



Теорія і робочі процеси двигунів та енергоустановок

УДК 621.45.026.2

ПРО ЕКВІВАЛЕНТНИЙ ШЛЯХ РЕАКЦІЇ ГОРІННЯ, ЩО ВІДБУВАЄТЬСЯ ПРИ НЕСТАНДАРТНОМУ ТИСКУ

М. В. Амброжевич, М. А. Шевченко, М. А. Шляхова, Д. М. Чиж
Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського
“Харківський авіаційний інститут”

Актуальність. Основою будь-якого розрахунку, пов'язаного з хімічною термодинамікою, є вирішення триєдиного завдання, що зводиться до визначення: 1) необхідної кількості окиснювача та рівноважного складу продуктів згоряння (ПЗ); 2) теплоти згоряння; 3) температури (адіабатної або дійсної) ПЗ. Якість цих розрахунків визначає достовірність решти розрахункових параметрів об'єкта, що модулюється.

Метою дослідження є аналіз впливу початкового тиску на величину теплового ефекту та температуру ПЗ.

Основою всіх теплових розрахунків є підходи Дж. Гіббса, Кірхгофа, Д. І. Менделєєва та багатьох інших вчених 19 та 20 ст. Всі розрахунки хімічної термодинаміки суворо базуються на законах збереження маси, енергії (перше начало термодинаміки), на другому та третьому началах термодинаміки.

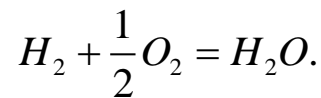
У довідковій літературі наводяться теплові ефекти за стандартних умов, коли початкова температура дорівнює $T_0 = 25,0^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ і тиск реагуючих речовин $p_0 = 760\text{ mm Hg} = 1,01325\text{ бар}$. За цих умов визначається стандартний тепловий ефект, який позначається ΔH_{298}^0 . Вплив температури на величину теплового ефекту реакції окиснення сильніше, ніж тиску, зі зростанням температури реагентів тепловий ефект хімічної реакції зменшується, а температура ПЗ, навпаки, зростає. Вплив тиску в термохімічних розрахунках зазвичай взагалі не розглядається через те, що ентальпія речовин, в принципі, слабо залежить від тиску і значно від температури.

Проте автори цих тез, проводячи верифікацію математичної моделі робочого процесу камери згоряння ГТД [1], дійшли висновку про необхідність коректно складати еквівалентний шлях реакції окиснення палива за нестандартних початкових умов реакції при типових, на теперішній час, параметрах циклу ГТД. Що в кінцевому підсумку означає врахування тиску, при якому реакція відбувається

Тепловий ефект хімічної реакції ΔH протікає в адіабатній відкритій термодинамічній системі – це різниця ентальпій початкових і кінцевих речовин, що виходить при переході з точки B^0 в точку E^0 на рисунку 2, а.



Сам перехід із початкового стану в кінцевий за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем можна зобразити відрізком $B^0 \rightarrow E^0$ (рис. 2, а). Безпосередньо хімічна реакція – це процес $B^0 \rightarrow C^0$, вважається, що він відбувається ізобарно –ізотермічно. Наприклад, у разі водяної пари — це реакція виду



Внаслідок цього переходу виділяється теплота, рівна $Q^0 = -\Delta H_{298}^0$.

Очевидно, для екзотермічної реакції, якою є будь-яка реакція горіння,

$$\Delta H_{298}^0 < 0.$$

Далі, у разі відкритої та адіабатної термодинамічної системи ця теплота у повній кількості ізобарно підводиться до ПЗ, викликаючи їх нагрівання від початкової температури $T_0 = 298,15$ К до кінцевої температури T_2^0 . На графіку рис. 2а це процес $C^0 \rightarrow E^0$.

Послідовність процесів $B^0 \rightarrow C^0 \rightarrow E^0$ називається еквівалентним переходом. Температура ПЗ у точці E^0 визначається за умови

$$\int_{T_0}^{T_2^0} (c_p(T) dT)_{пр. реак} = Q^0, \text{ або } \int_{T_0}^{T_2^0} (c_p(T) dT)_{пр. реак} = -\Delta H_{298}^0.$$

У векторному вигляді:

$$\overrightarrow{B^0 C^0} + \overrightarrow{C^0 E^0} = \overrightarrow{B^0 E^0}.$$

Для адіабатного процесу

$$\overrightarrow{B^0 E^0} = 0; \quad \overrightarrow{B^0 C^0} + \overrightarrow{C^0 E^0} = 0;$$

$$\Delta H_{298}^0 + \int_{T_0}^{T_2^0} (c_p(T) dT)_{пр. реак} = 0.$$

Шлях $B^0 \rightarrow C^0 \rightarrow E^0$ справедливий (рис. 2а) як для окремої речовини або компонента хімічної реакції, так і для суміші газів. Існує один нюанс: коли розраховується ентальпія окремого компонента газової суміші, тиск, при якому вона визначається має бути не загальним тиском суміші, а парціальним тиском цього компонента. У класичній термодинаміці цей момент не акцентується, оскільки за стандартних умов всі компоненти газових сумішей, як реагентів, так і ПЗ, знаходяться в газоподібному стані, де і питома ізобарна теплоємність газу, і його ентальпія дуже слабо залежить від тиску. Але зі зростанням тиску може настати момент, коли висококиплячі компоненти (вуглекислий газ і вода) за стандартної температури вже перебувають у рідкому стані. Наприклад, на рис. 1 показана питома ентальпія води та водяної пари. Самі питомі ентальпії досить у широкому діапазоні тисків практично збігаються, але помітно змінюється залежно від тиску температура фазового переходу. Взагалі, помітний вплив



тиску на величину ентальпії відбувається тільки при тисках, близьких до критичного (для води — 221,15 бар).

При температурі 25°C і при тиску 0,0317 бар – вище вода знаходиться в рідкому стані, при тиску нижче 0,0317 бар – в пароподібному.

За нестандартних початкових умов доводиться перераховувати тепловий ефект хімічної реакції, який «прив'язаний» до стандартних умов. У чому полягає перерахунок, краще проілюструвати графічно (рис. 2а, б).

Припустимо, що водяна пара входить до складу і реагентів, і продуктів реакції. В обох випадках пар знаходиться при парціальних тисках, нижчий від тиску насичення для стандартної температури 25°C – тобто нижче 0,0317 бар.

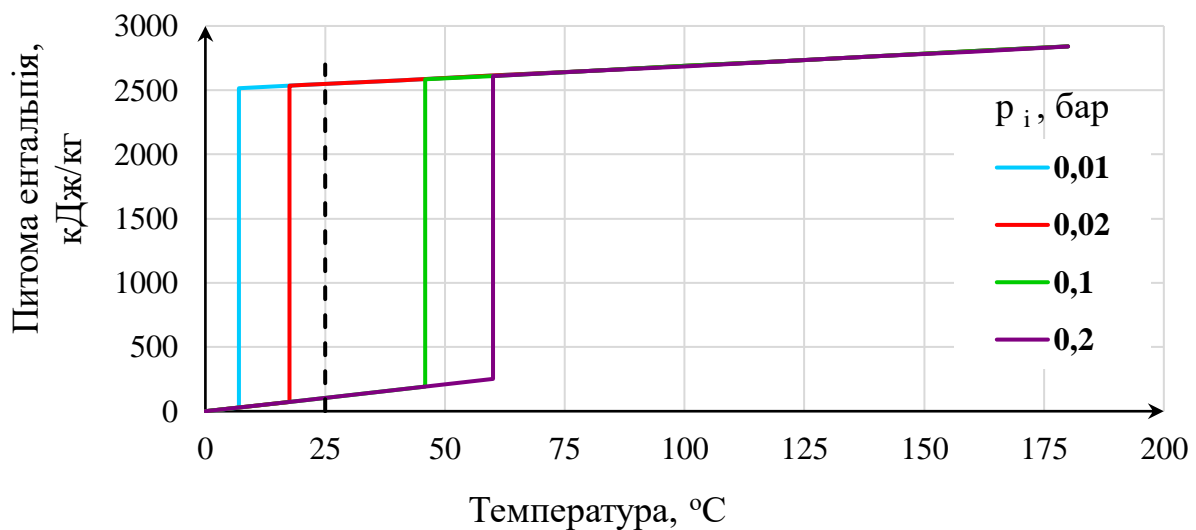


Рис. 1 – Залежність ентальпії води та водяної пари від температури при різних тисках

У векторному вигляді можна записати:

$$\overrightarrow{BB^0} + \overrightarrow{B^0C^0} + \overrightarrow{C^0C} + \overrightarrow{CE} = \overrightarrow{BE}.$$

Для адіабатного процесу $\overrightarrow{BE} = 0$;

$$\int_{T_1}^{T_0} (c_p(T) dT)_{\text{реаг}} + \Delta H_{298}^0 + \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}} - \Delta H = 0,$$

або, змінюючи межі інтегрування у першому інтегралі

$$-\int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{реаг}} + \Delta H_{298}^0 + \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}} - \Delta H = 0,$$

отримуємо тепловий ефект за нестандартних умов

$$\Delta H = -\int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{реаг}} + \Delta H_{298}^0 + \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}} ;$$

$$\Delta H < 0.$$

Якщо метою розрахунку є визначення кінцевої температури ПЗ T_2 , можна окремо не обчислювати ΔH , яке дорівнює



$$\Delta H = - \int_{T_1}^{T_2} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}},$$

а відразу обчислити суму лівої частини виразу та останнього доданку у правій

$$\begin{aligned} - \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}} - \Delta H &= - \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}} - \int_{T_1}^{T_2} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}} = \\ &= - \int_{T_0}^{T_2} (c_p(T) dT)_{\text{пр. реак}}, \end{aligned}$$

яка дорівнює сумі інтегралів, що залишилися в правій частині

$$- \int_{T_0}^{T_2} (c_p(T) dT)_{\text{реак}} = - \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{реак}} + \Delta H_{298}^0,$$

або

$$\int_{T_0}^{T_2} (c_p(T) dT)_{\text{реак}} = \int_{T_0}^{T_1} (c_p(T) dT)_{\text{реак}} - \Delta H_{298}^0.$$

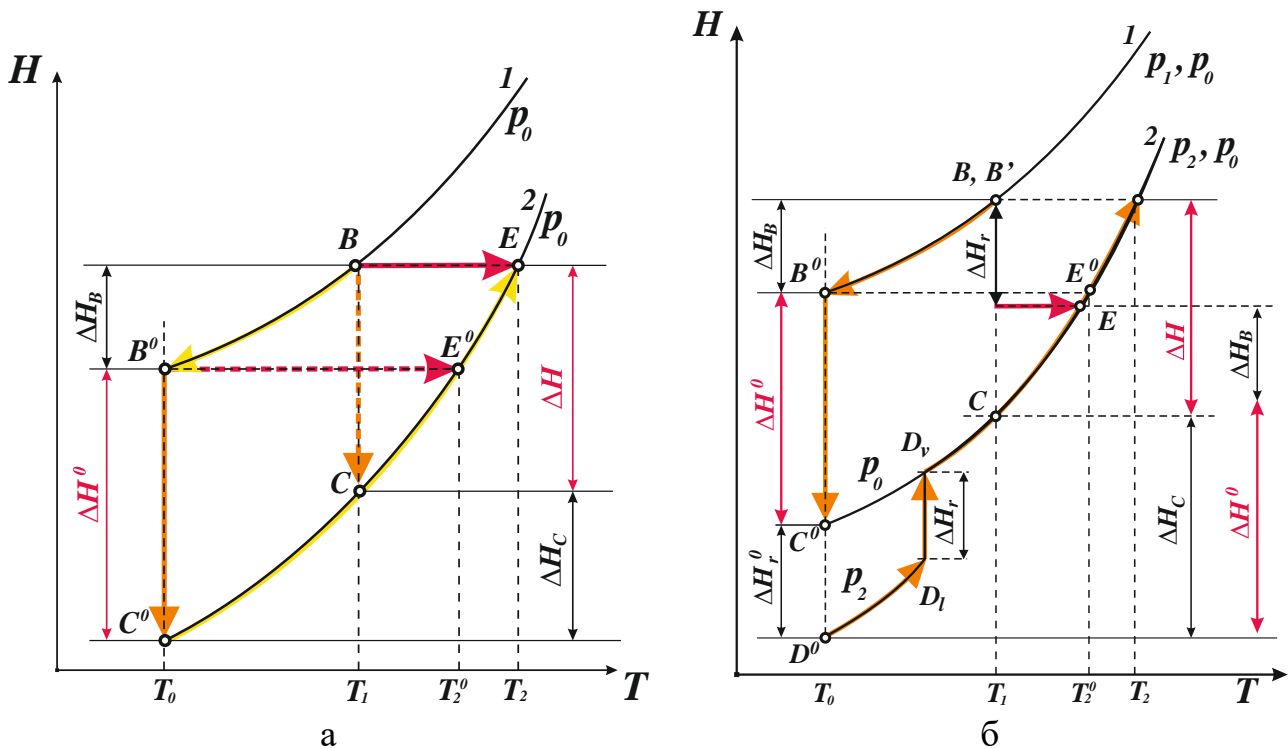


Рис. 2 – Графічна ілюстрація впливу початкової температури T_1 реагуючих речовин на тепловий ефект хімічної реакції ΔH та кінцеву температуру T_2 [1]:

а – без фазового переходу продуктів реакції, б – з фазовим переходом:

1, 2 – стандартна ізобара $p_0 = 760 \text{ mm Hg} = 1,01325 \text{ бар}$; В – початковий стан; Е – кінцевий стан; В' – В – перехід з ізобари p_1 на p_0 при $T_1 = \text{const}$; В – В⁰ – перехід з ізотерми T_1 на T_0 при $p_0 = \text{const}$; В⁰ – С⁰ і В – С – хімічна реакція за стандартних і нестандартних умов; С⁰ – D⁰ – перехід з ізобари p_0 на p_2 при $T_0 = \text{const}$ (якщо $p_2 > p_{0s} = 0,0317 \text{ бар}$ – конденсація); D⁰ – D_l – D_v – С – Е – перехід з ізотерми T_0 на T_2 при $p_2 = \text{const}$; T₂⁰ і T₂ – адіабатна температура продуктів реакції за стандартних і нестандартних умов; ΔH⁰ і ΔH – тепловий ефект за стандартних і нестандартних умов



Якщо парціальний тиск компонента газової суміші реагентів або ПЗ вище тиску насичення при стандартній температурі початку реакції $T_0 = 25,0^\circ\text{C}$ з'являється ділянка фазового переходу на діаграмі і два додаткові процеси в ланцюжку еквівалентного шляху (рис. 2б):

$$B' - B - B^0 - C^0 - D^0 - D_l - D_v - C - E.$$

Як наслідок, тепловий ефект реакції зменшується на величину фазового переходу, відповідно зменшується і температура згоряння T_2 у менший бік. Теплоту фазового переходу можна встановити функцією тиску у вигляді полінома [1].

Перелік використаної літератури

1. Shevchenko, M. Working process model development of the gas turbine engine combustor fueling on methanol [Text] / M. Shevchenko, M. Ambrozhevich, K. Fesenko // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2024. – №2 (1 (128)). – С. 49–54. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.301325>