	22,7008	77,6597	228,4879	281,2596	187,6557	202,5825	187,2228	326,3577	358,0057	470,5126
5600	-72,1545	28,4045	81,4839	232,4733	285,1370	191,8187	206,8694	191,0399	328,4377	360,2147	472,9748
5700	-65,5695	34,1161	85,3107	236,4667	289,0186	195,9988	211,1562	194,8604	330,5177	362,4287	475,4589
5800	-58,9744	39,8353	89,1399	240,4684	292,9039	200,1923	215,4502	198,6842	332,5977	364,6473	477,9647
5900	-52,3710	45,5620	92,9721	244,4777	296,7930	204,4000	219,7480	202,5105	334,6777	366,8704	480,4927
6000	-45,7575	51,2963	96,8068	248,4945	300,6863	208,6620	224,0499	206,3402	336,7577	369,0987	483,0428

Różnica entalpii całkowitych mieszaniny palnej i produktów spalania, określonych w tej samej temperaturze, jest ciepłem spalania, które jak już o tym wspomniano, odnosi się do jednostki masy paliwa albo jednostki masy materiału pędnego (mieszanki palnej).

Entalpię całkowitą produktów reakcji na końcu procesu spalania (adiabatycznego i doprowadzonego do stanu równowagi chemicznej) określa się z zależności

$$[i_{cs}]_{T_{sad}} = \sum n_i i_{ci} = \frac{\sum i_{ci} p_i}{\sum \mu_i p_i} \text{ kJ/kg} \quad [2.32]$$

gdzie: n_i — liczba moli i -tego gazu zawartych w 1 kg spalin;

i_{ci} — entalpia całkowita i -tego gazu w adiabatycznej temperaturze spalania w kJ/kmol (tabl. 2.11).

W podanym układzie 14 równań (7 równań równowagi chemicznej, 4 równania bilansu masy, 1 równanie bilansu entalpii, 1 równanie określające pozorną masę molową mieszaniny oraz 1 równanie bilansu ciśnienia) występuje 14 niewiadomych, a mianowicie: 11 dotyczących ciśnień cząstkowych gazów P_{CO_2} , P_{CO} , P_{O_2} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{OH} , P_{N_2} , P_{NO} , P_{H} , P_O , P_N , pozorną masę molową mieszaniny μ , ciśnienie p i temperatura T_{ad} .

Istnieje wiele sposobów rozwiązania tego układu równań. Jeden z nich polega na przekształceniu wszystkich równań równowagowych w postać logarytmiczną. Wtedy stają się one prostymi równaniami liniowymi, odpowiednimi do obliczeń (także przy wykorzystaniu maszyn cyfrowych) w oparciu o metodę kolejnych przybliżeń.

2.1.1.8. Kryterium charakteryzujące energetyczne własności materiałów pędnych. Wszystkie te dotychczasowe rozważania prowadziły do ustalenia związku między własnościami materiału pędnego, a charakterystykami spalin. Było to niezbędne, gdyż dokonać oceny własności energetycznych materiałów pędnych można tylko w oparciu o te charakterystyki.

W ocenie tej należy też wziąć pod uwagę przeznaczenie urządzenia, w którym realizuje się spalanie. Na ogół można rozróżnić dwie grupy zastosowań gorących spalin: do celów grzewczych (piece, kotły) i jako czynnika termodynamicznego do wykonania pracy technicznej (spalinowe silniki tłokowe, turbiny, silniki odrzutowe). W obu przypadkach jest korzystna wysoka temperatura spalania, ograniczona z reguły względami wytrzymałości lub rzadziej (co zdarza się niekiedy w obiegach silników) położeniem optimum sprawności.

Im wyższa jest bowiem temperatura spalin tym intensywniejsza może być wymiana ciepła (chodzi o promieniowanie lub konwekcję, które zależą od różnicy temperatur w potęgach 1—4) i tym większy spadek entalpii przy wykorzystywaniu przez nie pracy technicznej podczas rozprężania, gdy jest do dyspozycji określony spadek ciśnienia

$$L_{tech} = i - i_0 = c_p (T_s - T_{s0}) c_p T = \left(1 - \frac{T_{s0}}{T_s} \right) = c_p T \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] \quad [2.33]$$

gdzie: L_{tech} — praca techniczna izentropowego rozprężania spalin;

c_p — ciepło właściwe spalin przy stałym ciśnieniu;

T_s, T_{s0} — temperatura spalin na początku i końcu rozprężania;

p, p_0 — ciśnienie spalin na początku i końcu rozprężania;

κ — wykładnik izentropy.

W obu przypadkach korzystna jest także wysoka wartość ciepła właściwego spalin (przy stałym ciśnieniu c_p lub przy stałej objętości c_v). Ze względu na istniejącą relację między ciepłem właściwym, a masą molową (ściśle ważną jedynie dla gazów doskonałych)

$$c_p = \frac{B\kappa}{\mu(\kappa-1)} \quad \text{ i } \quad c_v = \frac{B}{\mu(\kappa-1)}$$

gdzie: B — stała gazowa bezwzględna,
 μ — pozorna masa molowa spalin,

można to wymaganie wysokiego c_p sprowadzić do wymagania niskiej wartości masy molowej spalin μ .

Z tych dwu tendencji (wysokie T_s i niskie μ) wynika ogólne kryterium charakteryzujące energetyczne własności spalin, a tym samym energetyczne własności materiału pędnego. Jest nim stosunek T_s/μ . Im wyższa jest wartość tego stosunku, tym lepsze są energetyczne własności materiału pędnego.

W przypadku silników odrzutowych korzystniej jest posługiwać się nie T_s/μ lecz $\sqrt{T_s/\mu}$, gdyż wielkość ta jest bezpośrednio (przez prostą proporcjonalność) miarą ciągu jednostkowego silnika (to jest ciągu, jaki będzie można uzyskać z jednego kg materiału pędnego, przepływającego przez silnik w ciągu sekundy). Niektóre wartości stosunku T_s/μ zawiera tablica 2.12.

Tablica 2.12

WŁASNOŚCI ENERGETYCZNE NIEKTÓRYCH MATERIAŁÓW PĘDNYCH

Utleniacz	Paliwo	Stosunek paliwa do utleniacza	Adiabatyczna temperatura spalania T °K	Pozorna masa molowa spalin μ	$\frac{T_s}{\mu}$	Ciąg jednostkowy daN · s/kg
Fluor	Hydrazyna	0,500	4555	19	239	316
Fluor	Wodór	0,222	3033	8,9	342	374
Kwas azotowy	Amoniak	0,465	2600	21	123	237
Kwas azotowy	Nafta	0,244	3116	25	125	238
Tlen	75% alko- hol ety- lowy	0,769	3116	23	136	248
Tlen	Nafta	0,455	3522	22	160	264
Tlen	Amoniak	0,769	2983	19	157	266
Tlen	Hydrazyna	1,429	3072	18	170	282
Tlen	Wodór	0,286	2755	9,0	307	364
Ozon	Nafta	0,526	3800	21	180	283

2.1.2. Własności kinetyczne mieszanek palnych

Własności energetyczne mieszanek palnych charakteryzują efekt termiczny jaki można uzyskać po zakończeniu spalania w postaci wykonanej pracy lub przekazanego ciepła. Własności te mogą mieć także pewien wpływ na sam przebieg procesu. Wartość ciepła spalania, na przykład, wpływa niewątpliwie na prędkość rozchodzenia się płomienia.

Bardziej bezpośrednio jednak charakteryzują mieszanki palne pod tym względem ich własności kinetyczne, które decydują o czasie potrzebnym do wyzwolenia energii zawartej w mieszance.

Rozróżnia się dwa zakresy operacyjne komór spalania, w analizie których należy uwzględnić własności kinetyczne. Są to rozruch i praca ustalona. W obu przypadkach duży wpływ na jakość procesów ma opóźnienie zapłonu i związana z nim temperatura zapłonu. Opóźnienie zapłonu nazywa się przedział czasu, który dzieli zetknięcie aktywnych składników od ich zapalenia się (jest to całkowite opóźnienie zapłonu τ_c). Proces zapłonu następuje po powstaniu odpowiednio sprzyjających warunków, to jest przede wszystkim po odparowaniu, wymieszaniu się par i podgrzaniu ich do odpowiedniej temperatury (temperatury zapłonu). Można przyjąć dla uproszczenia, że dopiero wtedy między cząstkami utleniacza i paliwa zachodzą wstępne reakcje chemiczne, które doprowadzą do reakcji płomieniowych. Stąd wynika podział całkowitego opóźnienia zapłonu na opóźnienie fizyczne τ_f i opóźnienie chemiczne τ_{ch} . Oczywiście

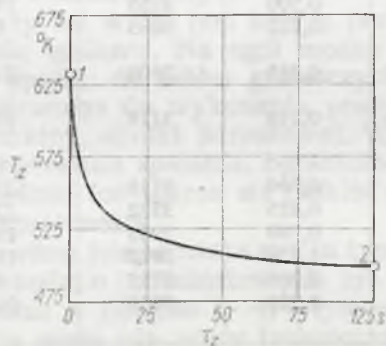
$$\tau_c = \tau_f + \tau_{ch} \quad [2.34]$$

Chemiczne opóźnienie zapłonu zależy, poza kinetycznymi własnościami mieszanki, od termodynamicznych parametrów stanu, a mianowicie

$$\tau_{ch} \approx e^{\frac{BE}{T}}; \quad \tau_{ch} \approx p^{-n} \quad [2.35]$$

gdzie: p — ciśnienie mieszanki,
 T — jej temperatura,
 E — energia aktywacji,
 n — stała,
 B — stała gazowa bezwzględna.

Z zależności tych wynika, że chemiczne opóźnienie zapłonu maleje gdy ciśnienie i temperatura mieszanki rosną.



Rys. 2.4. Zależność temperatury samozapłonu T_z od czasu opóźnienia τ_z dla n -heptanu: 1, 2 — górna i dolna temperatura zapłonu

Minimalną temperaturę, w której następuje zapłon (to znaczy rozpoczyna się spalanie, a więc „samoczynne” rozprzestrzenianie się reakcji) bez kontaktu z otwartym płomieniem nazywa się temperaturą samozapłonu. Odpowiadające teoretycznie tej temperaturze opóźnienie zapłonu powinno być równe nieskończoności. W praktyce jest ono rzędu kilku sekund do kilku minut.

Przykładową zależność temperatury samozapłonu od czasu opóźnienia dla n-heptanu przedstawiono na rys. 2.4. Z podanej definicji temperatury samozapłonu wynika, że wartość ta odpowiada na rysunku punktowi 2. Niekiedy wprowadza się pojęcie „dolnej” i „górnej” temperatury samozapłonu, przy czym temperatura „górna” (punkt 1 na rys. 2.4) odpowiada temperaturze, przy której opóźnienie zapłonu jest równe praktycznie zeru. Określenie to jest jednak bardzo nieprecyzyjne i dlatego „górnej” temperatury zapłonu używa się stosunkowo rzadko. Przykładowe wartości temperatur samozapłonu („dolne”) dla niektórych mieszanek palnych i odpowiadające im opóźnienia podano w tablicy 2.13.

Tablica 2.13

TEMPERATURY SAMOZAPŁONU I ODPOWIADAJĄCE IM PRAKTYCZNE OPÓŹNIENIA DLA STECHIOMETRYCZNYCH MIESZANEK NIEKTÓRYCH PALIW Z POWIETRZEM

Paliwo	Wzór lub bliższe dane	Temperatura samozapłonu °K	Opóźnienie zapłonu s
Anilina	C_6H_7N	890	4
Benzyna lotnicza	LO ¹⁾ 100	713	3
	LO 115	744	5
Nafta do silników odrzutowych	$\varrho^{2)} < 0,850$	501	120
	$\varrho < 0,801$	501	187
Benzen	C_6H_6	835	32
n-heptan	C_7H_{16}	496	101
n-heptan plus izo-oktan	75—25	510	76
	60—40	521	55
	50—50	541	18
	40—60	556	10
	35—65	592	5
	30—70	607	5
	25—75	640	4
	15—85	660	5
Izo-oktan	C_8H_{18}	691	27

¹⁾ LO — liczba oktanowa.

²⁾ ϱ — gęstość w g/cm³.

Zapłon za pomocą odkrytych płomieni różni się od samozapłonu przede wszystkim napływem ze strefy płomienia ciepła i aktywnych cząstek. Wspólną natomiast cechą tych procesów jest występowanie i rozwój choćby krótkotrwałych reakcji przedpłomieniowych. Samozapłon więc jako zjawisko mniej złożone łatwiej jest określić ilościowo. Ale i w tym przypadku otrzymane wartości temperatur i czasów nie mogą być traktowane jako stałe fizyczne.

Występowanie samozapłonu wiąże się bowiem z jednej strony z wywiązywaniem się ciepła z reakcji przedpłomieniowych, z drugiej natomiast, z jego odprowadzeniem do otoczenia wskutek wymiany. W ten sposób temperatura samozapłonu (i w ogóle zapłonu) zależy od warunków eksperymentu: objętości i powierzchni naczynia, w którym ten eksperyment jest przeprowadzany, ciśnienia, warunków wymiany ciepła itp.

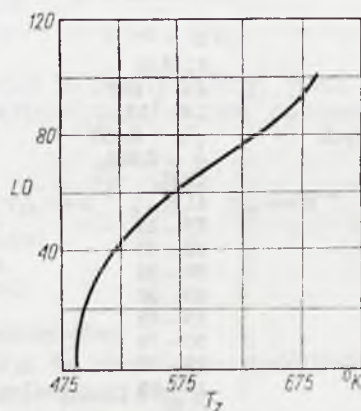
W związku z tym opracowano inne bardziej nawiązujące do bezpośrednich zastosowań metody określania własności kinetycznych mieszanek palnych. Dokonuje się tego na drodze ustalania wartości liczby oktanowej dla benzyny i liczby cetanowej dla olejów napędowych. Liczbę

oktanową określa się porównując na znormalizowanym silniku i w znormalizowanych warunkach paliwo badane z wzorcowym, które stanowi mieszanina izooktanu i n-heptanu. Punktem odniesienia w tych badaniach jest występowanie w silniku zjawiska stuku, którym to terminem obejmuje się całokształt zjawisk związanych z występowaniem w silniku niekontrolowanych zapłonów, lub zbyt szybko rozprzestrzeniających się płomieni. Udział procentowy izo-oktanu w mieszance wzorcowej stanowi o wartości liczby oktanowej. W podobny sposób wzorcuje się olej napędowy na liczbę cetanową. Paliwem wzorcowym jest wtedy mieszanina cetanu ($C_{16}H_{34}$) i α -metylnaftalenu ($C_{11}H_{10}$).

Pomiędzy liczbą oktanową (LO) i liczbą cetanową (LC) istnieje następujący związek

$$LO = 120 - 2 LC \quad [2.36]$$

Wysoka liczba oktanowa paliwa świadczy o dużej wartości temperatury samozapłonu (rys. 2.5). Łączy się to z jego odpornością na występo-



Rys. 2.5. Relacja między temperaturą samozapłonu mieszanki palnej T_z , a liczbą oktanową LO

wanie stuku, przez odporność na oddziaływanie gorących powierzchni i podgrzania przez sprężanie. Odwrotnie, od paliw do silników z zapłonem samoczynnym (to jest olejów napędowych) żąda się niskich temperatur zapłonu, gdyż w przeciwnym przypadku, duże opóźnienia będą powodowały silne wybuchy nagromadzonej w cylindrze mieszanki.

2.1.3. Własności eksploatacyjne mieszanek palnych

Przeobrażenie mieszanki palnej w spaliny o określonych parametrach termodynamicznych dokonuje się w kilku stadiach. Ich ilość i charakter zależy od własności zastosowanego paliwa i utleniacza. Grupy własności energetycznych i kinetycznych dotyczą stadium spalania i zostały omówione poprzednio. W tym rozdziale zwróci się uwagę na własności ważne w stadiach: przechowywania w zbiorniku, transportu ze zbiornika do komory spalania, tworzenia mieszanki oraz oddziaływania spalin na ścianki komory. Każde z wymienionych procesów zachodzi w odpowiednim

urządzeniu, które zostało zaprojektowane z uwzględnieniem określonych własności paliwa i utleniacza.

Z potrzeby optymalizacji urządzeń wynika konieczność ustalenia granic tych własności czyli warunków technicznych, którym powinny odpowiadać paliwa i utleniacze.

O własnościach paliw decyduje przede wszystkim stan fizyczny, a następnie skład chemiczny. Paliwa gazowe stanowią mieszaninę H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 oraz cięższych węglowodorów C_mH_n , których ilość nie przekracza na ogół 1—2%. Do tego dochodzi jeszcze pewna ilość wilgoci. Przeciętny skład gazów przemysłowych podano w tablicy 2.14.

Tablica 2.14

PRZECIĘTNY SKŁAD OBJĘTOŚCIOWY GAZÓW PRZEMYSŁOWYCH

Rodzaj gazu	Skład chemiczny, %					Wartość opałowa kJ/m^3 przy 288°K i 1 bar
	H_2	CH_4	CO	N_2	CO_2	
ziemny	—	95	—	4	1	37700
światlny	48	23	19	6	4	18450
koksowniczy	53	30	10	5	2	15920
wodny	49	—	42	4	5	11750
generatorowy	15	2	28	50	5	6550
wielkopieczowy	4	1	25	65	5	3770

Określenie składu chemicznego paliw ciekłych i stałych jest trudne, a czasami nawet wręcz niemożliwe. Dlatego w ich przypadku przyjęto posługiwać się składem elementarnym łącząc poszczególne składniki w odpowiednie grupy. Pokazano to w tablicy 2.15. Węgiel C_p , wodór H_p , tlen O_p i azot N_p tworzą masę organiczną paliwa, która razem z siarką S_p daje masę palną. Siarka została wydzielona, gdyż jej tlenki stanowią szkodliwą domieszkę.

Tablica 2.15

SKŁAD PALIW CIEKŁYCH I STAŁYCH

Skład						
C_p	H_p	O_p	N_p	S_p	A ¹⁾	W ²⁾
Masa organiczna						
Masa palna						
Masa sucha						
Masa robocza						
1) Popiół, 2) Wilgoć.						

Paliwa stałe oprócz składu podanego w powyższy sposób charakteryzują się dodatkowo procentową zawartością części lotnych. Pokazano to na tablicy 2.16.

Tablica 2.16

CECHY CHARAKTERYSTYCZNE PALIW STAŁYCH

	Drewno	Torf	Węgiel brunatny	Węgiel kamienny	Antracyt
W_d kJ/kg	8000—15500	11750—15500	7550—21000	16800—29300	21000—29300
Części lotne %	85	70	50	20—40	1—5
Wilgoć %	15—50	25—35	15—60	5—30	5—20
Popiół %	1—2	5—15	10—20	5—35	5—35

Do oceny przydatności węgla dla poszczególnych celów technologicznych służy jego charakterystyka określająca typ węgla, stopień czystości oraz ziarnistość, czyli sortyment. Podstawą obecnie stosowanej polskiej klasyfikacji węgla kamiennego wg typów jest zawartość części lotnych, własności koksownicze oraz ciepło spalania. Własności koksownicze uwzględniają jego zachowanie się przy koksovaniu w tyglu (co odpowiada w pewnym stopniu warunkom spalania w palenisku warstwowym) i obejmują: własności dylatacyjne, zdolność spiekania oraz własności plastyczne. Podczas ogrzewania w tyglu substancja węglowa ulega rozkładowi pirolitycznemu, co zaznacza się powstaniem stanu plastycznego, uwalnianiem części lotnych i smół, po czym, w miarę podnoszenia się temperatury, przejściem masy plastycznej w stan stały (półkoks, a następnie koks).

Spalane na rusztach węgle bogate w części lotne ($> 15\%$) palą się łatwo długim płomieniem, są skłonne do dymienia a wywiązywanie się ciepła zachodzi przy tym stosunkowo daleko od rusztu.

Węgłe ubogie w części lotne ($< 15\%$), jak antracyty i koksy spalają się na ruszcie trudno, krótkim płomieniem i przy stosowaniu podmuchu powietrza.

Węgłe spiekające się tworzą na ruszcie masę trudną do gracowania, hamującą dostęp powietrza. Najlepiej spalać je w cienkich warstwach na ruszcie o ruchu gracującym. Dla węgli niespiekających się przy koksovaniu należy stosować małe szczeliny w rusztach, by uniknąć przesygu węgla do popielnika. Węgłe nie spiekające się w kawałki zalegają na ruszcie luźną warstwą łatwą do przegracowania i nie tamują dostępu powietrza.

Na stopień czystości węgla wpływa zawartość w nim substancji mineralnej oraz wilgoci. Popiół i wilgoć stanowią balast, obniżający wartość użytkową czystej masy węgla.

Węgiel po wydobyciu jest sortowany według wymiarów tworząc sortymenty znormalizowane następująco:

kęsy o wymiarach brył powyżej 125 mm, kostka o wymiarach od 125 do 63 mm, orzech I i II od 80 do 25 mm,

groszek I i II składający się z kruszyn od 31,5 do 8 mm,

grysik o wymiarach ziarna od 15 do 5 mm i wreszcie miał o ziarnie od 6,3 do 0 mm.

Za podstawę podziału węgla brunatnych na typy przyjęto ich cechy naturalne, określone wg następujących wskaźników:

- 1) wilgotność całkowita węgla świeżo wydobytego,
- 2) wydajność prasmoty w przeliczeniu na węgiel suchy i bezpopiołowy.

Brunatnym węglem energetycznym jest węgiel wykazujący:

- 1) poniżej 40 % popiołu w przeliczeniu na węgiel suchy,
- 2) nie mniej niż 6750 kJ/kg wartości opałowej w przeliczeniu na węgiel o zawartości wilgoci całkowitej.

Węgłe energetyczne zawierające powyżej 1% alkali w przeliczeniu na węgiel suchy zalicza się do tzw. węgla zasolonych. Węgłe te bardzo utrudniają eksploatację kotłów zanieczyszczając ich powierzchnię ogrzewalną.

Z problemem przechowania paliw w zbiornikach wiąże się zagadnienie ich składu chemicznego. Pod wpływem tlenu z powietrza mogą w węglowodorowym paliwie ciekłym zachodzić procesy związane z tworzeniem się żywic, zatykających następnie przewody, filtry i otwory wtryskiwaczy. Proces ten nasila się ze wzrostem temperatury co stwarza szczególną trudność w doborze właściwych paliw dla napędu samolotów naddźwiękowych, w których, przy dużych prędkościach lotu, temperatura w zbiorniku może dojść obecnie do 425°K, a w najbliższej przyszłości do 575°K.

Szczególnie niestabilne są paliwa otrzymywane metodą krakowania termicznego, które mają naturalną skłonność do polimeryzacji, gdyż zawierają znaczną ilość związków nienasyconych. Problem stabilności paliwa (i ogólnie materiału pędnego) nabiera szczególnego znaczenia w przypadku używania go jako czynnika chłodzącego do chłodzenia ścianek komory spalania, wtryskiwany itp. W tym przypadku, powstające w paliwie żywice mogą się odkładać na powierzchni ścianek chłodzących i w ten sposób tworzyć warstwę izolacyjną zmniejszającą efekt chłodzenia.

Istnieje szereg możliwości polepszenia stabilności paliwa. W przypadku paliw węglowodorowych możliwości tych jest cztery:

- 1) oczyszczenie paliwa ze składników zawierających związki siarki i żywice, które sprzyjają tworzeniu się osadów;
- 2) zestawienie składu paliwa z węglowodorów odznaczających się dużą stabilnością (to jest niezawierających związków nienasyconych);
- 3) wprowadzenie do paliwa domieszek zwiększających jego stabilność (np. związki zawierające grupy amonowe);
- 4) wprowadzenie do paliwa domieszek, które przeciwdziałają skupianiu się osadów i w ten sposób zabezpieczają filtry przed zatykaniem.

Wielkością, która charakteryzuje paliwo z punktu widzenia możliwości powstania niebezpieczeństwa pożaru jest temperatura zapłoniczenia, to jest najniższa temperatura, przy której powstała nad zwierciadłem paliwa ciekłego para tworzy z powietrzem mieszaninę zapalającą się przy zbliżeniu płomienia. Znajomość temperatury zapłoniczenia jest szczególnie ważna w przypadku konieczności wstępnego podgrzewania paliwa przed wprowadzeniem go do komory spalania. Potrzeba taka występuje niekiedy przy stosowaniu cięższych gatunków olejów opałowych.

Temperatury zapłoniczenia niektórych paliw ciekłych określone metodą Martensa-Pensky'ego (wg normy PN-56/C-04009) podano w tablicy 2.17.

TEMPERATURA ZAPŁONIENIA NIEKTÓRYCH PALIW

Paliwo	T °K	Paliwo	T °K
Alkohol etylowy	281	Nafta	341
Benzol	-279	Olej antracenyowy	358
Benzyna	-302	Olej napędowy	373

Skłonność węgla do samozapłonów podczas składowania (w tym także do wybuchów pyłu podczas przechowywania w zbiornikach) ocenia się na podstawie wyników oznaczenia jego reakcyjności.

Reakcyjność węgla szczególnie wobec tlenu i pary wodnej jest powodem zmian w substancji węglowej zachodzących od chwili wydobywania aż do momentu zużycowania. Zmiany te mogą przebiegać powoli lub szybko zależnie od rodzaju węgla i warunków otaczających, ale zawsze obniżają jego ciepło spalania i grożą samozapaleniem.

Oznaczenie reakcyjności polega przeważnie na określeniu (w standardowych warunkach pomiaru) współczynnika szybkości reakcji zgazowania węgla w strudze tlenu, powietrza lub dwutlenku węgla.

W jednej z metod (Mayersa) o reakcyjności wnioskuje się z szybkości przyrostu temperatury badanej próbki, a współczynnik szybkości reakcji określa z zależności

$$k = \frac{m'}{mp}$$

gdzie: m' — masa paliwa, którą należy spalić w ciągu 1 min, aby uzyskać szybkość podgrzewania próbki $1^\circ\text{K}/\text{min}$,

m — masa próbki,

p — ciśnienie cząstkowe tlenu w strudze opływającej próbkę.

Znajomość reakcyjności paliwa stałego pozwala sądzić nie tylko o jego skłonności do niekontrolowanych zapłonów, ale także i to przede wszystkim o jego wartości użytkowej, to jest o zachowaniu się w palenisku (reakcyjność wobec tlenu), wielkim piecu (reakcyjność wobec dwutlenku węgla) czy też w generatorze gazu wodnego (reakcyjność wobec pary wodnej).

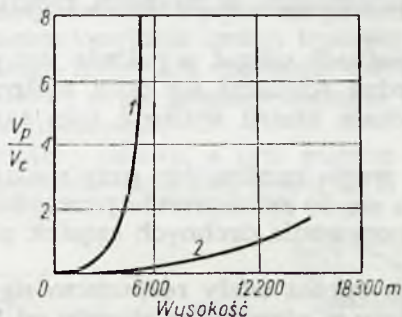
W transporcie paliwa ze zbiornika do komory spalania ważną rolę grają następujące własności paliw ciekłych: prężność pary, temperatura krzepnięcia, lepkość, zawartość wody i w pewnych przypadkach — działanie korozyjne na pompy, przewody, zawory, filtry i wtryskiwacze.

Prężność pary cechuje dążność paliwa ciekłego do przejścia w stan gazowy. Przy zbyt niskiej prężności w układzie zasilającym powstają korki parowe, które utrudniają pracę pomp i powodują przerwy w zasilaniu. Problem ten występuje bardzo ostro przy zasilaniu silników lotniczych na wysokości (szczególnie tłokowych o zapłonie iskrowym, do napędu których używa się benzyny).

W celu porównywania paliw pod tym względem stosuje się wykresy zależności stosunku objętości fazy parowej V_p i ciekłej V_c od wysokości lotu. Na rys. 2.6 przedstawiono taką zależność dla benzyny i nafty.

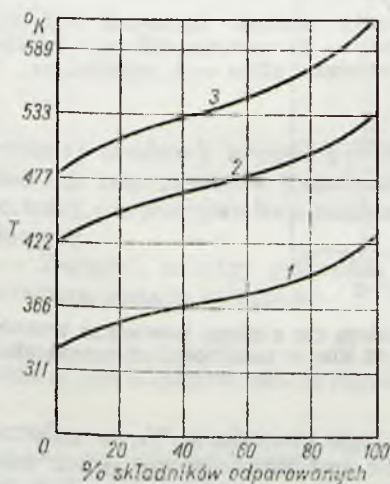
Łatwość odparowywania paliwa staje się dużą zaletą w czasie rozruchu silnika. W pewnych przypadkach powstaje nawet konieczność stosowania odrębnych, łatwo odparowujących paliw rozruchowych.

Zdolność odparowywania zależy oczywiście od charakteru krzywej destylacji. Trzy takie krzywe dla benzyny, ropy i oleju napędowego przedstawia wykres na rys. 2.7.

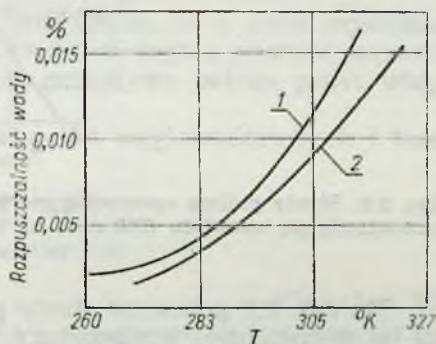


Rys. 2.6. Zależność stosunku objętości fazy parowej V_p i ciekłej V_c od wysokości nad poziomem morza: 1 — benzyna, 2 — ropa

Innym zjawiskiem, w wyniku którego następuje zatykanie filtrów jest wytrącanie się w niskich temperaturach kryształków lodu z wody rozpuszczonej w paliwie. Na rys. 2.8 przedstawiono wpływ temperatury na rozpuszczalność wody w benzynie i ropy wyrażonej w % udziału masowego paliwa.



Rys. 2.7. Krzywe destylacji dla benzyny 1, ropy 2 i oleju napędowego 3



Rys. 2.8. Wpływ temperatury na rozpuszczalność wody: 1 — w benzynie, 2 — w ropy

Przy ochłodzeniu ropy z temperatury $293^{\circ}K$ do $258^{\circ}K$ może nastąpić wydzielanie się w postaci lodu około 0,004% wody co przy zużyciu paliwa $1,25 \text{ dm}^3/\text{s}$ powoduje osadzanie się na filtrze 0,18 kg lodu. Walka z tym efektem polega na dodaniu do paliwa 0,5—1% alkoholu izopropylowego, który wiąże wodę i w ten sposób znacznie obniża temperaturę jej zamarzania.

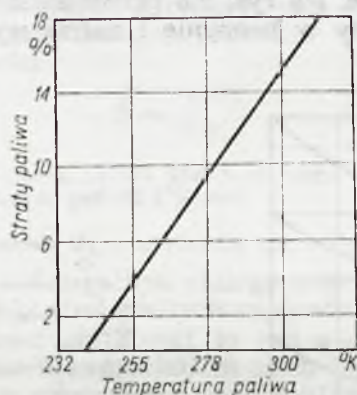
Wilgoć w paliwie stałym może być także powodem trudności eksploatacyjnych szczególnie przy wylądowaniu, podawaniu go do paleniska i przy spalaniu.

Z tego powodu węgle kamienne o dużej zawartości wilgoci wymagają osuszenia przed przemiałem w młynach, mokre zaś węgle brunatne suszy się zawsze.

W pewnych przypadkach wilgoć w paliwie jest pożądana. Powstająca np. z wilgoci para wodna odznacza się dużą zdolnością promieniowania co zwiększa współczynnik emisji spalin i tym samym ułatwia zapłon paliwa.

Nawilżanie mialu węgla kamiennego przy spalaniu go w paleniskach rusztowych przyczynia się do zmniejszenia przepadu węgla do popielnika oraz do zmniejszenia porywania drobnych cząstek paliwa przez uchodzące spaliny.

W paliwie ciekłym oprócz wody rozpuszcza się powietrze. Rozpuszczalność powietrza zależy w niewielkim stopniu od temperatury i w znacznym od ciśnienia. Dlatego przy nabieraniu wysokości przez samolot rozpuszczone w paliwie powietrze wydobywa się na zewnątrz. Zjawisko to może przebiegać dość gwałtownie tak, że cała objętość paliwa zostaje przy tym zaburzona (wygląda jak ciecz wrząca) a jego część przez przewody odpowietrzające zbiorniki porwana do atmosfery.



Rys. 2.9. Straty paliwa spowodowane wydobywaniem się z niego powietrza wskutek wznoszenia się samolotu (300 m/s) na wysokości 18 km w zależności od temperatury paliwa

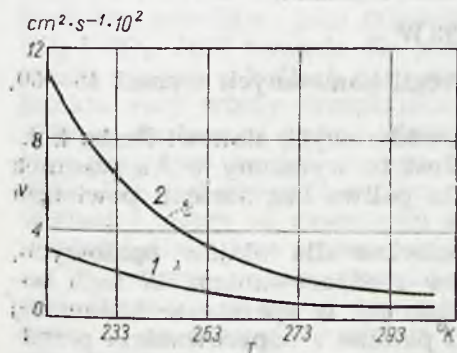
Na rys. 2.9 pokazano straty paliwa z tego powodu w %, w zależności od początkowej temperatury. Mogą one być zmniejszone przez oziębienie paliwa na ziemi lub hermetyzację zbiorników. Pierwszy sposób jest bardzo kosztowny, drugi natomiast wiąże się ze wzrostem ciężaru samolotu.

Pewną trudność w zasilaniu komory paliwem ciekłym może sprawić zbyt wysoka temperatura krzepnięcia. Dotyczy to tak samo nafty, w przypadku zastosowania jej do napędu silników odrzutowych, od której żąda się aby jej temperatura krzepnięcia była niższa od 213°K, jak i olejów opałowych, dla których wynosi ona około 300°K. Wypprzedzeniem procesu krzepnięcia jest mętnienie paliwa, przy którym zaczynają wytrącać się parafiny, co wywołuje zaburzenia w pracy filtrów, pomp i przewodów olejowych. W przypadku oleju opałowego stosuje się podgrzewanie zbior-

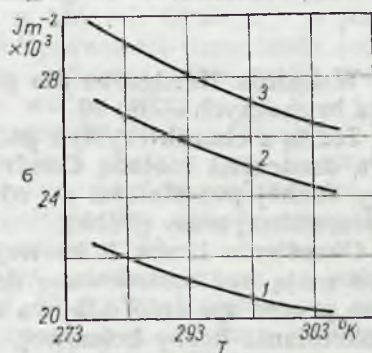
ników do 330°K, w której to temperaturze wszystkie związki parafiny ulegają stopnieniu.

Zmiany temperatury paliw ciekłych wiążą się ze zmianami ich własności fizycznych takich jak lepkość, napięcie powierzchniowe oraz gęstość, które z kolei mają istotny wpływ na proces rozpylania i tworzenia mieszanek. Nieproporcjonalność zmian lepkości i gęstości z temperaturą składników ciekłego materiału pędnego do silników rakietowych może utrudnić prawidłową pracę komory spalania w związku ze zmianami stosunku paliwa do utleniacza.

Obniżenie temperatury paliwa, a tym samym zwiększenie jego lepkości i napięcia powierzchniowego (rys. 2.10 i 2.11) powoduje zwiększenie



Rys. 2.10. Zależność lepkości kinematycznej ν od temperatury: 1 — benzyna lotnicza, 2 — nafta lotnicza



Rys. 2.11. Zależność napięcia powierzchniowego σ od temperatury: 1 — benzyna lotnicza, 2 — nafta lotnicza, 3 — olej napędowy

średniej średnicy kropeł powstałych z rozpylenia, co z kolei przedłuża czas ich odparowania i spalania. Niezależnie od tego z powodu wzrostu gęstości proporcjonalnie rośnie natężenie przepływu paliwa przez wtryskiwacz.

Związek między gęstością cięższych paliw węglowodorowych i temperaturą podaje zależność

$$\rho_t = \rho_{293} - \alpha_z(T - 293)$$

gdzie α_z jest współczynnikiem określonym w tabelcy 2.18.

Tabela 2.18

ZALEŻNOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA α_z OD GĘSTOŚCI ρ DLA PALIW WĘGLOWODOROWYCH

ρ_{293}	0,8	0,82	0,84	0,86	0,88	0,90	0,92	0,94	0,96	0,98	1,00	1,02
$\alpha_z \cdot 10^4$	7,65	7,53	7,12	6,86	6,60	6,33	6,07	5,81	5,56	5,30	5,02	4,76

Węgłe brunatne lub kamienne w przypadku zastosowania ich w paleniskach pyłowych podlegają przed tym zmieleniu w młynach (co odpowiada oczywiście procesowi rozpylania paliw ciekłych). W celu określenia stopnia trudności mielenia różnych węgla o różnej twardości i różnej zawartości wilgoci stworzono szereg metod umożliwiających ustalenie wartości wielkości, którą nazwano krusznością lub zdolnością

do przemiału. Definiuje się ją często jako stosunek wydajności mienienia (w jakimś standardowym młynie) węgla badanego B_{bad} do wzorcowego B_{wz}

$$P_{prz} = \frac{B_{bad}}{B_{wz}}$$

W Polsce najbardziej rozpowszechniona jest metoda Hardgrove, polegająca na kruszeniu próbki węgla 50 g o ziarnach 1,190—0,590 mm w specjalnym młynku kulowo-pierścieniowym, który wykonuje określoną liczbę (60) obrotów.

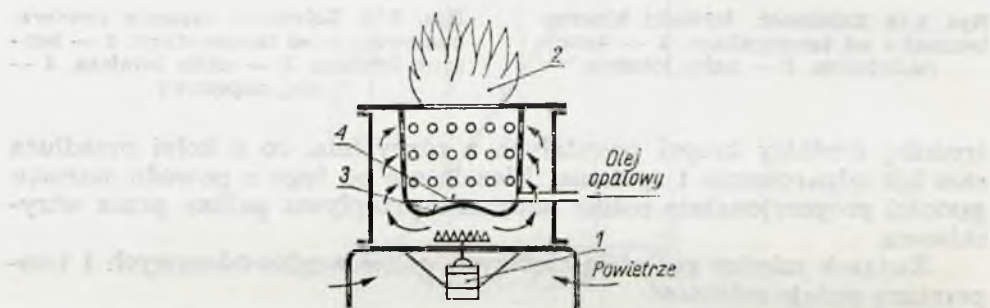
Próbkę przesiewa się następnie przez sito o oczkach 0,074 mm, oznacza masę rozkruszu W (w gramach) i oblicza wskaźnik

$$H = 13 + 6,93 W$$

Wskaźnik Hardgrove dla polskich węgli kamiennych wynosi 45—60, a dla brunatnych — do 70.

Jedną z charakterystyk paliw węglowodorowych stanowi liczba koksowa oznaczana metodą Condradsona. Jest to wyrażony w % stosunek masy suchej pozostałości po odparowaniu paliwa bez dostępu powietrza do pierwotnej masy próbki.

Określenie liczby koksowej jest konieczne dla olejów opałowych, które mają być zastosowane do palników z odparowaniem. W nich bowiem proces spalania odbywa się podobnie jak w aparaturze badawczej do określania liczby koksowej. Przykład palnika z odparowaniem przed-



Rys. 2.12. Palnik z odparowaniem: 1 — silnik elektryczny z wentylatorem, 2 — płomień, 3 — miska olejowa, 4 — powierzchnia oleju opałowego

stawiono na rys. 2.12. Doprowadzany do misy olej opałowy odparowuje pod wpływem promieniowania i konwekcji między płomieniem a powierzchnią oleju. Powstałe pary mieszają się z powietrzem tłoczonym przez napędzany silnikiem elektrycznym wentylator. Dopuszczalne wartości liczby koksowej zależą od gęstości oleju i wynoszą od 0,01 do 14,0%.

Obecność asfaltu w olejach napędowych i opałowych, szczególnie twardego (nierozpuszczalnego w benzynie) utrudnia wtrysk i rozpylanie paliwa, gdyż powoduje zatykanie otworków w końcówkach rozpylaczy. Dla wolnobieżnych silników tłokowych o zapłonie samoczynnym dopuszcza się zawartość twardego asfaltu w oleju napędowym do 0,5%, dla szybkobieżnych tylko do 0,05%.

O skłonności paliwa ciekłego do tworzenia nagaru w cylindrach silników tłokowych i komorach spalania turbin spalinowych decyduje cał-

kwota ilość zawartych w nim żywic. Ilość tę określa stosunek masy pozostałości po intensywnym odparowywaniu paliwa w strumieniu powietrza (temperatura parowania 500 do 525°K) do całkowitej masy próbki. Zawartość żywic w paliwie zależy od jego gęstości i waha się od 40 mg/cm³ dla nafty do 250 mg/cm³ dla oleju opałowego. Obecność w paliwie żywic zwiększa poza tym agresywność korozyjną paliwa w stosunku do tworzyw, z których wykonane są przewody i aparatura paliwowa. Pod tym względem istotne jest ograniczenie zawartości w paliwie kwasów organicznych, których ilość nie powinna przekraczać 5 mg na 100 cm³.

Jednym z najmniej przyjemnych składników wszystkich paliw jest siarka. Wprawdzie o ile nie występuje ona w paliwie ciekłym w postaci siarkowodoru lub merkaptanów to nie ma działania korodującego, lecz wpływa jedynie stymulując na tworzenie się żywic. Bardzo natomiast może być szkodliwa jako składnik spalin, w których występuje w postaci SO₂ i SO₃. Jeśli bowiem dla podniesienia sprawności urządzenia (co ma często miejsce w kotłach parowych) obniży się temperaturę spalin poniżej punktu rosy wtedy wtryskiwana się para wodna łączy się z SO₂ i SO₃ w kwas siarkawy i o szczególnie korodującym działaniu — siarkowy. Należy przy tym zwrócić uwagę, że temperatura punktu rosy mieszaniny H₂O—SO₃ jest znacznie wyższa od temperatury punktu rosy czystej pary wodnej i zależy od zawartości siarki w paliwie (im wyższy procent zawartości siarki, tym wyższa temperatura punktu rosy).

Najwięcej jednak sprawiającym kłopot składnikiem paliw jest popiół. Stanowią go części mineralne paliwa. W silnikach tłokowych zanieczyszcza on pompy wtryskowe i wtryskiwacze oraz zwiększa wycieranie pierścieni uszczelniających tłoki i tuleje cylindrów. Dlatego zawartość popiołu w oleju napędowym nie może przekroczyć 0,05%. W węglu natomiast popiół stanowi 2—60% całej masy paliwa. Istnieje też tendencja, aby ze względów ekonomicznych stosować węgiel o coraz większej zawartości popiołu. Popiół w tak znacznej ilości zmniejsza wartość opałową paliwa, utrudnia jego spalanie, a unoszony przez spaliny powoduje zanieczyszczenie lub erozję powierzchni ogrzewalnych. Popiół w stanie stopionym i zlanym nazywa się żużlem. Wielkościami charakteryzującymi popiół (żużel) są temperatury: początku mięknięcia, topliwości i płynności. Wartości tych temperatur zależą od składu popiołu. Ogólnie można stwierdzić, że popiół zawierający dużo topników (CaO, MgO, Fe₂O₃ i FeO) ma niską temperaturę mięknięcia a zawierający dużo SiO₂ i Al₂O₃ — wysoką. Znajomość temperatur charakteryzujących popiół potrzebna jest projektantowi kotła, gdyż w zależności od sposobu odprowadzania żużla (w stanie ciekłym lub stałym) ustala on odpowiednio temperaturę spalin na końcu komory spalania. Jeśli żużel odprowadzany jest w stanie stałym temperatura spalin powinna być o 50°K niższa od temperatury początku mięknięcia. Przy odprowadzaniu żużla w stanie ciekłym temperatura spalin powinna być o 70—100°K wyższa od temperatury płynięcia popiołu to znaczy, że powinna wynosić 1775—2025°K. Temperatury mięknięcia popiołu wynoszą od 1025—1300°K.

Charakterystykę żużla uzupełnia zależność jego lepkości od temperatury. Zbyt duża lepkość utrudnia odprowadzenie żużla z paleniska. Dobrze odpływający żużel ma lepkość 15—20 Ns/m². Dopuszcza się jednak wzrost jego lepkości do 25—30 Ns/m².

Niektóre składniki żużla mają dodatkowo własności korodujące. Należy do nich sól i wanad. Tlenki tych pierwiastków są łatwotopliwe i osadzając się na metalowych elementach wymienników ciepła (w kotłach

parowych) oraz ściankach komór spalania i łopatkach turbin (w turbinach spalinowych) powodują ich szybką korozję. Wanad poza tym (w postaci V_2O_5) jest katalizatorem przy powstawaniu SO_3 , którego szkodliwe działanie zostało już wspomniane poprzednio.

2.2. Analiza egzergetyczna procesów spalania

Pojęcie sprawności termicznej dowolnego procesu termodynamicznego, a więc i spalania (równanie [1.3]) wywodzi się z bilansu energetycznego, którego treść jest oparta na I zasadzie termodynamiki lub ogólnie — na prawie zachowania energii. Zasada obliczania tej sprawności jest następująca:

tworzy się ułamek w którego licznik wstawia się składniki bilansu stanowiące użyteczny efekt procesu, w mianownik natomiast — składniki wyrażające cały nakład energii doprowadzonej do procesu w celu jego realizacji.

Bilans energetyczny traktuje wszystkie postaci energii równorzędnie nie uwzględniając ich niejednakowej praktycznej przydatności, to znaczy nie uwzględniając, że przydatność energii jest zmienna i tym mniejsza im bardziej parametry określające jej wartość są zgodne z parametrami otoczenia.

Bilans energetyczny nie daje też możliwości wykrycia miejsc działania przyczyn zmniejszających doskonałość procesu cieplnego.

Przyczyną tą jest jak wiadomo każda nieodwracalność przemiany termodynamicznej. Straty spowodowane nieodwracalnością nie wynikają z utraty energii lecz z pogorszenia jej jakości. Dlatego prawidłowa ocena doskonałości procesu wymaga stosowania nie tylko I ale także i II zasady termodynamiki.

Punktem wyjścia przy wyborze optymalnej metody takiej oceny są następujące założenia:

— praktyczna przydatność energetyczna materii jest równa zeru, jeżeli znajduje się ona w równowadze termodynamicznej z otoczeniem. Dlatego stan równowagi termodynamicznej materii z otoczeniem należy przyjąć za stan odniesienia przy obliczaniu jej praktycznej przydatności energetycznej;

— najlepszym miernikiem jakości różnych postaci energii i różnych sposobów jej przekazywania jest zdolność do wykonywania pracy mechanicznej, ponieważ ona właśnie charakteryzuje się największą przydatnością energetyczną, gdyż przez wykonanie jej w sposób odwracalny można uzyskać dowolną postać energii w równoważnej ilości.

W oparciu o te założenia wprowadzono pojęcie egzergii, która wyraża szczególną zdolność materii do wykonania pracy.

Egzergia materii jest mianowicie maksymalną pracą jaką może wykonać materia w procesie, w którym wykorzystuje się otoczenie jako źródło ciepła i ewentualnie substancji, jeżeli przy końcu procesu wszystkie uczestniczące w nim postaci materii osiągają stan równowagi termodynamicznej łącznie ze składnikami otoczenia. Egzergia jest więc funkcją parametrów stanu materii odniesionych do parametrów otoczenia.

W przypadku ogólnym egzergia strumienia substancji o różnym od otoczenia składzie chemicznym i różniących się parametrach stanu (tem-

peraturze, ciśnieniu, prędkości, wysokości środka masy ponad poziom odniesienia) zawiera następujące składniki:

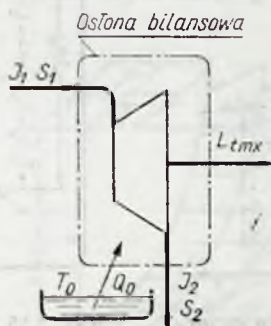
1) energię kinetyczną i potencjalną. Są one składnikami egzergii, gdyż praca maksymalna, którą można wykonać ich kosztem jest równa wartości ich energii;

2) egzergię fizyczną, która wynika z niezgodności temperatury i ciśnienia substancji z temperaturą i ciśnieniem otoczenia;

3) egzergię chemiczną, która wynika z różnicy składu chemicznego rozpatrywanego strumienia materii i otoczenia.

Sumę egzergii chemicznej i fizycznej zwykło nazywa się *egzergią termiczną*.

W celu zilustrowania definicji egzergii może posłużyć model przedstawiony na rys. 2.13. Do odwracalnej maszyny przepływowej działają-



Rys. 2.13. Model do określenia spadku egzergii termicznej czynnika termodynamicznego

cej w sposób ustalony, dopływa czynnik termodynamiczny o entalpii I_1 i entropii S_1 . Maszyna w trakcie realizowanych w niej przemian wykazuje otoczenie w temperaturze T_0 jako źródło ciepła. Czynnik opuszczający maszynę zawiera entalpię I_2 i entropię S_2 (energii kinetyczną i potencjalną nie ulegają w tym procesie zmianie). Zgodnie z definicją egzergii maksymalna praca techniczna otrzymana z maszyny jest równa spadkowi egzergii termicznej — ΔB_{12} czynnika przepływającego przez maszynę. Zgodnie więc z I zasadą termodynamiki

$$L_{tmx} = -\Delta B_{12} = J_1 - J_2 + Q_0$$

Z II zasady termodynamiki wynika, że suma przyrostów entropii wszystkich ciał uczestniczących w procesie jest równa zero

$$S_2 - S_1 - \frac{Q_0}{T_0} = 0$$

Z połączenia tych równań otrzymuje się zależność na spadek egzergii

$$L_{tmx} = -\Delta B_{12} = J_1 - J_2 - T_0(S_1 - S_2)$$

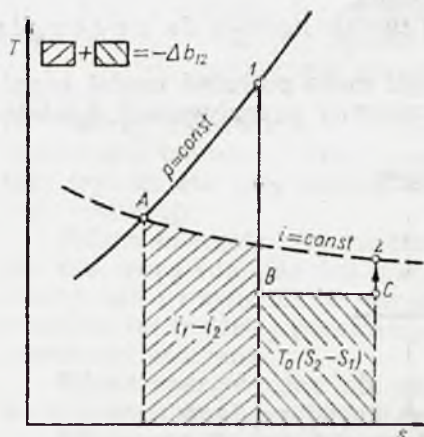
lub w przeliczeniu na jednostkę masy czynnika termodynamicznego

$$-\Delta b_{12} = i_1 - i_2 - T_0(s_1 - s_2) \quad [2.38]$$

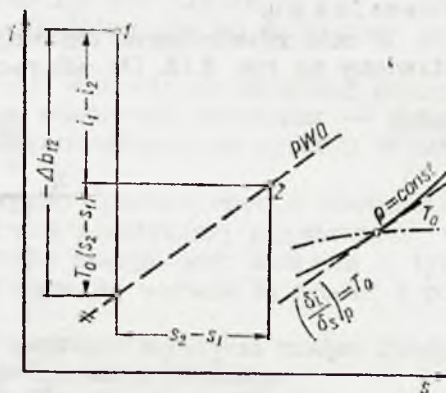
Jeśli czynnik termodynamiczny podlega tylko przemianom fizycznym to spadek egzergii można łatwo przedstawić na wykresach w układzie T - S , i - s i p - v .

Prowadząc izentalpę przez punkt 2 (rys. 2.14) otrzymuje się na izobarze p_1 punkt A, w którym $i_A = i_2$. Pole pod odcinkiem A-1 odpowiada więc różnicy entalpii $i_1 - i_2$, pole natomiast pod odcinkiem B-C wielkości $T_0 (S_1 - S_2)$.

Te same wielkości można również określić w układzie i - s . Odpowiednią konstrukcję przedstawia rys. 2.15. W punkcie przecięcia dowolnej izobary z izotermą T_0 należy narysować styczną. Jej nachylenie do osi odciętych jest proporcjonalne do temperatury otoczenia.



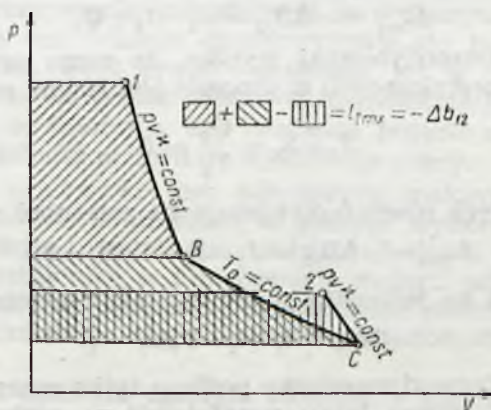
Rys. 2.14. Przedstawienie spadku egzerгии termicznej w układzie T - s



Rys. 2.15. Przedstawienie spadku egzerгии termicznej w układzie i - s

Przez punkt 2 kreśli się prostą równoległą do tej stycznej (prostą warunków otoczenia — PWO), aż do przecięcia z izentropą poprowadzoną przez punkt 1. Odcinek izentropy pomiędzy znalezionym punktem przecięcia a punktem 1 przedstawia spadek egzerгии termicznej pomiędzy stanami czynnika termodynamicznego w punkcie 1 i 2.

Ten sam proces ale przedstawiony w układzie p - v pokazano na rys. 2.16. Praca techniczna w przemianie izentropowej równa się spadkowi entalpii, w przemianie izotermicznej natomiast — ciepłu doprowadzonemu podczas tej przemiany.



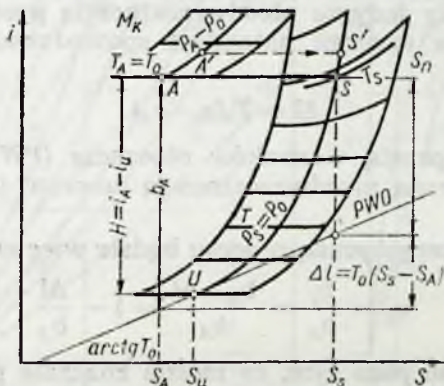
Rys. 2.16. Przedstawienie spadku egzerгии termicznej w układzie p - v

Dla gazu doskonałego więc, dla którego izoterma pokrywa się z izentropą otrzymuje się

$$-\Delta b_{12} = l_{tmx} = l_{t1B} = l_{t2C} + l_{tBC} = i_1 - i_2 - T_0(S_1 - S_2)$$

Jeśli parametry stanu punktu 2 będą się pokrywały z parametrami otoczenia to otrzymany powyższymi metodami spadek egzergii będzie odpowiadał wartości egzergii fizycznej dla czynnika termodynamicznego o parametrach punktu 1. To ograniczenie do egzergii fizycznej wynika oczywiście z tego, że w rozpatrywanym układzie zachodziły wyłącznie przemiany fizyczne.

Chcąc w podobny sposób przeanalizować procesy spalania należy nałożyć na wykres nieprzereagowanej mieszanki palnej wykres spalin. Wydaje się, że do tego celu ze względu na przejrzystość najlepiej zastosować wykres *i-s*. Takie złożenie dwu wykresów pokazuje schematycznie rys. 2.17.



Rys. 2.17. Nałożone na siebie wykresy $i-s$ dla niezreagowanej mieszanki palnej (M_k) i spalin otrzymanych z tej samej mieszanki (S_n): H — ciepło spalania mieszanki, PWO — prosta warunków otoczenia, A — parametry początkowe mieszanki, A' — parametry mieszanki po ogrzaniu, S — parametry spalin po zakończeniu adiabatyczno-izobarycznego procesu spalania, S' — parametry spalin po zakończeniu adiabatyczno-izobarycznego procesu spalania mieszanki ogrzanej, U — parametry spalin sprowadzonych do warunków otoczenia

Na lewo u góry jest przedstawiony wykres dla mieszanek palnej, na prawo wykres dla spalin. Obydwa wykresy są przesunięte jeden w stosunku do drugiego w kierunku osi rzędnych o wartość ciepła spalania. Przesunięcie natomiast w kierunku osi odciętych świadczy o przyroście entropii spowodowanym nieodwracalnością procesu spalania.

Egzergia mieszanki palnej może być określona bezpośrednio z wykresu. Zgodnie z równaniem [2.38] wartość jej określa zależność

$$b_A = i_A - i_u - T_0(s_A - s_u)$$

Wielkość b_A będzie więc na wykresie odstępem między punktem A oraz punktem przecięcia izentropy wyprowadzonej z tego punktu z prostą warunków otoczenia przeprowadzoną przez punkt U , który odpowiada parametrom stanu spalin w warunkach otoczenia.

W dalszym ciągu zostaną przeanalizowane wzorcowe procesy spalania: adiabatyczno-izobaryczny, adiabatyczno-izochoryczny, izotermiczny oraz adiabatyczny w kanale o stałym przekroju.

Proces spalania izobarycznego jest często realizowany w technice, a jego adiabatyczność zależy na ogół od prędkości przebiegu. Wzorcem dla tych procesów będzie spalanie adiabatyczno-izobaryczne przedstawione na omawianym już rys. 2.19 zgodnie z I równaniem termodynamiki

$$dq = di - v dp$$

Dla procesu adiabatyczno-izobarycznego będzie więc

$$dq = 0, \quad dp = 0 \text{ i w konsekwencji } di = 0$$

Entalpia spalin po zakończeniu procesu równa się więc entalpii mieszanki niezreagowanej. Punkt S , który odpowiada parametrom spalin po reakcji, znajduje się więc na przecięciu izentalpy poprowadzonej z punktu A (stan mieszanki przed reakcją) z izobarą p_0 ($p_A = p_F = p_0 = \text{const}$) na wykresie dla spalin. Można przy tym od razu odczytać odpowiednią temperaturę spalin T_s . Ponieważ nie ma wymiany ciepła, przyrost entropii jest spowodowany jedynie nieodwracalnością procesu spalania i wynosi ($s_s - s_n$). Strata egzergii natomiast spowodowana tą nieodwracalnością będzie

$$\Delta l = T_0(s_s - s_n)$$

Posługując się prostą warunków otoczenia (PWO) można określić, tak stratę spowodowaną nieodwracalnością procesu, jak i pozostałą część egzergii spalin b_s .

Sprawnością egzergy procesy będzie więc stosunek

$$\eta_E = \frac{b_s}{b_A} = \frac{b_A - \Delta l}{b_A} = 1 - \frac{\Delta l}{b_A}$$

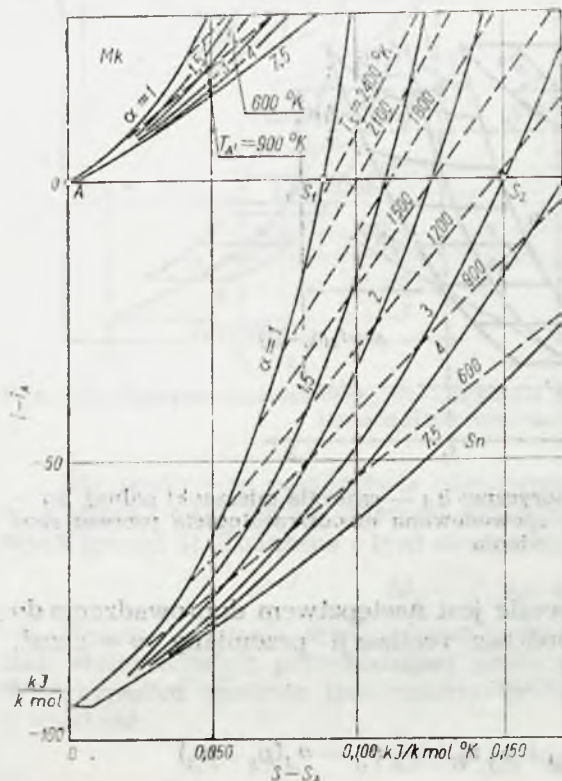
Z wykresu widać poza tym, że można znacznie poprawić sprawność egzergy procesu spalania adiabatyczno-izobarycznego, gdy wstępnie podgrzeje się mieszankę palną (przemiana izobarycznego podgrzewania $A - A'$). Osiąga się wtedy po spalaniu parametry stanu odpowiadające punktowi S' , który leżąc na tej samej izobarze p_0 co punkt S reprezentuje jednak wyższą temperaturę spalania T_s .

Z wykresu wprost wynika, że przyrost entropii podczas spalania $A' - S'$ jest mniejszy niż poprzednio (to znaczy podczas spalania $A - S$).

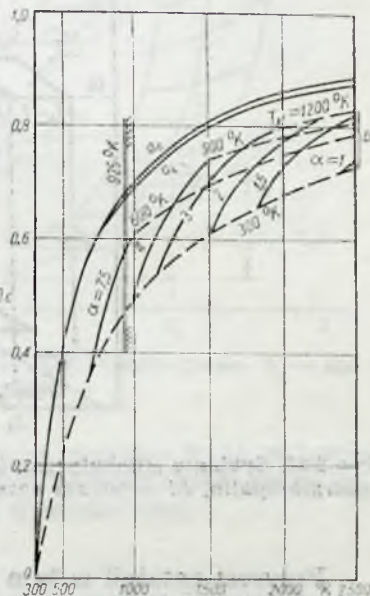
Należy jednak pamiętać, że w przypadku procesu kotłowego wzrost temperatury spalin powoduje zwiększenie przyrostu entropii w nieodwracalnym procesie wymiany ciepła, jeśli nie podniesie się równocześnie temperatury pary. Niweluje to niestety wzrost sprawności egzergy spalania wskutek podgrzewania mieszanki przed spalaniem.

Na wykresie rys. 2.18 przedstawiono wpływ współczynnika nadmiaru powietrza α na strefę egzergii spowodowaną nieodwracalnością procesu spalania. Sporządzono go dla mieszanek węgla — powietrze reagujących przy stałym ciśnieniu $p = 1$ bar. Wartości entalpii i entropii odniesiono do początkowego stanu mieszanki niezreagowanej A ($T_A = 300^\circ\text{K}$). Z wykresu wynika, że krzywe stałego α odchylają się coraz bardziej ku poziomowi gdy α rośnie. Świadczy to, że przyrost entropii (a tym samym strata egzergii) spowodowany nieodwracalnością procesu spalania izobarycznego rośnie ze wzrostem współczynnika nadmiaru powietrza. Jest to widoczne wprost na wykresie, jeśli porówna się odcinki $A - S_1$ (spalanie przy $\alpha = 1$) i $A - S_2$ (spalanie przy $\alpha = 3$), które są bezpośrednio miarą przyrostu entropii.

Na rys. 2.19 przedstawiono zależność sprawności egzergetycznej od temperatury spalin dla różnych współczynników nadmiaru powietrza i różnych temperatur początkowych procesu. Krzywe objęte klamrą b dotyczą dyskutowanego obecnie procesu adiabatyczno-izobarycznego. Jeśli w turbinie gazowej temperatura spalin nie powinna ze względów materiałowych przekroczyć 925°K , to można to osiągnąć przy $\alpha = 4$ i zimnej



Rys. 2.18. Krzywe stałych współczynników nadmiaru powietrza dla niezreagowanej mieszanki węgla z powietrzem Mk i spalin otrzymanych z tej mieszanki Sn ; A — parametry początkowe mieszanki



Rys. 2.19. Sprawność egzergetyczna procesu spalania węgla w powietrzu dla różnych współczynników nadmiaru w funkcji temperatury spalin: a_0 — spalanie izotermiczno-izobaryczne w tlenie, a_L — spalanie izotermiczno-izobaryczne w powietrzu przy współczynniku nadmiaru $\alpha = 7,5$, b — spalanie adiabatyczno-izobaryczne

mieszance ($T_A = 300^{\circ}\text{K}$) ze sprawnością egzergetyczną mniejszą niż 50%, lub też na przykład przy podgrzaniu mieszanki do 600°K , co mimo zwiększenia współczynnika nadmiaru powietrza do 7,5 zwiększa sprawność do prawie 60%.

Obok spalania adiabatycznego przy stałym ciśnieniu ważne jest w technice (np. w silnikach spalinowych) spalanie adiabatyczne przy stałej objętości.

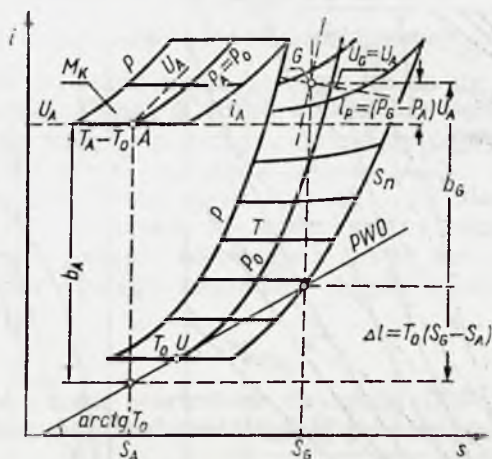
W celu przeanalizowania tego procesu naniesiono na wykres $i-s$ (rys. 2.20) dodatkowo linie stałej energii wewnętrznej u , które dla mieszanki niespalonej (potraktowanej jako gaz doskonały) pokrywają się z izotermami oraz izoentalpami.

Występującą w wysokich temperaturach dysocjację zaznacza się odchyleniem linii stałej energii od poziomu. Stan spalin po spalaniu (punkt

G) znajduje się na przecięciu linii stałej energii $U_G = U_A$ i stałej objętości $V_G = V_A$. Wynika to z I równania termodynamiki

$$dq = du + p dv$$

w którym dla przemiany izochoryczno-adiabatycznej $dv = 0$ i $dq = 0$,
więc także $du = 0$.



Rys. 2.20. Spalanie adiabatycznie-izochoryczne: b_A — egzergia mieszanki palnej, b_G — egzergia spalin, ΔI — strata egzergii spowodowana nieodwrotnością procesu spalania

Przyrost entalpii w tym procesie jest następstwem doprowadzenia do czynnika termodynamicznego, podczas realizacji przemiany $v = \text{const}$, pracy technicznej l_{et} .

Otrzymuje się bowiem

$$l_{el} = i_G - i_A = u_G - u_A + p_A v_G - p_A v_A = v_A(p_s - p_A)$$

Przyrost entropii ($s_G - s_A$), a przy tym samym i straty egzergii spowodowane nieodwracalnością procesu są z reguły mniejsze przy spalaniu adiabatyczno-izochorycznym niż przy adiabatyczno-izobarycznym. W sumie wyższa jest także i sprawność egzergetyczna tego procesu.

Przy bardzo intensywnej wymianie ciepła i wolno przebiegającej reakcji jest możliwa realizacja spalania izotermicznego, które (podobnie jak adiabatyczne) można urzeczywistnić równie dobrze przy stałym ciśnieniu jak i stałej objętości. W tym ostatnim przypadku ciśnienie po spalaniu może wzrosnąć lub zmaleć w zależności od tego czy wzrośnie lub zmaleje liczba moli w spalinach w stosunku do tej liczby w mieszaneczce.

Ilość ciepła, która została wymieniona z otoczeniem podczas przemiany izotermicznej wynosi:

— dla spalania izobarycznego

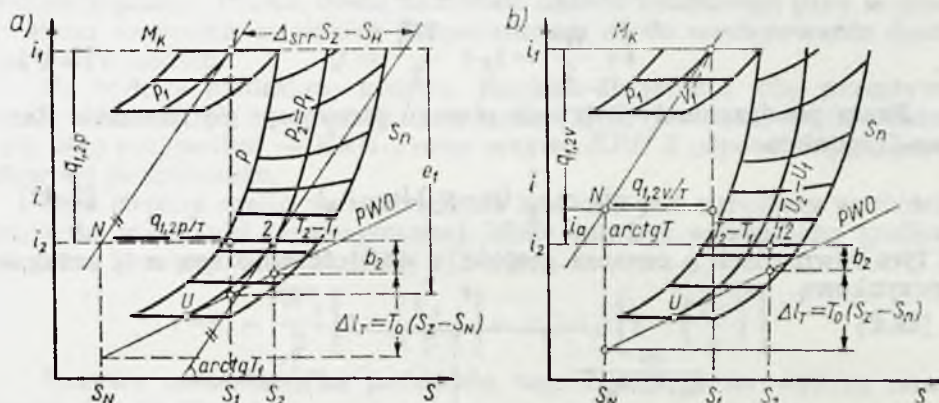
$$q_{1,2n} = i_1 - i_2$$

— dla spalania izochorycznego

$$q_{1,2v} = u_1 - i_2$$

Powoduje to odpowiednie (rys. 2.21a i b) zmniejszenie wartości entalpii mieszanki a tym samym i zmniejszenie entropii o wartość

$$s_1 - s_N = \frac{q_{1,2}}{T}$$



Rys. 2.21. Spalanie izotermiczne: a — spalanie izotermiczno-izochoryczne, b — spalanie izotermiczno-izobaryczne

Ale spaliny w następstwie nieodwracalności procesu mają entropię s_2 , wyższą nawet od jej wartości dla mieszanki w warunkach początkowych (punkt 1). Związana z tym strata energii wyniesie więc

$$\Delta l_T = T_0(s_2 - s_N)$$

Podczas spalania izotermiczno-izobarycznego punkt N wypada na linii stałej entalpii przechodzącej przez punkt 2 (zakończenie procesu). W przypadku spalania izotermiczno-izochorycznego jest on przesunięty o wielkość

$$l_a = V_1(p_1 - p_2)$$

to jest o wartość pracy technicznej sprężania izochorycznego.

Na rys. 2.21 naniesiono krzywe sprawności egzergetycznej (a_0 i a_L), dla izotermiczno-izobarycznego spalania węgla w czystym tlenie (a_0) i w powietrzu, przy współczynniku nadmiaru $\alpha = 7,5$ (a_L). Widać z tego, że wpływ obecności gazów obojętnych na sprawność egzergetyczną w tym procesie jest niewielki. Ogólnie, przy tej samej temperaturze początkowej mieszanki, proces spalania adiabatyczno-izobaryczny charakteryzuje się wyższą sprawnością niż izotermiczno-izobaryczny. Przeciwnie ten ostatni ma wyższą sprawność jeśli się przyjmie za punkt wyjścia do porównania tę samą temperaturę końcową spalin.

W związku z uintensywnianiem procesów spalania w zastosowaniach technicznych coraz bardziej na znaczeniu zyskują problemy złożone przepływu i spalania. Jako najprostszy przykład może posłużyć beztarciowy, adiabatyczny i ustalony przepływ przez przewód o stałym przekroju (rys. 2.22). Mieszanka palna o ciśnieniu p_A i temperaturze T_A płynie przez przewód z prędkością W_A . W przekroju S zachodzi proces spalania, a powstałe w tym procesie spaliny o ciśnieniu p i temperaturze T opuszczają przewód z prędkością W .

W tym przypadku postać równań zachowania masy, pędu i energii jest następująca:

$$\varrho W = \varrho_A W_A \quad [2.39]$$

$$p + \varrho W^2 = p_A + \varrho_A W_A^2 \quad [2.40]$$

$$i + \frac{W^2}{2} = i_A + \frac{W_A^2}{2} = i_0 \quad [2.41]$$

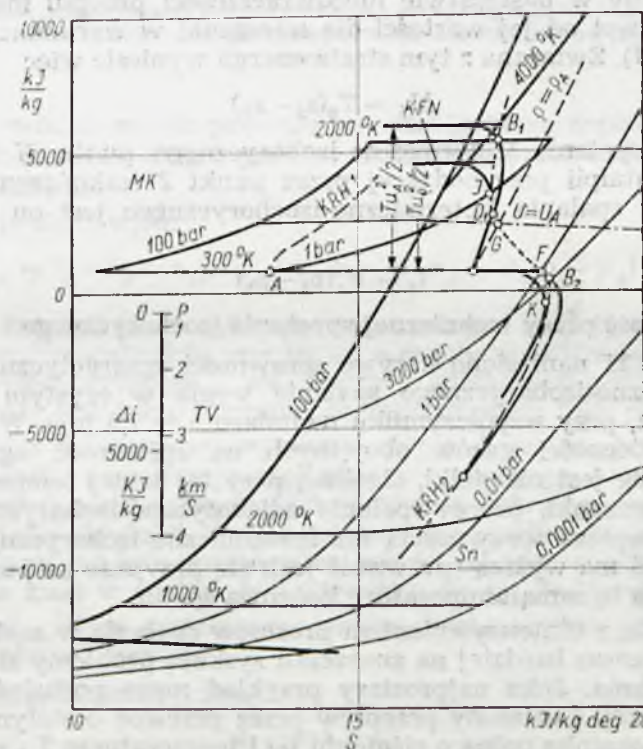
Przez powiązanie tych trzech równań otrzymuje się równanie Rankina-Hugoniota

$$i - i_A = \frac{1}{2} (p - p_A) (v - v_A) \quad [2.42]$$

W tym równaniach ϱ oznacza gęstość, v objętość właściwą a i_0 entalpię spoczynkową.



Rys. 2.22. Spalanie adiabatyczne w przewodzie o stałym przekroju



Rys. 2.23. Wykres $i - s$ dla stechiometrycznej mieszanki wodoru z tlenem Mk oraz powstałej ze spalania tej mieszanki pary wodnej Sn : $KRH-1$ — krzywa Rankina — Hugoniota dla fali uderzeniowej bez reakcji chemicznej

Krzywą Rankina-Hugoniota, która wiąże termodynamiczne parametry mieszanki i spalin naniesiono (rys. 2.23) na wykres i - s .

Wykres ten sporządzono w jednostkach układu SI dla mieszanki stechiometrycznej tlenu i wodoru. Lewa górna część wykresu dotyczy mieszanki niezreagowanej (choć zakres parametrów, znacznie przekracza jej granicę zapłonu). Prawa, dolna natomiast układu równowagi pary wodnej do stanu nasycenia w niskich temperaturach aż do występowania dysocjacji w wysokich.

Na wykres naniesiono krzywą Rankina-Hugoniota dla przepływu z falą uderzeniową bez reakcji (równanie [2.42] jest oczywiście ważne i dla tego przypadku) — KRH 1 oraz krzywą KRH 2 odpowiadającą przepływowi ze spalaniem.

Stan cieplny spalin po zakończeniu spalania jest określony wartością prędkości mieszanki niezreagowanej. Może ona być wyznaczona graficznie przez korelację równań [2.39] i [2.41]

$$i - i_A = \frac{W_A^2}{2} \left[1 - \left(\frac{e_A}{e} \right)^2 \right] = (i_0 - i_A) \left[1 - \left(\frac{e_A}{e} \right)^2 \right] \quad [2.43]$$

Krzywe naniesione na podstawie tego równania na wykres noszą nazwę linii Fanno.

Rozróżnia się dwie grupy krzywych Fanno w zależności od tego czy prędkość mieszanki jest naddźwiękowa czy poddźwiękowa. W pierwszym przypadku otrzymuje się wszystkie rozwiązania jako punkty przecięcia linii Fanno z krzywą KRH 2 powyżej punktu G . W przypadku drugim punkty przecięcia leżą poniżej punktu F . Między punktami G i F , które odpowiadają granicznym przypadkom spalania przy stałej objętości i stałym ciśnieniu rozwiązanie nie istnieje.

W przepływie naddźwiękowym stabilne jest tylko jedno rozwiązanie, w którym linia Fanno styka się z krzywą KRH 2 w punkcie I (punkt Chapmana-Jaugueta). Przynależna temu rozwiązaniu prędkość W_p jest prędkością detonacji stechiometrycznej mieszanki wodoru i tlenu.

Z rozwiązań poddźwiękowych realizowane są punkty położone między F i K , z których K określa granicę nasycenia cieplnego strumienia (spaliny osiągają w tym punkcie prędkość dźwięku).

Z wykresu na rys. 2.23 wynika bezpośrednio, że zwiększenie entropii przy spalaniu detonacyjnym jest wyraźnie mniejsze niż przy realizacji spalania izobarycznego czy też nawet izochorycznego. Pochodzi to stąd, że podczas detonacji mieszanka przed spalaniem zostaje sprężona i w ten sposób wzrasta jej początkowa temperatura. Proces sprężania jest co prawda nieodwracalny, ale podwyższenie wskutek tego temperatury mieszanki w znacznie większym stopniu zmniejsza nieodwracalność procesu spalania.

Przeprowadzoną egzergetyczną analizę różnych wzorcowych procesów spalania można pogłębić przez uwzględnienie strat mechanicznych oraz sporządzenie dalszych wykresów porównawczych. Ale i to co zostało podane wystarczy, aby wyrobić sobie zdanie o wpływie wyboru charakteru przemiany termodynamicznej, według której ma być zrealizowany proces spalania, na efektywność tego procesu.