

Andrzej SUCHETA¹¹

WYZNACZANIE RÓWNOWAGOWEGO SKŁADU SPALIN Z PALIW SILNIKOWYCH

Streszczenie: Podczas analizy cyklu roboczego silnika spalinowego przy założeniu równowagi chemicznej powstałych spalin ich skład będzie zależny od rodzaju paliwa, warunków spalania oraz od temperatury i ciśnienia spalin. Rozważa się spalanie paliwa zawierającego węgiel, wodór, tlen i azot, w powietrzu wilgotnym. W obliczeniach została wykorzystana metoda stałych równowagi. Zastosowana procedura obliczeniowa wykorzystuje iteracyjnie metodę Newtona-Raphsona do wyznaczania zawartości czterech składników spalin występujących w najwyższych stężeniach, oraz metodę podstawienia dla wyznaczenia stężeń pozostałych składników. Prezentowana metoda może być również zastosowana do wyznaczania składu spalin z paliw węglowodorowych.

Słowa kluczowe: spaliny, równowaga chemiczna, procedura obliczeń

CALCULATION OF EQUILIBRIUM COMPOSITION IN COMBUSTION PRODUCTS

Summary: When analyzing the working cycle of an internal combustion engine, assuming the chemical equilibrium of the burning gases, their composition will depend on the fuel, combustion stoichiometry, and the temperature and pressure of the gases. Combustion of fuel containing carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen in moist air is considered. The method of equilibrium constants was used in the calculations. The applied calculation procedure uses iteratively the Newton-Raphson method to determine the content of those four exhaust species present with high concentrations, and the substitution method to determine the concentrations of the remaining components. The presented method can also be used to determine the composition of exhaust gases from hydrocarbon fuels.

Keywords: combustion products, chemical equilibrium, calculation procedure

1. Wprowadzenie

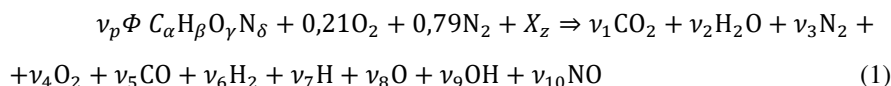
Podstawą do analizy i opisu wszelkich przemian, jakim podlega mieszanina reagujących gazów jest wyznaczenie składu równowagowego tej mieszaniny w funkcji parametrów termicznych. Rozpatruje się zwykle przemiany kwazistatyczne, podczas których każdy stan przemiany jest stanem równowagi. Po spaleniu paliwa

¹¹ dr hab.inż., Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Katedra Silników Spalinowych i Pojazdów, asucheta@ath.bielsko.pl

w powietrzu wilgotnym skład powstałych spalin będzie zależny głównie od składu paliwa i zastosowanego współczynnika nadmiaru powietrza. Jeżeli rozważa się stan równowagi termodynamicznej powstałych spalin, to skład równowagowy będzie zależny także od parametrów termicznych spalin: temperatury i ciśnienia. W przypadku, gdy równowaga jest osiągnięta w warunkach izotermiczno-izobarycznych to cechuje ją minimum funkcji termodynamicznej entalpii swobodnej G dla spalin będących mieszaniną gazową. Wynika to z rozważań opartych o II zasadę termodynamiki odniesionych do mieszaniny reagujących składników [1, 2, 3]. Minimum tej funkcji jest poszukiwane przy istnieniu ograniczeń równościowych wynikających z bilansów masowych dla pierwiastków chemicznych (metoda mnożników nieoznaczonych Lagrange'a). Przegląd dostępnych programów komputerowych wykorzystujących tę metodę opisano w [2, 3]. Alternatywną i w pełni równoważną metodą obliczenia składu równowagowego jest wykorzystanie stałych równowag dla reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy gazowymi składnikami spalin. Przy tym podejściu należy określić jakie składniki będą występować w spalinach oraz należy przyjąć reakcje chemiczne pomiędzy składnikami. Reakcje chemiczne należy przyjąć tak, aby były one liniowo niezależne (tzn. żadnej z tych reakcji nie można zapisać jako liniowej kombinacji reakcji pozostałych). Przyjmuje się zwykle reakcje tworzenia składników spalin z pierwiastków. Stałe równowagi reakcji są funkcjami temperatury. Dla reakcji tworzenia z pierwiastków chemicznych jednego kilomola składnika w tablicach JANAF [5], powszechnie uznanych za wzorcowe, zostały zestawione tabelarycznie wartości liczbowe logarytmu dziesiętnego stałej równowagi $\log K_p$ dla standardowego ciśnienia 10^5 Pa i dla temperatury w zakresie do 6000 K z krokiem 100 K . Dla reakcji przebiegających ze zmianą liczby moli (tzw. nieekwimolarnych) na skład równowagowy wpływ ma także ciśnienie.

2. Zależności bilansowe

Przyjmuje się, że przedmiotem rozważań jest równowaga chemiczna produktów spalania paliwa o ogólnym wzorze chemicznym $C_\alpha H_\beta O_\gamma N_\delta$ w powietrzu o znanym zawilżeniu parą wodną. W opisie przyjęto za Olikarą i Bormanem [4] następującą numerację składników spalin: **1** – CO_2 , **2** – H_2O , **3** – N_2 , **4** – O_2 , **5** – CO , **6** – H_2 , **7** – H , **8** – O , **9** – OH , **10** – NO . Zapis reakcji chemicznej spalania rozważanego paliwa w odniesieniu do jednego kilomola powietrza suchego jest wyrażony wzorem:



gdzie: ν_p – jest zależną od składu paliwa liczbą kilomoli paliwa przypadającą na jeden kilomol powietrza suchego (kmol paliwa/kmol suchego powietrza) przy spalaniu stechiometrycznym (całkowitym i zupełnym):

$$p = \frac{0,21}{\alpha + 0,25\beta - 0,5\gamma} \quad (2)$$

Φ – jest współczynnikiem stechiometrii (równym odwrotności współczynnika nadmiaru powietrza),

X_z – jest molowym stopniem zawilżenia powietrza (kmol pary wodnej/kmol powietrza suchego),

ν_i – liczba kmoli składnika „i” spalin odniesiona do jednego kilomola powietrza suchego.

W równaniu reakcji spalania (1) muszą być spełnione bilanse atomów poszczególnych pierwiastków, co prowadzi do następujących zależności:

$$\text{dla bilansu węgla: } LC = \nu_p \Phi \alpha = \nu_1 + \nu_5 = (y_1 + y_5)N, \quad (3)$$

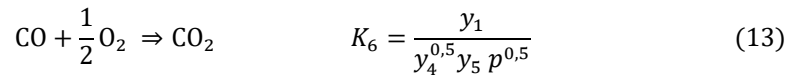
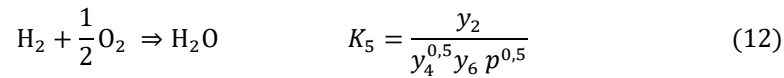
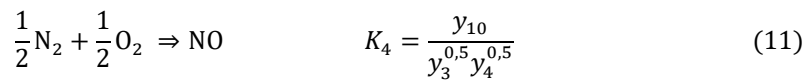
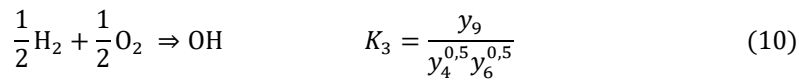
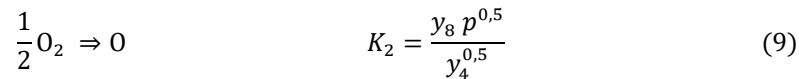
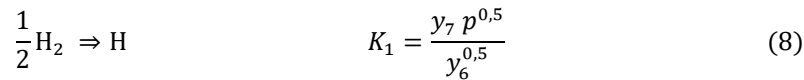
$$\text{dla bilansu wodoru: } LH = \nu_p \Phi \beta + 2X_z = 2\nu_2 + 2\nu_6 + \nu_7 + \nu_9 = (2y_2 + 2y_6 + y_7 + y_9)N, \quad (4)$$

$$\text{dla bilansu tlenu: } LO = \nu_p \Phi \gamma + 0,42 + X_z = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_4 + \nu_5 + \nu_8 + \nu_9 + \nu_{10} = (2y_1 + y_2 + 2y_4 + y_5 + y_8 + y_9 + y_{10})N, \quad (5)$$

$$\text{dla bilansu azotu: } LN = \nu_p \Phi \delta + 1,58 = 2\nu_3 + \nu_{10} = (2y_3 + y_{10})N, \quad (6)$$

gdzie w tych równaniach symbol y_i jest udziałem molowym składnika „i” w spalinach, a liczbę kilomoli składników spalin wyraża suma: $N = \sum_{i=1}^{10} \nu_i$. (7)

Aby wyznaczyć udziały molowe składników spalin w stanie równowagi przyjęto następujące reakcje chemiczne:



Dla reakcji tworzenia składnika spalin z pierwiastków tablice JANAF zawierają wartości liczbowe logarytmów dziesiętnych ze stałych równowag w zależności od temperatury, natomiast w najnowszej edycji tych tablic [5] ciśnienie odniesienia zostało przyjęte 0,1MPa (1 bar). W poprzednich wydaniach tych tablic, jak też i w podręcznikach z dziedziny termodynamiki, np [1], jako ciśnienie odniesienia była przyjmowana atmosfera fizyczna.

3. Aproksymacja stałych równowagi

Metoda rozwiązania układu równań składających się z 5 równań liniowych (3÷7) oraz 6 równań nieliniowych (8÷13) została opracowana przez Olikarę i Bormana [4]. Zaproponowali oni następującą postać funkcji aproksymacji temperaturowej podanych w tablicach wartości liczbowych logarytmów dziesiętnych ze stałych równowagi dla powyższych reakcji:

$$\log K_i = A_i \ln\left(\frac{T}{1000}\right) + \frac{B_i}{T} + C_i + D_i T + E_i T^2 \quad (14)$$

gdzie T jest temperaturą wyrażoną w kelwinach.

Wykorzystując powyższą postać równania aproksymacyjnego oraz najnowsze dane tablicowe [5] odnoszące się do stałych równowag rozważanych reakcji (8÷13) została przeprowadzona własna estymacja stałych w równaniu (14) przy pomocy pakietu MATHCAD. Przyjętym kryterium optymalizacji było osiągnięcie minimum dla sumy kwadratów odchyłek odniesionych do wartości tablicowych. Sumowanie obejmowało 48 składników, gdyż zakres aproksymacji obejmował wartości dla temperatury z przedziału $300 \text{ K} \leq T \leq 5000 \text{ K}$ przy interwale 100 K. Poniżej, w tabeli zostały zestawione wyznaczone wartości liczbowe współczynników równania aproksymacyjnego (14) dla rozpatrywanych reakcji chemicznych.

Tabela 1. Współczynniki funkcji aproksymacyjnej dla stałych równowagi

log K_i	A_i	B_i	C_i	D_i	E_i
log K_1	3,8388510E-1	-1,1274402E+4	2,6814640	-5,1107782E-5	7,8367023E-10
log K_2	2,2817854E-1	-1,2974957E+4	3,1873225	-1,3623963E-5	-1,9211069E-9
log K_3	-5,355660E-2	-2,0631114E+3	0,85110005	-1,2170728E-5	6,4028112E-10
log K_4	3,7188623E-3	-4,7159794E+3	0,64778483	7,6924236E-6	-1,7795489E-9
log K_5	-7,1188269E-1	1,2436182E+4	-2,5942828	2,3126366E-4	-1,3307702E-8
log K_6	-1,0333629E-3	1,4831962E+4	-4,6965110	9,0127801E-5	-4,2219123E-9
log K_7	5,6120562E-1	2,3421265E+3	-2,1404937	-4,0797651E-5	3,6382876E-10

W tabeli zostały także podane współczynniki równania aproksymacyjnego stałej równowagi (log K_7) dla reakcji $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Stała ta została obliczona dla temperatur w zakresie aproksymacji na podstawie podanych w [5] stałych równowagi reakcji tworzenia występujących składników. Do obliczenia wykorzystano oczywistą zależność:

$$\log K_7 = \log K_{\text{CO}_2} - \log K_{\text{CO}} - \log K_{\text{H}_2\text{O}} = \log K_6 - \log K_5 \quad (15)$$

Stała równowagi reakcji K_7 zostanie wykorzystana w dalszych obliczeniach.

4. Metoda rozwiązania

Wykorzystując równania na stałe równowagi można wyznaczyć udziały molowe wszystkich składników w funkcji udziałów molowych składników przyjętych tutaj za kluczowe: CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , które są oznaczone odpowiednio: y_1 , y_2 , y_3 , y_4 . Wyróżnione tutaj składniki (poza tlenem przy spalaniu z niedomiarem powietrza) występują w równowagowej mieszaninie gazów spalinowych w najwyższych stężeniach. Udziały molowe pozostałych składników spalin w warunkach równowagi chemicznej wyrażają zależności:

$$y_5 = K_6^{-1} p^{-0,5} y_1 y_4^{-0,5} = s_5 y_1 y_4^{-0,5} \quad (16)$$

$$y_6 = K_5^{-1} p^{-0,5} y_2 y_4^{-0,5} = s_6 y_2 y_4^{-0,5} \quad (17)$$

$$y_7 = K_1 K_5^{-0,5} p^{-0,75} y_2^{0,5} y_4^{-0,25} = s_7 y_2^{0,5} y_4^{-0,25} \quad (18)$$

$$y_8 = K_2 p^{-0,5} y_4^{0,5} = s_8 y_4^{0,5} \quad (19)$$

$$y_9 = K_3 K_5^{-0,5} p^{-0,25} y_2^{0,5} y_4^{0,25} = s_9 y_2^{0,5} y_4^{0,25} \quad (20)$$

$$y_{10} = K_4 y_3^{0,5} y_4^{0,5} = s_{10} y_3^{0,5} y_4^{0,5} \quad (21)$$

gdzie:

$$s_5 = K_6^{-1} p^{-0,5} \quad s_6 = K_5^{-1} p^{-0,5} \quad (22, 23)$$

$$s_7 = K_1 K_5^{-0,5} p^{-0,75} \quad s_8 = K_2 p^{-0,75} \quad (24, 25)$$

$$s_9 = K_3 K_5^{-0,5} p^{-0,25} \quad s_{10} = K_4 \quad (26, 27)$$

Całkowitą liczbę moli N można wyeliminować z równań bilansów pierwiastków (3)÷(6), co prowadzi do następujących zależności na udziały molowe składników:

$$2y_2 + 2y_6 + y_7 + y_9 - d_1(y_1 + y_5) = 0 \quad (28)$$

$$2y_1 + y_2 + 2y_4 + y_5 + y_8 + y_9 + y_{10} - d_2(y_1 + y_5) = 0 \quad (29)$$

$$2y_3 + y_{10} - d_3(y_1 + y_5) = 0 \quad (30)$$

gdzie:

$$d_1 = \frac{LH}{LC} \quad , \quad d_2 = \frac{LO}{LC} \quad , \quad d_3 = \frac{LN}{LC} \quad (31, 32, 33)$$

Obowiązuje też zależność: $\sum_{i=1}^{10} y_i - 1 = 0$ (34)

Każde z równań (34) i (28÷30) przy wykorzystaniu zależności (16÷21) zostaje przekształcone do postaci:

$$f_j(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0 \quad , \quad \text{dla } j = 1, 2, 3, 4. \quad (35)$$

Szczegółowy zapis tych równań jest następujący:

$$f_1 = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + s_5 y_1 y_4^{-0,5} + s_6 y_2 y_4^{-0,5} + s_7 y_2^{0,5} y_4^{-0,25} + s_8 y_4^{0,5} + s_9 y_2^{0,5} y_4^{0,25} + s_{10} y_3^{0,5} y_4^{0,5} - 1 = 0 \quad (36)$$

$$f_2 = 2y_2 + 2s_6 y_2 y_4^{-0,5} + s_7 y_2^{0,5} y_4^{-0,25} + s_9 y_2^{0,5} y_4^{0,25} +$$

$$-d_1(y_1 + s_5 y_1 y_4^{-0,5}) = 0 \quad (37)$$

$$f_3 = 2y_1 + y_2 + 2y_4 + s_5 y_1 y_4^{-0,5} + s_8 y_4^{0,5} + s_9 y_2^{0,5} y_4^{0,25} + s_{10} y_3^{0,5} y_4^{0,5} +$$

$$-d_2(y_1 + s_5 y_1 y_4^{-0,5}) = 0 \quad (38)$$

$$f_4 = 2y_3 + s_{10} y_3^{0,5} y_4^{0,5} - d_3(y_1 + s_5 y_1 y_4^{-0,5}) = 0 \quad (39)$$

Rozwiązanie powyższego układu równań można uzyskać metodą iteracyjną. Pierwsze przybliżenie rozwiązania (punkt startowy obliczeń) przyjmuje się w zależności od liczbowej wartości współczynnika stechiometrii Φ . Jeżeli współczynnik ten spełnia warunek $\Phi < 1$ (spalanie z nadmiarem powietrza), to zakłada się występowanie w spalinach gazów: CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 (jak dla spalania zupełnego). Przy współczynniku stechiometrii $\Phi > 1$ spalanie będzie niezupełne, z niedomiarem powietrza. Zakłada się wówczas, że w spalinach nie wystąpi O_2 , natomiast pojawi się CO oraz H_2 jak również CO_2 , H_2O , N_2 .

Ilości kilomoli n_i poszczególnych składników spalin „i” w zależności od współczynnika stechiometrii Φ dla pierwszego przybliżenia składu spalin (przy braku dysocjacji) zestawiono w tabeli 2.

W przypadku spalania z niedomiarem powietrza ($\Phi > 1$) zakłada się równowagę chemiczną dla reakcji: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, której stała równowagi K_7 dla danej temperatury jest znana (15). Umożliwia to obliczenie wielkości n_5 (Tabela 2) z zależności (40):

Tabela 2. Szacunkowe ilości składników spalin n_i w zależności od współczynnika stechiometrii Φ przy braku dysocjacji

i	Składnik	$\Phi < 1$	$\Phi > 1$
1	CO_2	LC	$LC - n_5$
2	H_2O	$0,5 LH$	$LO - 2 LC + n_5$
3	N_2	$0,5 LN$	$0,5 LN$
4	O_2	$0,21(1 - \Phi)$	0
5	CO	0	n_5
6	H_2	0	$0,5 LH - LO + 2 LC - n_5$
	Suma składników	$LC + 0,5(LH + LN) + 0,21(1 - \Phi)$	$LC + 0,5(LN + LH)$

$$K_7 = \frac{(LC - n_5)(0,5LH - LO + 2LC - n_5)}{n_5(LO - 2LC + n_5)} \quad (40)$$

przy czym tylko jeden z pierwiastków tego równania kwadratowego ze względu na zmienną n_5 ma sens fizyczny.

Udziały molowe dla pierwszego przybliżenia składu spalin oblicza się z zależności:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^6 n_i} \quad (41)$$

Funkcje f_j znajdujące się po lewej stronie równań (35) można rozwinąć w szereg Taylora w otoczeniu znanego wektora rozwiązania przybliżonego [6]. Pomijając pochodne wyższych rzędów tych rozwinięć otrzymuje się cztery równania liniowe dla przybliżeń Δy_i ($i = 1, 2, 3, 4$):

$$f_j + \frac{\partial f_j}{\partial y_1} \Delta y_1 + \frac{\partial f_j}{\partial y_2} \Delta y_2 + \frac{\partial f_j}{\partial y_3} \Delta y_3 + \frac{\partial f_j}{\partial y_4} \Delta y_4 = 0, \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (42)$$

Występujące w tych równaniach funkcje f_j oraz ich pochodne cząstkowe względem zmiennych y_i są obliczane dla znanego wektora rozwiązania przybliżonego $y_i^{(n)}$. Kolejne przybliżenie wektora rozwiązania oblicza się z zależności:

$$y_i^{(n+1)} = y_i^{(n)} + \Delta y_i, \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (43)$$

Procedurę powtarza się do chwili, gdy zmiany Δy_i będą dostatecznie małe, to jest mniejsze od przyjętej dokładności obliczeń.

Dla wygody, przy obliczaniu elementów macierzy układu równań (42) można zdefiniować następujące pochodne cząstkowe [6]:

$$D_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial y_j}, \quad i = 5, 6, 7, 8, 9, 10; \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (44)$$

Z równań (16÷21) otrzymuje się następujące niezerowe pochodne cząstkowe:

$$D_{51} = s_5 y_4^{-0,5} \quad D_{54} = -0,5 s_5 y_1 y_4^{-1,5} \quad (45, 46)$$

$$D_{62} = s_6 y_4^{-0,5} \quad D_{64} = -0,5 s_6 y_2 y_4^{-1,5} \quad (47, 48)$$

$$D_{72} = 0,5 s_7 y_2^{-0,5} y_4^{-0,25} \quad D_{74} = -0,25 s_7 y_2^{0,5} y_4^{-1,25} \quad (49, 50)$$

$$D_{84} = 0,5 s_8 y_4^{-0,5} \quad (51)$$

$$D_{92} = 0,5 s_9 y_2^{-0,5} y_4^{0,25} \quad D_{94} = 0,25 s_9 y_2^{0,5} y_4^{-0,75} \quad (52, 53)$$

$$D_{103} = 0,5 s_{10} y_3^{-0,5} y_4^{0,5} \quad D_{104} = 0,5 s_{10} y_3^{0,5} y_4^{-0,5} \quad (54, 55)$$

Jeżeli układ równań (42) zostanie zapisany w postaci macierzowej

$$[\mathbf{A}] [\Delta \mathbf{Y}] = [-\mathbf{f}] , \quad (56)$$

to elementy macierzy $[\mathbf{A}]$ przyjmą postać:

$$A_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial y_1} = 1 + D_{51} \quad (57)$$

$$A_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial y_2} = 1 + D_{62} + D_{72} + D_{92} \quad (58)$$

$$A_{13} = \frac{\partial f_1}{\partial y_3} = 1 + D_{103} \quad (59)$$

$$A_{14} = \frac{\partial f_1}{\partial y_4} = 1 + D_{54} + D_{64} + D_{74} + D_{84} + D_{94} + D_{104} \quad (60)$$

$$A_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial y_1} = -d_1(1 + D_{51}) \quad (61)$$

$$A_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial y_2} = 2 + 2 D_{62} + D_{72} + D_{92} \quad (62)$$

$$A_{23} = \frac{\partial f_2}{\partial y_3} = 0 \quad (63)$$

$$A_{24} = \frac{\partial f_2}{\partial y_4} = 2 D_{64} + D_{74} + D_{94} - d_1 D_{54} \quad (64)$$

$$A_{31} = \frac{\partial f_3}{\partial y_1} = 2 + D_{51} - d_2(1 + D_{51}) \quad (65)$$

$$A_{32} = \frac{\partial f_3}{\partial y_2} = 1 + D_{92} \quad (66)$$

$$A_{33} = \frac{\partial f_3}{\partial y_3} = D_{103} \quad (67)$$

$$A_{34} = \frac{\partial f_3}{\partial y_4} = 2 + D_{54} + D_{84} + D_{94} + D_{104} - d_2 D_{54} \quad (68)$$

$$A_{41} = \frac{\partial f_4}{\partial y_1} = -d_3(1 - D_{51}) \quad (69)$$

$$A_{42} = \frac{\partial f_4}{\partial y_2} = 0 \quad (70)$$

$$A_{43} = \frac{\partial f_4}{\partial y_3} = 2 + D_{103} \quad (71)$$

$$A_{44} = \frac{\partial f_4}{\partial y_4} = D_{104} - d_3 D_{54} \quad (72)$$

6. Skład spalin przy spalaniu z niedomiarem powietrza

W przypadku spalania paliw z niedomiarem powietrza ($\Phi > 1$) dla osiągnięcia lepszej zbieżności metody przedstawiony powyżej model został przebudowany. Celowe jest wówczas przyjęcie takich składników kluczowych, których koncentracje w spalinach są największe. W miejsce tlenu O_2 należy przyjąć wodór H_2 lub tlenek węgla CO . Jeżeli zostaną jako kluczowe przyjęte następujące cztery składniki spalin: **1** – CO_2 , **2** – H_2O , **3** – N_2 , **5** – CO , to udziały molowe pozostałych składników spalin w warunkach równowagi chemicznej będą wyrażać zależności:

$$y_4 = K_6^{-2} p^{-1} y_1^2 y_5^{-2} = s_4 y_1^2 y_5^{-2} \quad (73)$$

$$y_6 = K_5^{-1} K_6 y_1^{-1} y_2 y_5 = s_6 y_1^{-1} y_2 y_5 \quad (74)$$

$$y_7 = K_1 K_5^{-0,5} K_6^{0,5} p^{-0,5} y_1^{-0,5} y_2^{0,5} y_5^{0,5} = s_7 y_1^{-0,5} y_2^{0,5} y_5^{0,5} \quad (75)$$

$$y_8 = K_2 K_6^{-1} p^{-1} y_1 y_5^{-1} = s_8 y_1 y_5^{-1} \quad (76)$$

$$y_9 = K_3 K_5^{-0,5} K_6^{-0,5} p^{-0,5} y_1^{0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} = s_9 y_1^{0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} \quad (77)$$

$$y_{10} = K_4 K_6^{-1} p^{-0,5} y_1 y_3^{0,5} y_5^{-1} = s_{10} y_1 y_3^{0,5} y_5^{-1} \quad (78)$$

gdzie:

$$s_4 = K_6^{-2} p^{-1} \quad s_6 = K_5^{-1} K_6 \quad (79, 80)$$

$$s_7 = K_1 K_5^{-0,5} K_6^{0,5} p^{-0,5} \quad s_8 = K_2 K_6^{-1} p^{-1} \quad (81, 82)$$

$$s_9 = K_3 K_5^{-0,5} K_6^{-0,5} p^{-0,5} \quad s_{10} = K_4 K_6^{-1} p^{-0,5} \quad (83, 84)$$

Każde z równań (34) i (28÷30) przy wykorzystaniu zależności (73÷78) zostaje przekształcone do postaci:

$$f_j(y_1, y_2, y_3, y_5) = 0 \quad , \quad \text{dla } j=1, 2, 3, 4 \quad (85)$$

Szczegółowy zapis tych równań jest następujący:

$$f_1 = y_1 + y_2 + y_3 + s_4 y_1^2 y_5^{-2} + y_5 + s_6 y_1^{-1} y_2 y_5 + s_7 y_1^{-0,5} y_2^{0,5} y_5^{0,5} + \\ + s_8 y_1 y_5^{-1} + s_9 y_1^{0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} + s_{10} y_1 y_3^{0,5} y_5^{-1} - 1 = 0 \quad (86)$$

$$f_2 = 2y_2 + 2s_6 y_1^{-1} y_2 y_5 + s_7 y_1^{-0,5} y_2^{0,5} y_5^{0,5} + s_9 y_1^{0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} + \\ - d_1(y_1 + y_5) = 0 \quad (87)$$

$$f_3 = 2y_1 + y_2 + 2s_4 y_1^2 y_5^{-2} + y_5 + s_8 y_1 y_5^{-1} + s_9 y_1^{0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} + \\ + s_{10} y_1 y_3^{0,5} y_5^{-1} - d_2(y_1 + y_5) = 0 \quad (88)$$

$$f_4 = 2y_3 + s_{10} y_1 y_3^{0,5} y_5^{-1} - d_3(y_1 + y_5) = 0 \quad (89)$$

Po rozwinięciu w szereg Taylora funkcji (85) w otoczeniu znanego wektora rozwiązania przybliżonego i po pominięciu pochodnych wyższych rzędów otrzymuje się cztery równania liniowe dla przybliżeń Δy_i ($i = 1, 2, 3, 5$):

$$f_j + \frac{\partial f_j}{\partial y_1} \Delta y_1 + \frac{\partial f_j}{\partial y_2} \Delta y_2 + \frac{\partial f_j}{\partial y_3} \Delta y_3 + \frac{\partial f_j}{\partial y_5} \Delta y_5 = 0 \quad , \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (90)$$

Występujące w tych równaniach funkcje f_j oraz ich pochodne cząstkowe względem zmiennych y_i są obliczane dla znanego wektora rozwiązania przybliżonego (wyznaczonego na podstawie danych z tabeli 2).

Kolejne przybliżenie wektora rozwiązania oblicza się z zależności:

$$y_i^{(n+1)} = y_i^{(n)} + \Delta y_i \quad , \quad i = 1, 2, 3, 5. \quad (91)$$

Procedurę powtarza się do chwili, gdy zmiany Δy_i będą dostatecznie małe, to jest mniejsze od przyjętej dokładności obliczeń.

Dla wygody, przy obliczaniu elementów macierzy układu równań (90) można zdefiniować następujące pochodne cząstkowe:

$$D_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial y_j}, \quad i = 4, 6, 7, 8, 9, 10; \quad j = 1, 2, 3, 5 \quad (92)$$

Z równań (73÷78) otrzymuje się następujące niezerowe pochodne cząstkowe:

$$D_{41} = 2s_4 y_1 y_5^{-2} \quad D_{45} = -2 s_4 y_1^2 y_5^{-3} \quad (93, 94)$$

$$D_{61} = -s_6 y_1^{-2} y_2 y_5 \quad D_{62} = s_6 y_1^{-1} y_5 \quad (95, 96)$$

$$D_{65} = s_6 y_1^{-1} y_2 \quad D_{71} = -0,5 s_7 y_1^{-1,5} y_2^{0,5} y_5^{0,5} \quad (97, 98)$$

$$D_{72} = 0,5 s_7 y_1^{-0,5} y_2^{-0,5} y_5^{0,5} \quad D_{75} = 0,5 s_7 y_1^{-0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} \quad (99, 100)$$

$$D_{81} = s_8 y_5^{-1} \quad D_{85} = -s_8 y_1 y_5^{-2} \quad (101, 102)$$

$$D_{91} = 0,5 s_9 y_1^{-0,5} y_2^{0,5} y_5^{-0,5} \quad D_{92} = 0,5 s_9 y_1^{0,5} y_2^{-0,5} y_5^{-0,5} \quad (103, 104)$$

$$D_{95} = -0,5 s_9 y_1^{0,5} y_2^{0,5} y_5^{-1,5} \quad D_{101} = s_{10} y_3^{0,5} y_5^{-1} \quad (105, 106)$$

$$D_{103} = 0,5 s_{10} y_1 y_3^{-0,5} y_5^{-1} \quad D_{105} = -s_{10} y_1 y_3^{0,5} y_5^{-2} \quad (107, 108)$$

Jeżeli układ równań (90) zostanie zapisany w postaci macierzowej (56) to elementy macierzy $[A]$ będą równe:

$$A_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial y_1} = 1 + D_{41} + D_{61} + D_{71} + D_{81} + D_{91} + D_{101} \quad (109)$$

$$A_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial y_2} = 1 + D_{62} + D_{72} + D_{92} \quad (110)$$

$$A_{13} = \frac{\partial f_1}{\partial y_3} = 1 + D_{103} \quad (111)$$

$$A_{14} = \frac{\partial f_1}{\partial y_5} = 1 + D_{45} + D_{65} + D_{75} + D_{85} + D_{95} + D_{105} \quad (112)$$

$$A_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial y_1} = +2D_{61} + D_{71} + D_{91} - d_1 \quad (113)$$

$$A_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial y_2} = 2 + 2 D_{62} + D_{72} + D_{92} \quad (114)$$

$$A_{23} = \frac{\partial f_2}{\partial y_3} = 0 \quad (115)$$

$$A_{24} = \frac{\partial f_2}{\partial y_5} = 2 D_{65} + D_{75} + D_{95} - d_1 \quad (116)$$

$$A_{31} = \frac{\partial f_3}{\partial y_1} = 2 + 2D_{41} + D_{81} + D_{91} + D_{101} - d_2 \quad (117)$$

$$A_{32} = \frac{\partial f_3}{\partial y_2} = 1 + D_{92} \quad (118)$$

$$A_{33} = \frac{\partial f_3}{\partial y_3} = D_{103} \quad (119)$$

$$A_{34} = \frac{\partial f_3}{\partial y_5} = 1 + D_{45} + D_{85} + D_{95} + D_{105} - d_2 \quad (120)$$

$$A_{41} = \frac{\partial f_4}{\partial y_1} = +D_{101} - d_3 \quad (121)$$

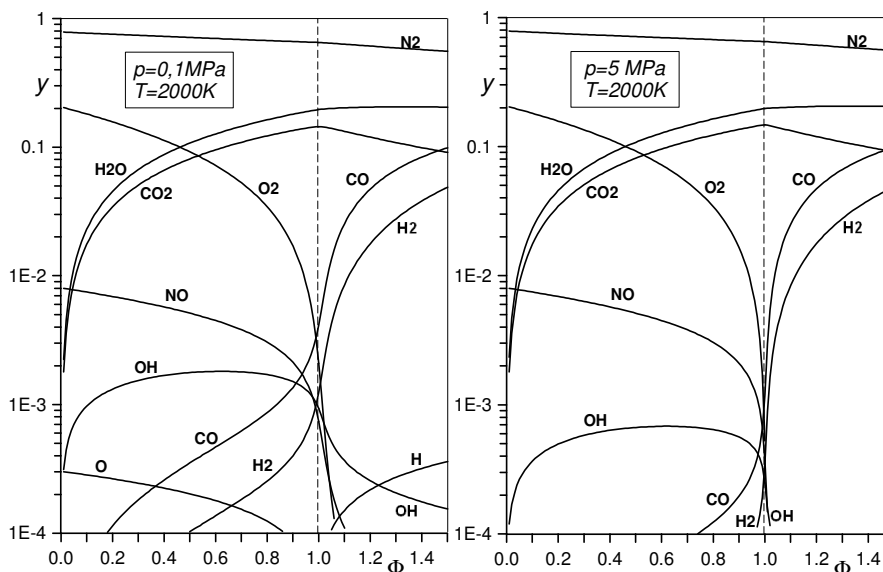
$$A_{42} = \frac{\partial f_4}{\partial y_2} = 0 \quad (122)$$

$$A_{43} = \frac{\partial f_4}{\partial y_3} = 2 + D_{103} \quad (123)$$

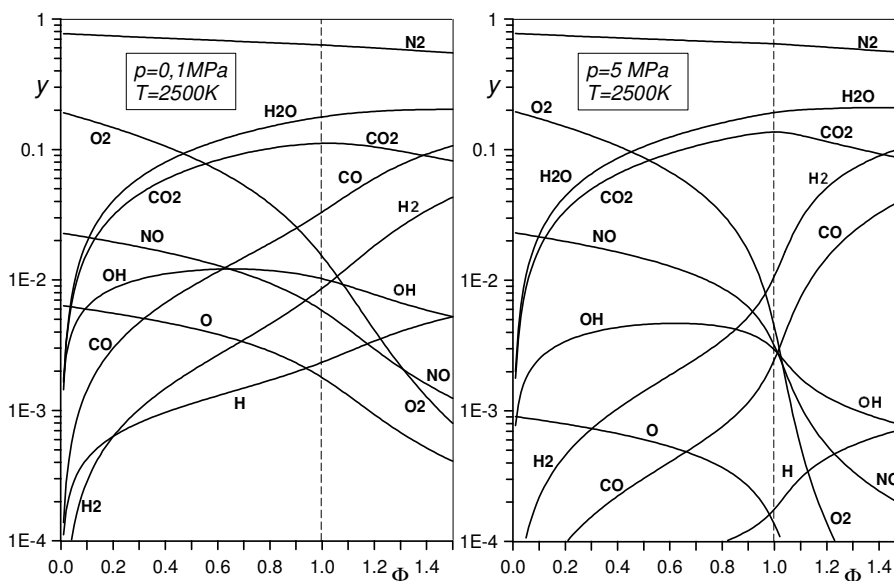
$$A_{44} = \frac{\partial f_4}{\partial y_5} = D_{105} - d_3 \quad (124)$$

6. Wyniki przykładowych obliczeń

Przykładowa realizacja numeryczna obliczeń została przeprowadzona dla gliceryny $C_3H_8O_3$ spalanej w suchym powietrzu ($X_z = 0$) dla współczynnika stechiometrii w zakresie od 0,01 do 1,5 oraz dwóch wybranych wartości ciśnienia i temperatury. Założono dokładność obliczenia udziałów molowych każdego ze składników spalin równą $\Delta y_i < 1E-15$. Wyniki obliczeń zostały przedstawione w formie załączonych wykresów (Rys.1, Rys.2). Obliczenia dla spalania z nadmiarem powietrza ($\Phi < 1$) były szybkozbieżne, gdyż przyjęte za kluczowe składniki występowały w spalinach



Rysunek 1. Udziały molowe składników spalin dla paliwa $C_3H_8O_3$ w zależności od współczynnika stechiometrii dla różnych ciśnień i temperatury 2000K.



Rysunek 2. Udziały molowe składników spalin dla paliwa $C_3H_8O_3$ w zależności od współczynnika stechiometrii dla różnych ciśnień i temperatury 2500K.

w największych stężeniach i punkt startowy obliczeń iteracyjnych znajdował się blisko rozwiązania. Pozostawienie tego samego zestawu składników kluczowych dla obliczeń spalania z niedomiarem powietrza powodowało konieczność przyjmowania startowej wartości dla stężenia tlenu, jako bardzo małej liczby (przyjęcie zera

powoduje przerwanie obliczeń) i znacznie zwiększało liczbę iteracji (do kilkuset). Niewłaściwe przyjęcie pierwszego przybliżenia wektora rozwiązania w metodzie Newtona może skutkować brakiem zbieżności. Przy wykonywaniu obliczeń równowagowego składu spalin dla spalania z niedomiarem powietrza ($\Phi > 1$), po przyjęciu innego zestawu składników kluczowych, zawsze uzyskano rozwiązanie przy niewielkiej liczbie iteracji (kilka lub kilkanaście iteracji zależnie od wartości współczynnika stechiometrii), co wydatnie skracało czas wykonywania obliczeń.

Przy obliczeniach składu spalin dla spalania stechiometrycznego $\Phi = 1$ początkowe przybliżenie wartości udziału molowego tlenu było przyjmowane w obliczeniach iteracyjnych jako bardzo mała liczba dodatnia np. $y_4 = 1,0E-40$. Niespełnienie tego warunku może wywołać brak zbieżności metody i prowadzić do przerwania obliczeń, w przypadku gdyby którykolwiek z udziałów molowych składników spalin przyjął podczas iteracji ujemną wartość. W wyniku obliczeń przy uwzględnieniu dysocjacji termicznej nawet przy najniższej możliwej do przyjęcia temperaturze spalin udział molowy tlenu nie był zerowy, lecz wyrażał się bardzo małą liczbą. W obliczeniach dla $\Phi = 1$ zawsze uzyskano rozwiązanie lecz wymagało to przeprowadzenia większej liczby iteracji (rzędu kilkunastu).

6. Uwagi końcowe

Przedstawiony model do obliczania równowagowego składu spalin może być stosowany w obliczeniach dla $\Phi < 3$ dla paliw zawierających węgiel, wodór, tlen i azot. Może być także wykorzystany do obliczenia składu równowagowego spalin pochodzących ze spalania paliw węglowodorowych (nie zawierających tlenu i azotu). Ograniczenie liczby składników spalin w stanie równowagowym do wybranych 10 może być przyjęte dla spalania paliw węglowodorowych przy $\Phi < 3$ [2]. Na podstawie analizy obliczeniowej Rashidi [7] wykazał, że dla spalania paliw węglowodorowych przy współczynniku stechiometrycznym $\Phi > 2$ stężenia CO_2 , H_2O , OH maleją bardzo i stają się pomijalnie małe. Gdy współczynnik stechiometryczny $\Phi > 3$ w produktach procesu równowagowego pojawiają się także składniki: wolny węgiel C, HCN, C_2H_2 i w mniejszych ilościach: CH_4 , CH_3 , CN, C_2N , C_2N_2 . Wymienionych tu składników przedstawiony model obliczeniowy nie uwzględnia i stąd wynika ograniczenie jego stosowania do wartości współczynnika stechiometrycznego ($\Phi < 3$).

Dysocjacja składników spalin zwiększa się ze wzrostem temperatury natomiast zmniejsza się gdy ciśnienie spalin jest mniejsze. Dla temperatur poniżej 1500K można zaniedbać zmiany składu mieszaniny zdysocjowanych gazów (stan zamrożony), a dla temperatury powyżej 4000K należy dodatkowo uwzględnić efekt jonizacji. Dysocjacja termiczna ma znaczenie w silnikach z zapłonem iskrowym dla występujących tam temperatur i ciśnień. Równowaga chemiczna może być osiągnięta w strefie reakcji występującej tuż za frontem płomienia. W silnikach o zapłonie samoczynnym, gdzie spalanie występuje w układzie heterogenicznym, będzie bardzo trudno oddzielić dysocjację od warunków spalania niecałkowitego i niezupełnego. Wyższe ciśnienia i niższe temperatury jakie występują w silnikach z zapłonem samoczynnym będą wpływać na zmniejszenie efektu dysocjacji spalin.

W silnikach spalinowych stosuje się układy częściowej recyrkulacji spalin polegające na zawracaniu części strumienia gazów spalinowych i mieszanie ich ze świeżą mieszanką paliwowo-powietrzną przed zapłonem. Ma to na celu obniżenie temperatury spalania i zmniejszenie emisji toksycznych składników spalin. W tym procesie na dolocie do komory spalania silnika pozostają niezmiennie proporcje pierwiastków chemicznych, gdyż nie zależą one od zastosowanego stopnia recyrkulacji spalin i są one takie same jak w spalinach. Obniżenie temperatury spalin w skutek zastosowania recyrkulacji wpływa zwłaszcza na zmniejszenie stężenia tlenków azotu.

Znajomość składu spalin oraz ich temperatury i ciśnienia umożliwia obliczenie funkcji kalorycznych: energii wewnętrznej, entalpii, entropii wykorzystywanych przy bilansowaniu energetycznym i modelowaniu przemian. Zmiana parametrów termicznych temperatury i ciśnienia podczas przemian zwłaszcza dla wysokich temperatur, jakie występują w przestrzeni roboczej silnika spalinowego, wywołuje także zmianę składu gazów spalinowych, co należy uwzględnić przy bilansowaniu masowym i energetycznym procesów spalania.

LITERATURA

1. ANNAMALAI K., PURI I.K.: Advanced Thermodynamics Engineering. CRC Press, 2002.
2. RYCHTER T., TEODORCZYK A.: Teoria silników tłokowych. WKŁ, Warszawa, 2006.
3. HEYWOOD J.B.: Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill Book Co., NY 1988.
4. OLIKARA C., BORMAN G.L.: A Computer program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products with Some Application to IC Engines, SAE Paper 750468, 1975.
5. JANAF Thermochemical Tables, National Bureau of Standards Publication NSRDS-NBS, IV ed., (1998).
6. RYCHTER T., TEODORCZYK A.: Obliczenia wybuchów gazowych w przestrzeniach zamkniętych i wentylowanych. PWN, Warszawa, 2002.
7. RASHIDI M.: Calculation of Equilibrium Composition in Combustion Products. Applied Thermal Engineering, Vol 18, No34, (1998), pp.103-109.