

Канд. техн. наук, доцент И. П. Голдаев

ТЕРМОХИМИЯ ПРОЦЕССА СГОРАНИЯ СМЕСИ ТОПЛИВ В ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СМЕСЬЮ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Основными видами топлив для поршневых и воздушно-реактивных авиационных двигателей являются топлива нефтяного происхождения — бензин и керосин, содержащие углерод С и водород Н.

В связи с необходимостью борьбы с детонацией в поршневых бензиновых двигателях добавляют к основному топливу монометил-анилин ($C_6H_5NHCH_3$), анилин ($C_6H_5NH_2$) и другие вещества, содержащие, кроме углерода и водорода, также азот.

В быстроходных поршневых двигателях с числом оборотов до 10.000 — 12.000 об/мин для рекордных автомобилей применяются смеси, состоящие, например, из этилового спирта (C_2H_5OH), бензола (C_6H_6), бутилового спирта (C_4H_9OH), нитробензола ($C_6H_5NO_2$), серного эфира ($(C_2H_5)_2O$), имеющих в своем составе углерод, водород, кислород и азот.

В жидкостно-реактивных двигателях (ЖРД) используют не только топлива нефтяного происхождения, но и ряд других веществ, а именно: ксилидин ($C_6H_3(CH_3)_2NH_2$), триэтиламин ($N(C_2H_5)_3$), гидразин-гидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$) и др., содержащие те же четыре элемента, какие указаны выше. Известно также, что с целью повышения теплопроизводительности горючих смесей в настоящее время в качестве перспективных топлив для ЖРД рассматриваются элементы: литий (Li), бор (B), алюминий (Al), магний (Mg) и др. как в чистом виде, так и в виде их суспензий в углеводородах; топлива металло-органического происхождения: триметилалюминий ($Al(CH_3)_3$), пентаборан (B_5H_9), боразол ($B_3N_3H_5$), диборанимин (B_2H_7N), алюминий-боргидрат ($Al(BH_4)_3$) и др., содержащие металлы и металлоиды.

Таким образом, в состав современных и перспективных топлив могут входить элементы: углерод, водород, кислород, азот, металлы и металлоиды.

Основным окислителем топлив для поршневых и воздушно-реактивных двигателей служит кислород воздуха. Необходимость повышения литровой мощности поршневых двигателей привела к тому, что в отдельных двигателях для обогащения воздуха кислородом добавляют вещества, богатые кислородом. Такими веществами являются чистый кислород и закись азота (N_2O).

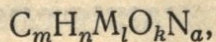
Для жидкостно-реактивных двигателей могут применяться окислители: кислородные (кислород — O_2 , озон — O_3 , перекись водорода — H_2O_2 и др.), азотные (закись азота N_2O , трех-, четырех-, пяти-, шести- и семиокись азота, азотная кислота — HNO_3 , тетранитрометан $C(NO_2)_4$ и др.) и фторные (фтор — F_2 , фтористый кислород OF_2 и др.), содержащие кислород, водород, азот, углерод и фтор.

Топлива и окислители нередко однокомпонентны, но большей частью они представляют собой различные смеси.

Определение для смесей топлив теоретического необходимого количества окислителя, теплотворной способности, теплопроизводительности горючих

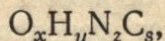
смесей и количества продуктов сгорания, являющихся основой для расчета процесса сгорания с учетом диссоциации, до настоящего времени было связано со значительными трудностями. Предлагаемый ниже метод, разработанный автором еще в 1949 году и широко применяющийся при дипломном проектировании в институте, позволяет решить поставленную задачу значительно проще.

Если предположить, что топлива, используемые в двигателях внутреннего сгорания, охватывают все элементы, обычно входящие в топлива, а именно: углерод С, водород Н, металл или металлоид М, кислород О и азот N, то любые топливные смеси могут быть представлены условной формулой:



где m, n, l, k, a — число атомов составляющего.

Современные окислители содержат кислород О, водород Н, азот N и углерод С. Если окислители представляют собой смеси, то их можно также изобразить условной формулой:



где x, y, z, s — число атомов составляющего.

Возможные смеси на базе фтора и кислорода могут быть представлены формулой:



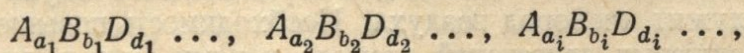
где Δ и x число атомов составляющего.

1. Определение числа атомов в условной формуле смеси

Воспользовавшись общностью законов идеальных жидкостей и газов, для вывода условной формулы смеси принимаем ряд положений, касающихся смешения идеальных газов. Эти допущения вполне справедливы при условии, что вещества, входящие в смесь топлив или окислителей, между собой не реагируют.

В практике могут иметь место случаи, когда смесь задана веществами, для которых известны только химические формулы или весовые доли, а иногда частично известны химические формулы и весовые доли. Рассмотрим эти случаи отдельно.

1-й случай. Полагаем, что вещества, входящие в смесь, заданы химическими формулами:



молекулярные веса для которых известны: $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$ или могут быть определены аналитически из зависимости:

$$\mu_i = a_i A' + b_i B' + d_i D' + \dots,$$

где A', B', D', \dots — соответствующий атомный вес.

Поскольку для каждого элемента любого вещества, входящего в смесь, рассуждения и выводы аналогичны, — мы ограничимся рассмотрением только одного элемента A . Полученные уравнения для определения числа атомов элемента A в условной формуле смеси, справедливы и для других элементов.

В связи с тем, что обычно смесь веществ задается 1 кг смеси, то есть

$$g_1 + g_2 + \dots + g_i = 1,$$

где g_1, g_2, \dots, g_i — весовые доли соответствующих веществ, то весовая доля элемента A в смеси будет:

$$g_{A \text{ см.}} = g_1 \frac{a_1 A'}{\mu_1} + g_2 \frac{a_2 A'}{\mu_2} + \dots + g_i \frac{a_i A'}{\mu_i} = A' \sum_1^i g_i \frac{a_i}{\mu_i}. \quad (1)$$

В свою очередь, в условной формуле смеси $A_a B_b D_d \dots$ весовая доля элемента A определяется из равенства:

$$g_{A \text{ см.}} = \frac{a A'}{\mu_{\text{см.}}}, \quad (1')$$

где $\mu_{\text{см.}}$ — средний молекулярный вес смеси, который может быть определен из уравнения:

$$\mu_{\text{см.}} = \frac{1}{\sum_1^i \frac{g_i}{\mu_i}}. \quad (2)$$

Приравнявая выражение (1) и (1'), получим

$$\sum_1^i g_i \frac{a_i}{\mu_i} = \frac{a}{\mu_{\text{см.}}},$$

откуда число атомов элемента A в условной формуле составит:

$$a = \mu_{\text{см.}} \sum_1^i g_i \frac{a_i}{\mu_i}. \quad (3)$$

Если же вещества, входящие в смесь, заданы объемными долями:

$$r_1 + r_2 + \dots + r_i = 1,$$

то, пользуясь известной зависимостью,

$$g_i = \frac{r_i \mu_i}{\mu_{\text{см.}}}, \quad (4)$$

получим

$$a = \sum_1^i r_i a_i. \quad (5)$$

Пользуясь уравнениями (3) или (5), мы можем определить число атомов любого элемента в условной формуле смеси, следовательно, приведем нашу смесь к условному однокомпонентному веществу вида $A_a B_b D_d \dots$

2-й случай. Вещества, входящие в смесь, заданы весовыми долями элементов

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 + D_1 + \dots &= 1, \\ A_2 + B_2 + D_2 + \dots &= 1, \\ \dots & \\ A_i + B_i + D_i + \dots &= 1, \end{aligned}$$

молекулярными весами $\mu_1, \mu_2, \mu_3 \dots, \mu_i$ и весовыми долями 1 кг смеси

$$g_1 + g_2 + \dots + g_i = 1.$$

Ограничиваясь рассмотрением одного элемента A , как это делали в предыдущем случае, определяем весовую долю элемента A в смеси из уравнения

$$g_{A \text{ см.}} = g_1 A_1 + g_2 A_2 + \dots + g_i A_i = \sum_1^i g_i A_i. \quad (6)$$

Воспользовавшись равенством (1') и (6'), получим

$$g_{A \text{ см.}} = \sum_1^i g_i A_i = \frac{a A'}{\mu_{\text{см.}}},$$

откуда число атомов элемента A в условной формуле будет

$$a = \frac{\mu_{\text{см.}}}{A'} \sum_1^i g_i A_i, \quad (7)$$

где $\mu_{\text{см.}}$ — средний молекулярный вес смеси, определяемый из равенства (2).

Для смеси, заданной объемными долями $r_1 + r_2 + \dots + r_i = 1$, пользуясь соотношением (4), получим

$$a = \frac{1}{A'} \sum_1^i r_i \mu_i A_i. \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) могут быть использованы для определения числа атомов элемента в условной формуле при условии, что заданы весовые доли элементов веществ, входящих в смесь, и известны их молекулярные веса.

Однако в практике приходится часто пользоваться топливами, для которых известны весовые доли элементов, входящих в эти топлива, но неизвестны их молекулярные веса. В этом случае можно поступить следующим образом. Так как при расчетах обычно принято выражать теоретически необходимое количество окислителя, количество продуктов сгорания и т. п. в килограммах и относить к одному килограмму топлива, то это позволяет составить условную формулу для любого, произвольно взятого молекулярного веса. Проще всего, конечно, принять молекулярный вес равным 100, так как такая величина упрощает ведение расчетов.

На основании изложенного уравнение (7) для определения числа атомов элемента в условной формуле при условном молекулярном весе $\mu_{\text{см.}} = 100$ принимает вид:

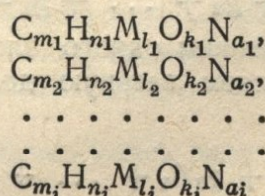
$$a' = \frac{100}{A'} \sum_1^i g_i A_i. \quad (9)$$

3-й случай. Вещества, входящие в смесь, частично заданы химическими формулами, а частично — весовыми долями входящих в них элементов.

В этом случае, пользуясь уравнениями второго случая, вещества, заданные весовыми долями элементов следует привести к условной формуле, а затем рассматривать всю смесь, как заданную химическими формулами и определение числа атомов элементов в условной формуле смеси производить по уравнениям первого случая.

2. Определение условной формулы топливной смеси

1-й случай. Топливная смесь состоит из топлив, заданных химическими формулами в виде:



и каждое из них задано весовой долей

$$g_{\tau_1} + g_{\tau_2} + \dots + g_{\tau_i} = 1$$

или объемными долями топливной смеси

$$r_{\tau_1} + r_{\tau_2} + \dots + r_{\tau_i} = 1.$$

Пользуясь уравнениями (3) и (5), можем написать следующие равенства для определения числа атомов элементов составляющего топлива в условной формуле топливной смеси:

число атомов углерода

$$m = \mu_{\tau. \text{ см.}} \sum_1^i g_{\tau_i} \frac{m_i}{\mu_{\tau_i}} = \sum_1^i r_{\tau_i} m_i, \quad (10)$$

число атомов водорода

$$n = \mu_{\tau. \text{ см.}} \sum_1^i g_{\tau_i} \frac{n_i}{\mu_{\tau_i}} = \sum_1^i r_{\tau_i} n_i, \quad (11)$$

число атомов металла или металлоида

$$l = \mu_{\tau. \text{ см.}} \sum_1^i g_{\tau_i} \frac{l_i}{\mu_{\tau_i}} = \sum_1^i r_{\tau_i} l_i, \quad (12)$$

число атомов кислорода

$$k = \mu_{\tau. \text{ см.}} \sum_1^i g_{\tau_i} \frac{k_i}{\mu_{\tau_i}} = \sum_1^i r_{\tau_i} k_i, \quad (13)$$

число атомов азота

$$a = \mu_{\tau. \text{ см.}} \sum_1^i g_{\tau_i} \frac{a_i}{\mu_{\tau_i}} = \sum_1^i r_{\tau_i} a_i. \quad (14)$$

Для этого случая молекулярный вес каждого из топлив определяем из равенства

$$\mu_{\tau_i} = 12m_i + n_i + M'l_i + 16k_i + 14a_i$$

и средний молекулярный вес топливной смеси по уравнению (2)

$$\mu_{\tau. \text{ см.}} = \frac{1}{\sum_1^i \frac{g_{\tau_i}}{\mu_{\tau_i}}} = \sum_1^i r_{\tau_i} \mu_{\tau_i}.$$

Пользуясь этими уравнениями, мы можем выразить нашу топливную смесь для истинного среднего молекулярного веса условной формулой $C_m H_n M_l O_k N_a$.

2-й случай. Топливная смесь состоит из топлив, заданных весовыми долями в виде:

$$C_{\tau_1} + H_{\tau_1} + M_{\tau_1} + O_{\tau_1} + N_{\tau_1} = 1,$$

$$C_{\tau_2} + H_{\tau_2} + M_{\tau_2} + O_{\tau_2} + N_{\tau_2} = 1,$$

$$\dots$$

$$C_{\tau_i} + H_{\tau_i} + M_{\tau_i} + O_{\tau_i} + N_{\tau_i} = 1$$

и каждое из них задано весовой долей топливной смеси

$$g_{\tau_1} + g_{\tau_2} + \dots + g_{\tau_i} = 1.$$

Молекулярный вес топлива неизвестен. В этом случае задаемся молекулярным весом топливной смеси равным 100.

Пользуясь уравнением (9), можем написать равенство для определения числа атомов соответствующего элемента в условной топливной формуле при условном молекулярном весе топливной смеси $\mu_{\tau. см.} = 100$.

Число атомов углерода

$$m = 8,33 \sum_1^i g_{\tau_i} C_{\tau_i}, \quad (10')$$

число атомов водорода

$$n = 100 \sum_1^i g_{\tau_i} H_{\tau_i}, \quad (11')$$

число атомов металла или металлоида

$$l = \frac{100}{M'} \sum_1^i g_{\tau_i} M_{\tau_i}, \quad (12')$$

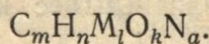
число атомов кислорода

$$k = 6,25 \sum_1^i g_{\tau_i} O_{\tau_i}, \quad (13')$$

число атомов азота

$$a = 7,14 \sum_1^i g_{\tau_i} N_{\tau_i}. \quad (14')$$

И в этом случае смесь легко приводится к условной формуле



Если же эту топливную смесь не требуется приводить к условной формуле, то, воспользовавшись уравнением (6), получим равенство

$$\begin{aligned} \sum_1^i g_{\tau_i} C_{\tau_i} + \sum_1^i g_{\tau_i} H_{\tau_i} + \sum_1^i g_{\tau_i} M_{\tau_i} + \sum_1^i g_{\tau_i} O_{\tau_i} + \sum_1^i g_{\tau_i} N_{\tau_i} = \\ = C_{\tau. см.} + H_{\tau. см.} + M_{\tau. см.} + O_{\tau. см.} + N_{\tau. см.} = 1, \end{aligned} \quad (14a)$$

которое позволяет привести топливную смесь к смеси, выраженной весовыми долями входящих в них элементов.

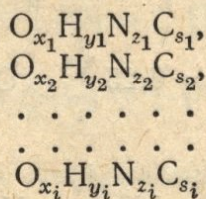
3-й случай. Топлива, входящие в топливную смесь, частично заданы химическими формулами, частично — весовыми долями входящих в них элементов.

В этом случае топлива, заданные весовыми долями элементов, пользуясь уравнениями (10'), (11'), (12'), (13') и (14') следует привести к условному однокомпонентному топливу с условным молекулярным весом топлива $\mu_{\tau} = 100$, а затем рассматривать его как топливо с известной химической формулой и известным молекулярным весом. Из этого следует, что третий случай, пользуясь вторым, можно привести к первому.

3. Определение условной формулы смеси окислителей

Для решения поставленной задачи в общем виде предположим, что в окислитель входит кислород, водород, азот и углерод.

1-й случай. Окислитель состоит из смеси окислителей, заданных химическими формулами в виде:



и каждый из них задан весовыми долями

$$g_{o_1} + g_{o_2} + \dots + g_{o_i} = 1$$

или объемными долями смеси

$$r_{o_1} + r_{o_2} + \dots + r_{o_i} = 1.$$

Из уравнений (3) и (5) следует:

число атомов кислорода

$$x = \mu_{o. \text{ см.}} \sum_1^i g_{o_i} \frac{x_{o_i}}{\mu_{o_i}} = \sum_1^i r_{o_i} x_i, \quad (15)$$

число атомов водорода

$$y = \mu_{o. \text{ см.}} \sum_1^i g_{o_i} \frac{y_{o_i}}{\mu_{o_i}} = \sum_1^i r_{o_i} y_i, \quad (16)$$

число атомов азота

$$z = \mu_{o. \text{ см.}} \sum_1^i g_{o_i} \frac{z_i}{\mu_{o_i}} = \sum_1^i r_{o_i} z_i, \quad (17)$$

число атомов углерода

$$s = \mu_{o. \text{ см.}} \sum_1^i g_{o_i} \frac{s_i}{\mu_{o_i}} = \sum_1^i r_{o_i} s_i. \quad (18)$$

Молекулярный вес окислителей определяем по формуле:

$$\mu_{o_i} = 16x_i + y_i + 14z_i + 12s_i,$$

а средний молекулярный вес смеси — из уравнения (2).

Таким образом, приведенные выше уравнения позволяют привести смесь окислителей к условному однокомпонентному окислителю, имеющему условную формулу $O_xH_yN_zC_s$.

2-й случай. Окислитель состоит из смеси окислителей, заданных весовыми долями, то есть

$$\begin{matrix} O_{o_1} + H_{o_1} + N_{o_1} + C_{o_1} = 1, \\ O_{o_2} + H_{o_2} + N_{o_2} + C_{o_2} = 1, \\ \dots \\ O_{o_i} + H_{o_i} + N_{o_i} + C_{o_i} = 1 \end{matrix}$$

и каждый из них задан весовыми долями смеси

$$g_{o_1} + g_{o_2} + \dots + g_{o_i} = 1,$$

Как и для случая топливной смеси принимаем условный средний молекулярный вес окислителя равным 100.

Аналогично будем иметь:

число атомов кислорода

$$x = 6,25 \sum_1^i g_{o_i} O_{o_i}, \quad (15')$$

число атомов водорода

$$y = 100 \sum_1^i g_{o_i} H_{o_i}, \quad (16')$$

число атомов азота

$$z = 7,17 \sum_1^i g_{o_i} N_{o_i}, \quad (17')$$

число атомов углерода

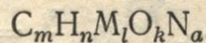
$$s = 8,33 \sum_1^i g_{o_i} C_{o_i}. \quad (18')$$

3-й случай. Окислители, входящие в смесь окислителей, частично заданы химическими формулами, а частично весовыми долями входящих в них элементов. Решение этой задачи сводится к аналогичному решению третьего случая для топливных смесей.

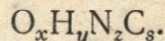
4. Стехиометрические уравнения сгорания

Стехиометрические уравнения сгорания позволяют определить теоретически необходимое количество окислителя для сгорания единицы топлива, состав и количество продуктов сгорания для теоретически полного процесса сгорания, без учета диссоциации.

При составлении стехиометрических уравнений полагаем, что топливная смесь приведена к условному топливу вида:



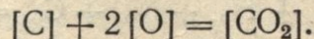
и окислитель к виду:



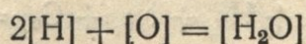
Единое обозначение молекулярного веса для однокомпонентного топлива или топливной смеси через μ_T , а для окислительной через μ_o , позволит нам составить стехиометрические уравнения сгорания в общем виде, справедливые как для однокомпонентных топлив и окислителей, так и для многокомпонентных.

Для упрощения вначале рассмотрим уравнения сгорания элементов топлива при окислении их кислородом.

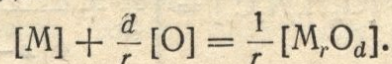
Известно, что для полного окисления одного атома углерода (С) требуется два атома кислорода (О) и при этом получается одна молекула углекислого газа (CO₂), элементарное уравнение сгорания для этого случая будет иметь вид:



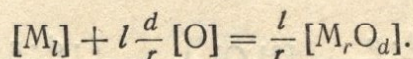
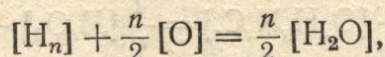
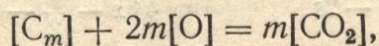
Аналогично уравнение сгорания водорода имеет вид:



и металла или металлоида:



При окислении топлива вида $C_m H_n M_l$ элементарные уравнения сгорания будут иметь вид:

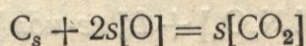
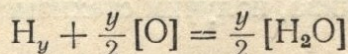


Из этих равенств следует, что для окисления $C_m H_n M_l$ требуется такое число атомов кислорода:

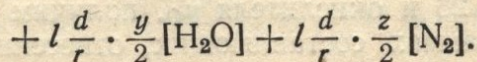
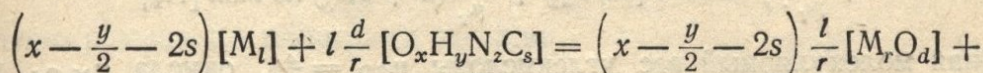
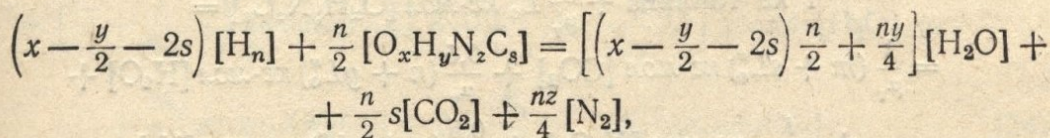
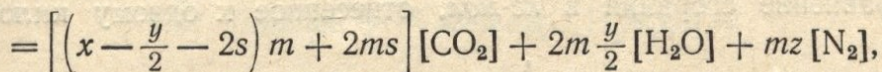
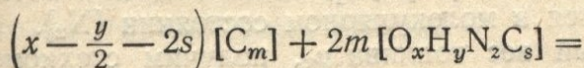
$$2m + \frac{n}{2} + l \frac{d}{r}.$$

Так как в топливе вида $C_m H_n M_l N_a O_k$ содержится k атомов кислорода, то для окисления этого топлива потребуется всего лишь $2m + \frac{n}{2} + l \frac{d}{r} - k$ атомов кислорода.

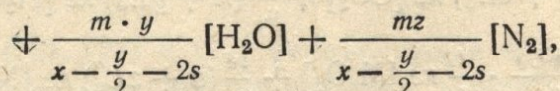
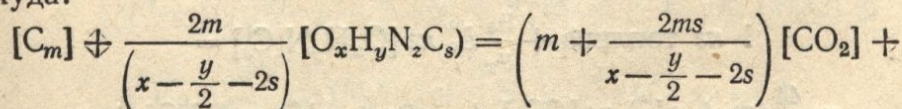
В окислителе вида $O_x H_y N_z C_s$ имеется x атомов кислорода, из которого на основании равенства:



с водородом и углеродом окислителя останется связанным $\frac{y}{2} + 2s$ атомов кислорода. В связи с этим свободный кислород окислителя будет составлять $\left[x - \frac{y}{2} - 2s \right]$ атомов. Поэтому при окислении топлива $C_m H_n M_l N_a O_k$ окислителем $O_x H_y N_z C_s$ элементарные уравнения сгорания (19) примут вид:



Откуда:



$$\begin{aligned}
[H_n] + \frac{n}{2\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} [O_xH_yN_zC_s] &= \left[\frac{n}{2} + \frac{n \cdot y}{4\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} \right] [H_2O] + \\
&+ \frac{n \cdot s}{2\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} [CO_2] + \frac{n \cdot z}{4\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} [N_2], \\
[M_l] + \frac{l \cdot d}{r\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} [O_xH_yN_zC_s] &= \frac{l}{r} [M_rO_d] + \\
&+ \frac{l \cdot d \cdot y}{2r\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} [H_2O] + \frac{l \cdot d \cdot z}{2r\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)} [N_2].
\end{aligned} \quad (19)$$

Из этих равенств следует, что при окислении окислителем вида $O_xH_yN_zC_s$ окислителя требуется в $\left(x - \frac{y}{2} - 2s\right)$ раз меньше, чем при пользовании атомарным кислородом.

Таким образом, для окисления одного моля топлива вида $C_mH_nM_lN_aO_k$ потребуется: $L''_0 = \frac{2m + \frac{n}{2} + \frac{ld}{r} - k}{x - \frac{y}{2} - 2s}$ молей окислителя вида $O_xH_yN_zC_s$.

Относя к 1 кг-мол топлива, получим стехиометрическое уравнение сгорания:

$$\begin{aligned}
1 \text{ кг-мол } [C_mH_nM_lN_aO_k] + L''_0 \text{ кг-мол } [O_xH_yN_zC_s] &= \\
= (m + sL''_0) \text{ кг-мол } [CO_2] + 0,5(n + yL''_0) \text{ кг-мол } [H_2O] + \\
+ \frac{l}{r} \text{ кг-мол } [M_rO_d] + 0,5(a + zL''_0) \text{ кг-мол } [N_2].
\end{aligned} \quad (20)$$

Из этого уравнения следует, что при теоретическом сгорании (без учета диссоциации) углерод горючей смеси сгорает полностью в углекислоту $[CO_2]$, водород в водяной пар $[H_2O]$, металлоид или металл в окисел $[M_rO_d]$, а азот выделяется в молекулярном состоянии $[N_2]$.

Зная средний молекулярный вес топлива μ_T , получим стехиометрическое уравнение сгорания в кг-мол, отнесенное к одному килограмму топлива:

$$\begin{aligned}
1 \text{ кг топлива} + \frac{1}{\mu_T} L''_0 \text{ кг-мол } [O_xH_yN_zC_s] &= \\
= \frac{1}{\mu_T} (m + sL''_0) \text{ кг-мол } [CO_2] + \frac{0,5}{\mu_T} (n + yL''_0) \text{ кг-мол } [H_2O] + \\
+ \frac{l}{\mu_T \cdot r} \text{ кг-мол } [M_rO_d] + \frac{0,5}{\mu_T} (a + zL''_0) \text{ кг-мол } [N_2]
\end{aligned} \quad (21)$$

Зная молекулярный вес углекислоты $\mu_{CO_2} = 44$, окисла $\mu_{M_rO_d}$, воды $\mu_{H_2O} = 18$, азота $\mu_{N_2} = 28$ и окислителя μ_O , получим уравнение сгорания, выраженное в килограммах составляющих, отнесенное к одному килограмму топлива

$$\begin{aligned}
1 \text{ кг топлива} + \frac{\mu_O}{\mu_T} L''_0 \text{ кг } [O_xH_yN_zC_s] &= \\
= \frac{44}{\mu_T} (m + sL''_0) \text{ кг } [CO_2] + \frac{9}{\mu_T} (n + yL''_0) \text{ кг } [H_2O] + \\
+ \frac{\mu_{M_rO_d}}{\mu_T} \cdot \frac{l}{r} \text{ кг } [M_rO_d] + \frac{14}{\mu_T} (a + zL''_0) \text{ кг } [N_2].
\end{aligned} \quad (22)$$

Если химический состав топлива или топливной смеси, пользуясь уравнением (14а), выражен только весовыми долями составляющих элементов:

$$C_T + H_T + M_T + O_T + N_T = 1,$$

то, пользуясь известными соотношениями:

$$m = \frac{C_T \mu_T}{12},$$

$$n = H_T \mu_T,$$

$$l = \frac{M_T \mu_T}{M'},$$

$$k = \frac{O_T \mu_T}{16}$$

и

$$z = \frac{N_T \mu_T}{14},$$

стехиометрические уравнения сгорания (20), (21), и (22) могут быть легко преобразованы к виду:

а) в кг-мол на кг-мол топлива:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ кг-мол топлива} + L_o'' \text{ кг-мол } [O_x H_y N_z C_s] = \\ & = \left(\mu_T \frac{C_T}{12} + s L_o'' \right) \text{ кг-мол } [CO_2] + 0,5 (\mu_T H_T + y L_o'') \text{ кг-мол } [H_2O] \div \\ & \div \mu_T \frac{M_T}{M' \cdot r} \text{ кг-мол } [M_r O_d] + 0,5 \left(\mu_T \frac{N_T}{14} + z L_o'' \right) \text{ кг-мол } [N_2], \end{aligned}$$

где

$$L_o'' = \frac{\mu_T \left(\frac{C_T}{6} + \frac{H_T}{2} + \frac{M_T \cdot d}{M' \cdot r} - \frac{O_T}{16} \right)}{x - \frac{y}{2} - 2s'}; \quad (23)$$

б) в кг-мол на килограмм топлива

$$\begin{aligned} & 1 \text{ кг топлива} + \frac{L_o}{\mu_T} \text{ кг-мол } [O_x H_y N_z C_s] = \\ & = \left(\frac{C_T}{12} + \frac{s}{\mu_T} L_o'' \right) \text{ кг-мол } [CO_2] + 0,5 \left(H_T + \frac{y}{\mu_T} L_o'' \right) \text{ кг-мол } [H_2O] \div \\ & + \frac{M_T}{M' r} \text{ кг-мол } [M_r O_d] + 0,5 \left(\frac{N_T}{14} + \frac{z}{\mu_T} L_o'' \right) \text{ кг-мол } [N_2]; \quad (24) \end{aligned}$$

в) в килограммах на килограмм топлива

$$\begin{aligned} & 1 \text{ кг топлива} + \frac{\mu_o}{\mu_T} L_o'' \text{ кг } [O_x H_y N_z C_s] = \\ & = \left(\frac{11}{3} C_T + \frac{44}{\mu_T} s L_o'' \right) \text{ кг } [CO_2] + 9 \left(H_T + \frac{y}{\mu_T} L_o'' \right) \text{ кг } [H_2O] \div \\ & + \mu_{MrOd} \frac{M_T}{M' r} \text{ кг } [M_r O_d] + \left(N_T + \frac{14}{\mu_T} z L_o'' \right) \text{ кг } [N_2]. \quad (25) \end{aligned}$$

Уравнениями (23), (24) и (25) рекомендуется пользоваться в случае, когда топлива заданы только весовыми долями элементов, входящих в них.

5. Теоретически необходимое количество окислителя

Количество окислителя, необходимое для полного сгорания единицы топлива, вычисленное по стехиометрическим уравнениям на основе его химического состава, принято называть теоретически необходимым количеством.

Для различных топлив теоретически необходимое количество окислителя различно и зависит от химического состава топлива и окислителя.

При окислении однокомпонентного топлива или топливной смеси, приведенной к условной формуле $C_m H_n M_l O_k N_a$, однокомпонентным окислителем или смесью окислителей, приведенной к условной формуле $O_x H_y N_z C_s$, теоретически необходимое количество окислителя может быть на основании уравнений (20), (21) и (22) представлено уравнениями общего вида, а именно:

в кг-мол на кг-мол топлива

$$L_o'' = \frac{2m + \frac{n}{2} + \frac{ld}{r} - k}{x - \frac{y}{2} - 2s},$$

где, обозначая $2m + \frac{n}{2} + \frac{ld}{r} - k = A_m$,

получим
$$L_o'' = \frac{2A_m}{2x - y - 4s}; \quad (26)$$

в кг-мол на килограмм топлива

$$L_o' = \frac{L_o''}{\mu_T} = \frac{2A_m}{2x - y - 4s} \cdot \frac{1}{\mu_T}; \quad (27)$$

в килограммах на килограмм топлива

$$L_o = \mu_o L_o' = \frac{\mu_o \cdot 2A_m}{\mu_T (2x - y - 4s)}. \quad (28)$$

Если химический состав топлива или топливной смеси выражен весовыми долями соответствующих элементов $C_T + H_T + M_T + O_T + N_T = 1$, то теоретически необходимое количество окислителя на основании уравнений (23), (24) и (25) может быть выражено такими уравнениями:

$$L_o'' = \mu_T \frac{2A_b}{2x - y - 4s}, \quad (29)$$

где $A_b = \frac{C_T}{6} + \frac{H_T}{2} + \frac{M_T d}{M' r} - \frac{O_T}{16}$;

в кг-мол на кг-мол топлива;

$$L_o' = \frac{L_o''}{\mu_T} = \frac{2A_b}{2x - y - 4s}; \quad (30)$$

в кг-мол на килограмм топлива и

$$L_o = \mu_o L_o' = \mu_o \frac{2A_b}{2x - y - 4s} \quad (31)$$

в килограммах на килограмм топлива.

Для топлив одной фракции или топливных смесей, в состав которых входят только углерод и водород, теоретически необходимое количество окислителя зависит от относительного содержания углерода $C_T = \frac{12m}{\mu_T}$ и водорода $H_T = \frac{n}{\mu_T}$, и может быть определено в зависимости от содержания водорода в топливе.

Рассматривая уравнения для определения теоретически необходимого количества окислителя (29), (30) и (31) мы видим, что член « $2Ab$ », зависящий от содержания углерода и водорода в топливе, является общим множителем, который может быть расписан следующим образом:

$$2Ab = \frac{C_T}{3} + H_T.$$

Если однокомпонентное топливо или топливная смесь выражена весовыми долями, т. е.

$$C_T + H_T = 1,$$

то, выражая углерод топлива через водород ($C_T = 1 - H_T$), получим $2A_b = 0,3333 + 0,6667H_T$.

В этом случае уравнения для определения теоретически необходимого количества окислителя имеют вид:

в кг-мол на кг-мол топлива

$$L''_o = \frac{\mu_T}{2x - y - 4s} (0,3333 + 0,6667H_T); \quad (32)$$

в кг-мол на килограмм топлива

$$L'_o = \frac{1}{2x - y - 4s} (0,3333 + 0,6667H_T) \quad (33)$$

и в килограммах на килограмм топлива

$$L_o = \frac{\mu_o}{2x - y - 4s} (0,3333 + 0,6667H_T). \quad (34)$$

При окислении чистым кислородом $[O_2]$, когда $x = 2$, $y = 0$, $s = 0$, теоретически необходимое количество кислорода может быть определено из равенства:

$$L''_o = \mu_T (0,083 + 0,167H_T) \frac{\text{кг-мол}}{\text{кг-мол топлива}} \quad (35)$$

$$L'_o = 0,083 + 0,167H_T \frac{\text{кг-мол}}{\text{кг топлива}}, \quad (36)$$

$$L_o = 2,656 + 5,344H_T \frac{\text{кг}}{\text{кг топлива}}. \quad (37)$$

Зная условную формулу воздуха $O_{0,4186} N_{1,5826}$ и средний молекулярный вес его $\mu_{\text{возд.}} = 28,95$, уравнения (32), (33) и (34) могут быть преобразованы к такому виду:

$$L''_o = \mu_T (0,398 + 0,796H_T) \frac{\text{кг-мол}}{\text{кг-мол топлива}}, \quad (38)$$

$$L'_o = 0,398 + 0,796H_T \frac{\text{кг-мол}}{\text{кг топлива}}, \quad (39)$$

$$L_o = 11,48 + 22,96H_T \frac{\text{кг}}{\text{кг топлива}} \quad (40)$$

6. Количество продуктов сгорания

Стехиометрический состав продуктов сгорания рассматривается при коэффициенте избытка окисления $\alpha = 1$ и количество их определяется из стехиометрических уравнений сгорания.

Из стехиометрических уравнений сгорания (20), (21) и (22) следует, что при сгорании топлива вида $C_m H_n M_l O_k N_a$ окисляемого окислителем вида $O_x H_y N_2 C_s$, количество продуктов сгорания будет:

1) в кг-мол на кг-мол топлива:

углекислого газа:

$$[\text{CO}_2]'' = m + sL_0'', \quad (41)$$

воды:

$$[\text{H}_2\text{O}]'' = 0,5(n + yL_0''), \quad (42)$$

окисла металла или металлоида:

$$[\text{M}_r\text{O}_d]'' = \frac{l}{r}, \quad (43)$$

азота:

$$[\text{N}_2]'' = 0,5(a + zL_0''); \quad (44)$$

2) в кг-мол на килограмм топлива:

углекислого газа:

$$[\text{CO}_2]' = \frac{1}{\mu_T}(m + sL_0'') = \frac{m}{\mu_T} + sL_0', \quad (45)$$

воды:

$$[\text{H}_2\text{O}]' = \frac{1}{\mu_T} \cdot 0,5(n + yL_0'') = 0,5\left(\frac{n}{\mu_T} + yL_0'\right), \quad (46)$$

окисла металла или металлоида:

$$[\text{M}_r\text{O}_d]' = \frac{l}{\mu_T r}, \quad (47)$$

азота:

$$[\text{N}_2]' = \frac{1}{\mu_T} \cdot 0,5(a + zL_0'') = 0,5\left(\frac{a}{\mu_T} + zL_0'\right); \quad (48)$$

3) в килограммах на килограмм топлива:

углекислого газа:

$$[\text{CO}_2] = 44\left(\frac{m}{\mu_T} + sL_0'\right), \quad (49)$$

воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 9\left(\frac{n}{\mu_T} + yL_0'\right), \quad (50)$$

окисла металла или металлоида:

$$[\text{M}_r\text{O}_d] = \frac{\mu_{\text{M}_r\text{O}_d}}{\mu_T} \cdot \frac{l}{r}, \quad (51)$$

азота:

$$[\text{N}_2] = 14\left(\frac{a}{\mu_T} + zL_0'\right). \quad (52)$$

Если химический состав топлива задан или топливная смесь, (пользуясь уравнением) (14а), выражена весовыми долями элементов, то, (пользуясь уравнениями) (23), (24) и (25), количество продуктов сгорания будет:

1) в кг-мол на кг-мол топлива:

углекислого газа:

$$[\text{CO}_2]'' = \mu_T \frac{C_T}{12} + sL_0'', \quad (53)$$

воды:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,5(\mu_T H_T + yL_0''), \quad (53')$$

окисла металла или металлоида:

$$[\text{M}_r\text{O}_d]'' = \mu_T \frac{\mu_T}{M_r r}, \quad (54)$$

азота:

$$[N_2]'' = 0,5 \left(\mu_T \frac{H_T}{14} + zL_o'' \right), \quad (55)$$

2) в кг-мол на килограмм топлива:

углекислого газа:

$$[CO_2]' = \frac{C_T}{12} + sL_o', \quad (56)$$

воды:

$$[H_2O]' = 0,5 (H_T + yL_o'), \quad (57)$$

окисла металла или металлоида:

$$[M_rO_d]' = \frac{M_T}{M'_r}, \quad (58)$$

азота:

$$[N_2]' = 0,5 \left(\frac{N_T}{14} + zL_o' \right). \quad (59)$$

3) в килограммах на килограмм топлива:

углекислого газа:

$$[CO_2] = \frac{11}{3} C_T + 44sL_o', \quad (60)$$

воды:

$$[H_2O] = 9 (H_T + yL_o'), \quad (61)$$

окисла металла или металлоида:

$$[M_rO_d] = \mu_{M_rO_d} \frac{M_T}{M'_r}, \quad (62)$$

азота:

$$[N_2] = H_T + 14zL_o'. \quad (63)$$

Суммарное количество продуктов сгорания будет:

в кг-мол на кг-мол топлива

$$[\Sigma]'' = [CO_2]'' + [H_2O]'' + [M_rO_d]'' + [N_2]'',$$

в кг-мол на килограмм топлива

$$[\Sigma]' = [CO_2]' + [H_2O]' + [M_rO_d]' + [N_2]',$$

в килограммах на килограмм топлива

$$[\Sigma] = [CO_2] + [H_2O] + [M_rO_d] + [N_2] = 1 + L_o.$$

7. Теплотворная способность топливных смесей при окислении их различными окислителями

В данном случае мы рассматриваем только низшую теплотворную способность, которая представляет собой количество тепла, отнесенного к 1 кг топливной смеси, отданное в воду калориметра при полном сгорании топлива без учета конденсации паров воды, образующихся за счет сгорания водорода.

Теплотворную способность 1 кг смеси топлив при окислении смесью окислителей можно определить по их элементарному составу, то есть по углероду, водороду, металлу или металлоиду. По закону Гесса для этого достаточно знать теплоту образования топлив и окислителей, входящих в горючую смесь, и конечных продуктов сгорания.

Известно, что при сгорании 1 кг-мол углерода С в окись углерода выделяется 97650 ккал, при сгорании 1 кг-мол водорода Н₂ в водяной пар выделяется 28795 ккал, при сгорании 1 мол металла или металлоида выделяется Q_М ккал тепла.

Теплоту образования топлива ΔН_{Т_і} и окислителя ΔН_{О_і} в ккал/кг-мол находим по соответствующим таблицам.

Из уравнения (20) нам известно, что для теоретически полного окисления кг-мол смеси топлив, выраженной условной формулой C_тH_нM_лN_аO_к, необходимо L_о'' кг-мол окислителя, тоже выраженного условной формулой O_хH_уN_зC_с, которые содержат:

углерода (m + sL_о) кг-мол,
 водорода 0,5 (n + yL_о'') кг-мол,
 металла или металлоида l кг-мол.

Это позволяет нам написать такое уравнение для определения теплотворной способности:

1 кг топливной смеси в ккал/кг-мол топлива

$$H_u'' = 97650 (m_i + sL_o'') + 28795 (n + yL_o'') + \\ + Q_M \cdot l - \sum_1^i g_{T_i} \Delta H_{T_i} - L_o' \sum_1^i g_{O_i} \Delta H_{O_i}, \quad (64)$$

где g_{Т_і} — весовая доля соответствующего топлива, входящего в смесь топлива,

g_{О_і} — соответственно весовая доля окислителя.

Теплотворная способность, отнесенная к 1 кг топлива

$$H_u = 97650 \left(\frac{m}{\mu_T} + sL_o' \right) + 28795 \left(\frac{n}{\mu_T} + yL_o' \right) + \\ + \frac{Q_M \cdot l}{\mu_T} - \frac{1}{\mu_T} \cdot \sum_1^i g_{T_i} \Delta H_{T_i} - L_o' \sum_1^i g_{O_i} \Delta H_{O_i} \frac{\text{ккал}}{\text{кг топлива}}. \quad (65)$$

Если известна теплотворная способность топлив, входящих в смесь топлив, то теплотворную способность 1 кг смеси топлив при окислении смесью окислителей можно определить из равенства:

$$H_u = \sum_1^i g_i \cdot H_{u_i} + 97650s \cdot L_o' + 28795 \cdot y \cdot L_o' - \\ - L_o' \sum_1^i g_{O_i} \cdot \Delta H_{O_i} \frac{\text{ккал}}{\text{кг топлива}}, \quad (66)$$

где

$H_{u_i} \frac{\text{ккал}}{\text{кг}}$ — низшая теплотворная способность соответствующего топлива.

Если топливная смесь выражена весовыми долями C_Т + Н_Т + М_Т + 4 N_Т + О_Т = 1, то теплотворная способность 1 кг топливной смеси при окислении смесью окислителей может быть определена по уравнению:

$$H_u = 8140C_T + 97650 \cdot s \cdot L_o' + 28795 (H_T + yL_o') + \frac{M_T}{M} Q_M - \\ - \frac{1}{\mu_T} \sum_1^i g_{T_i} H_{T_i} - L_o' \sum_1^i g_{O_i} \Delta H_{O_i} \frac{\text{ккал}}{\text{кг топлива}}. \quad (67)$$

8. Теплотворная способность горючих смесей

В практике наиболее часто применяется критерий теплотворной способности горючей смеси, так как она характеризует количество тепла, вводимого в двигатель на единицу смеси.

Теоретическая теплотворная способность горючей смеси определяется из равенства:

1. В ккал на 1 кг смеси:

$$h_0 = \frac{H_u}{1 + L_0} \quad (68)$$

2. В ккал на 1 мол смеси

$$h'_0 = \frac{H_u}{\frac{1}{\mu_T} + L'_0} \quad (69)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Глушко В. П. Жидкое топливо для реактивных двигателей. ч. I, Изд. ВВИА им. Жуковского, Москва, 1936.
2. Зельдович Я. Б. и Полярный А. И. Расчеты тепловых процессов при высокой температуре. НИИ-1, Издательство БНТ, Москва, 1947.
3. Иноземцев Н. В. и Зуев В. С. Авиационные газотурбинные двигатели. Оборонгиз, Москва, 1949.
4. Кулагин И. И. Теория авиационных двигателей легкого топлива. ч. I, Изд. Ленинградской Краснознаменной ВВИА, — Ленинград, 1946.
5. Литвин А. М. Техническая термодинамика. Госэнергоиздат, Москва, 1947.
6. Рагозин Н. А. Справочник по авиационным и автомобильным топливам. Гостоптехиздат, Москва, 1947.
7. Техническая энциклопедия. Справочник физико-химических и технич. величин. т. 7 ОНТИ, Москва, 1937.
8. Цандер Ф. А. Проблема полета при помощи ракетных аппаратов. Оборонгиз, Москва, 1947.
9. Циолковский К. Э. Труды по ракетной технике. Оборонгиз, Москва, 1947.
10. Масленников М. И. и Рапипорт М. С. Авиационные поршневые двигатели. Оборонгиз, Москва, 1951.
11. Болгарский А. В. и Щукин В. К. Рабочие процессы в жидкостно-реактивных двигателях. Оборонгиз, Москва, 1953.
12. Вопросы ракетной техники. Изд. иностранной литературы. Москва, 1951, 1952, 1953.