

燃烧产物热力性质的通用关系式

范作民 傅巽权

摘 要

本文给出了任意燃料-空气系统燃烧产物热力性质的通用关系式。利用这种关系式可以简化燃烧产物热力性质的计算和燃气热力性质表的编制。

符 号 表

a_i 第 <i>i</i> 种基准燃料的质量分数	$K)$
C 摩尔 θ 函数前面的系数 (见(18)式)	$\bar{\Delta}_\psi = \Delta_\psi/R$, 熵函数的元量纲 θ 函数
C_i 第 <i>i</i> 种基准燃料的分子数	δ 比 δ 函数, kJ/kg 或 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
C_p 定压摩尔热容, $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$	Θ 摩尔 θ 函数, kJ/kmol 或 $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$
c_p 定压比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	$\bar{\Theta}_\psi = \Theta_\psi/R$, 熵函数的无量纲 θ 函数
F 原始燃料的分子式	θ 比 θ 函数, kJ/kg 或 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
F_i 第 <i>i</i> 种基准燃料的分子式	$\phi = f/f_{st}$, 当量比
f 油气质量比, 简称油气比	$\psi = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$, 摩尔熵函数, $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$
H 摩尔焓, kJ/kmol	$\bar{\psi} = \psi/R$, 无量纲熵函数
h 比焓, kJ/kg	$\psi = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$, 比熵函数, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
M 摩尔质量, kg/kmol	
N 原始燃料中的化学元素数	
R 摩尔气体常数, $8.31430\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$	
T 热力学温度, K	下标
Y C_p 、 H 或 ψ 中的任何一个, kJ/kmol 或 $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$	a 空气
y c_p 、 h 或 ψ 中的任何一个, kJ/kg 或 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	f 燃料
希腊字母	g 燃气
Δ 摩尔 δ 函数, kJ/kmol 或 $\text{kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$	i 第 <i>i</i> 种基准燃料
	st 化学恰当值
	w 水蒸气
	ψ 熵函数

一、前 言

任意燃料-空气系统燃烧产物热力性质的计算是一项复杂的工作。为简化燃烧产物热力性质的计算,许多学者作了不少工作^[1~7],其中以文献[6]、[7]的方法最为简单。一般说

来, 现有的方法虽然在原理上能够适用于任意燃料-空气系统, 但所给出的计算公式仍然只能直接适用于一定成分的燃料。本文的目的是给出任意燃料-空气系统燃烧产物热力性质的通用关系式。这种通用关系式乃是文献〔6〕、〔7〕中相应关系式的推广, 不过, 本文给出的公式推导方法更加简单, 参数 a_i 的物理意义十分明确。

二、比燃气热力性质的通用关系式

设 F 为任意原始燃料的分子式, F_i ($i=1, 2, \dots, N$) 为任意选定的 N 种基准燃料的分子式, 式中 N 为原始燃料 F 中的化学元素数, 则有

$$F = (F_1)c_1(F_2)c_2 \cdots (F_N)c_N \quad (1)$$

式中 C_i ($i=1, 2, \dots, N$) 为第 i 种基准燃料的分子数, 其值由(1)式所要求的物质守恒条件来确定。

1 千克空气与 f 千克原始燃料 F 的完全燃烧方程为

$$1 \text{ 千克空气} + f \text{ 千克 } F \rightarrow \sum_{i=1}^N (\alpha_i \text{ 千克空气} + \alpha_i f_{st, i} \text{ 千克 } F_i)_{\phi=1} + (1 - \sum_{i=1}^N \alpha_i) \text{ 千克空气} \quad (2)$$

式中 下标 $\phi=1$ 表示当量比 $\phi=1$ 的燃气
而

$$\frac{\alpha_i f_{st, i}}{f} = \frac{C_i M_{f, i}}{M_f} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

(3) 式中右边项的物理意义是第 i 种基准燃料中的质量分数。令

$$a_i = \frac{C_i M_{f, i}}{M_f} \quad (4)$$

a_i 可称为第 i 种基准燃料的质量分数。

由(2)式得

$$y = \frac{1}{1+f} \left[(1 - \sum_{i=1}^N \alpha_i) y_a + \sum_{i=1}^N \alpha_i (1 + f_{st, i}) y_{st, i} \right] \quad (5)$$

及

$$1 - \sum_{i=1}^N \alpha_i = (1+f) - \sum_{i=1}^N \alpha_i (1 + f_{st, i}) \quad (6)$$

将(6)式代入(5)式得

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{1+f} \left[(1+f) y_a - \sum_{i=1}^N \alpha_i (1 + f_{st, i}) y_a + \sum_{i=1}^N \alpha_i (1 + f_{st, i}) y_{st, i} \right] \\ &= y_a + \frac{1}{1+f} \sum_{i=1}^N \alpha_i (1 + f_{st, i}) (y_{st, i} - y_a) \end{aligned} \quad (7)$$

由(2)、(3)两式得

$$\alpha_i = \frac{f a_i}{f_{st, i}} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (8)$$

将(8)式代入(7)式得

$$y = y_a + \frac{f}{1+f} \theta \quad (9)$$

式中

$$\theta = \sum_{i=1}^N a_i \theta_i \quad (10)$$

而

$$\theta_i = \frac{1 + f_{st,i}}{f_{st,i}} (y_{st,i} - y_a) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (11)$$

比较(9)和(11)两式可知, (9)式可作为 θ 的基本定义, 而(11)式则是(9)式的一个特例。

(9)和(10)两式就是任意燃料-空气系统燃烧产物比热力性质的通用关系式。可以看到, 根据(9)、(10)两式, 对于任意燃料, 若已知燃料成分及油气比, 其燃烧产物的热力性质 y 可以通过纯空气的相应热力性质 y_a 和任意选定的 N 种基准燃料在化学恰当比下的相应燃气热力性质 $y_{st,i}$ 来确定。由于通常均选用比较简单的燃料作为基准燃料, 因此 $y_{st,i}$ 值是很容易计算得到的, 而且在大多数情况下都可以从现成的热力性质表中直接查出。因此, 对于任意一种燃料, 在选定基准燃料之后便可以利用(9)、(10)两式算出其燃烧产物的热力性质而不必专门推导计算公式。这是通用关系式的第一个优点。

与下述两种计算燃气热力性质的典型常规方法相比, 利用通用关系式的另一个优点是可以简化计算和燃气热力性质表的编制。燃气热力性质计算的基本方法是直接根据化学反应方程式来进行计算。对于碳氢燃料(C_nH_m , n 和 m 为任意值), 当 $\phi < 1$ 时至少需要 CO_2 、 H_2O 、 O_2 和 N_2 等四种(如不考虑空气中的 Ar)燃气组分的热力性质, 而利用通用关系式(9)、(10)计算则只需要 y_a 、 θ_1 和 θ_2 三种热力性质(θ_1 和 θ_2 分别为第一和第二种基准燃料的 θ 函数)。需要指出的是, 对于碳氢氧燃料($C_nH_mO_l$, n 、 m 和 l 为任意值), 这两种方法所需的燃气组分热力性质的数目是一样的; 而对于碳氢氧氮燃料($C_nH_mO_lN_k$, n 、 m 、 l 和 k 为任意值), 通用关系式所需的燃气组分热力性质反而多一个。在这种情况下, 通用关系式的第二个优点将不复存在, 但是它的第一个优点仍然存在。这就是许多学者宁愿采用基于基准燃料的计算方法而不愿直接按化学反应方程式求解的原因。

燃气热力性质计算的第二种典型常规做法是直接利用所讨论的燃料的专用燃气热力性质表进行计算。这种方法有两个缺点: 首先, 很难找到许多特定燃料的燃气热力性质表; 其次, 这样的燃气热力性质表的自变量是温度和当量比两个变量, 因而燃气热力性质表的制作相当复杂, 而且使用时又很难避免繁复的插值计算。利用通用关系式(9)和(10)进行计算则完全不存在这样的问题。

由(4)式得

$$\sum_{i=1}^N a_i = 1 \quad (12)$$

由(12)式解出 a_1 代入(10)式得

$$\theta = \theta_1 + \sum_{i=2}^N a_i \delta_i \quad (13)$$

式中

$$\delta_i = \theta_i - \theta_1 \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (14)$$

为第 i 种基准燃料的 δ 函数[6~8]。

当利用燃气热力性质表计算时, δ 函数值可以直接由表中查出, 因此利用(13)式进行计算比利用(10)式简单一些, 这就是引用 δ 函数的优点。

三、摩尔燃气热力性质的通用关系式

由(2)式得

$$Y = \frac{M_g}{1+f} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{M_{st,i}} (1+f_{st,i}) Y_{st,i} + \frac{1 - \sum_{i=1}^N \alpha_i}{M_a} Y_a \right] \quad (15)$$

和

$$\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{M_{st,i}} (1+f_{st,i}) + \frac{1 - \sum_{i=1}^N \alpha_i}{M_a} = \frac{1+f}{M_g} \quad (16)$$

由以上两式消去 M_a 得

$$Y = \frac{M_g}{1+f} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{M_{st,i}} (1+f_{st,i}) Y_{st,i} + \frac{1+f}{M_g} Y_a - \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{M_{st,i}} (1+f_{st,i}) Y_a \right]$$

即

$$Y = Y_a + \frac{M_g}{1+f} \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{M_{st,i}} (1+f_{st,i}) (Y_{st,i} - Y_a) \quad (17)$$

将(8)式代入(17)式得

$$Y = Y_a + \frac{M_g f}{1+f} \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{M_{st,i}} \frac{1+f_{st,i}}{f_{st,i}} (Y_{st,i} - Y_a)$$

即

$$Y = Y_a + C\Theta \quad (18)$$

式中

$$C = \frac{M_g}{M_{st,i}} \frac{f}{1+f} \quad (19)$$

$$\Theta = \sum_{i=1}^N \alpha_i \Theta_i \quad (20)$$

而

$$\Theta_i = \frac{M_{st,i}}{M_{st,i}} \frac{1+f_{st,i}}{f_{st,i}} (Y_{st,i} - Y_a) \quad (21)$$

引入摩尔热力性质的 δ 函数:

$$\Delta_i = \Theta_i - \Theta_1 \quad (i=2,3,\dots,N) \quad (22)$$

则(20)式可写为

$$\Theta = \Theta_1 + \sum_{i=2}^N \alpha_i \Delta_i \quad (23)$$

(18) 和 (23) 两式就是任意燃料-空气系统燃烧产物摩尔热力性质的通用关系式。

四、基准燃料的选择和 α_i 值的计算

基准燃料的选择必须满足以下条件: 基准燃料的数目应当等于原始燃料所含化学元素的数目; 每种基准燃料至少必须分别包含原始燃料中的一种化学元素。

满足上述基本条件后, 在选择基准燃料时应当考虑以下两点:

1. 一般说来, 最好是分别以原始燃料中的各化学元素作为基准燃料。这有两个好处: 首先, 这样选定的基准燃料都是最简单的物质, 可简化计算; 其次, 有利于提高计算精度(各基准燃料的成分愈接近, 计算精度就愈低)。

2. 尽可能选择最常用的燃料作为基准燃料。这样在大多数情况下可以保证计算的简化。例如, 空气喷气发动机所用的大多数燃料很接近于 C_nH_{2n} , 这时可选取 C_nH_{2n} 作为第一种基准燃料。又如, 在某些情况下水蒸气的热力性质比含氧燃料的燃气热力性质更重要些, 这时可以取水蒸气而不取氧作为计入氧成分的基准“燃料”。

基准燃料选定以后, 就可以确定出 C_i 和 a_i 值。 C_i 值应当根据(1)式由物质守恒条件确定, 而 a_i 值应按(4)式确定。下面以燃料 $C_nH_mO_lN_kS_p$ 为例说明 C_i 和 a_i 的计算方法。

方案一: 基准燃料分别取为C、H、O、N和S。

(1)式可写为

$$C_nH_mO_lN_kS_p = (C)_n(H)_m(O)_l(N)_k(S)_p \quad (24)$$

即

$$C_1 = n, C_2 = m, C_3 = l, C_4 = k \text{ 和 } C_5 = p \quad (25)$$

由(4)式得

$$a_1 = \frac{nM_C}{M_f}, a_2 = \frac{mM_H}{M_f}, a_3 = \frac{lM_O}{M_f},$$

$$a_4 = \frac{kM_N}{M_f} \text{ 和 } a_5 = \frac{pM_S}{M_f} \quad (26)$$

方案二: 基准燃料分别取为 CH_2 、H、 H_2O 、N和S。

这时, (1)式可写为

$$C_nH_mO_lN_kS_p = (CH_2)_n(H)_{m-2n-2l}(H_2O)_l(N)_k(S)_p \quad (27)$$

由(4)式得

$$a_1 = \frac{n(M_C + 2M_H)}{M_f}, a_2 = \frac{(m - 2n - 2l)M_H}{M_f},$$

$$a_3 = \frac{lM_w}{M_f}, a_4 = \frac{kM_N}{M_f} \text{ 和 } a_5 = \frac{pM_S}{M_f} \quad (28)$$

五、通用燃气热力性质表

在利用比热力性质的通用关系式进行计算时, 需要知道 y_a 和 θ_i ($i=1, 2, \dots, N$) 或 y_a 、 θ_1 和 δ_i ($i=2, 3, \dots, N$) 等 $N+1$ 个热力性质。当基准燃料选定之后, 这 $N+1$ 个热力性质只是温度的函数, 因此可以很方便地作出它们随温度变化的数据表。利用这些表可以极简单地计算出包含所论 N 种化学元素的任意燃料在任意当量比 ($\phi \leq 1$) 下的燃气热力性质。因此, 这样的表可以称为通用燃气热力性质表。 $C_nH_mO_l$ -空气系统的通用燃气热力性质表(温度间隔为1K)已经制出^[8], 文献(7)中给出了该表的简表(温度间隔为10K)。在这两个表中, 分别取 CH_2 、 H_2 和 H_2O 作为第一、第二和第三种基准燃料。表中给出的是 y_a 、 θ (即 θ_1 , 下标“1”略去不写)、 δ (即 δ_2 , 下标“2”略去不写)和 y_w 。表中给出 y_w 值的作用有二: 其一是提供水蒸气的热力性质; 其二是用以计算第三种基准“燃料”的 δ 函数。因为对于“燃料”

H_2O , 有 $f_{st} \rightarrow \infty$ 和 $y_{st} = y_w$, 故由(11)式和(21)式分别可得

$$\theta_3 = y_w - y_a \quad (29)$$

和

$$\Theta_3 = \frac{M_{st,1}}{M_w} (Y_w - Y_a) \quad (30)$$

以及

$$\delta_3 = y_w - y_a - \theta_1 \quad (31)$$

和

$$\Delta_3 = \frac{M_{st,1}}{M_w} (Y_w - Y_a) - \Theta_1 \quad (32)$$

因此, 文献〔7〕、〔8〕给出的通用燃气热力性质表可用来计算 $C_nH_mO_L$ -湿空气系统的燃气热力性质。再加上文献〔8〕给出的 N_2 的热力性质表, 那末该表又可用于 $C_nH_mO_L$ - N_k -湿空气系统的计算。这时, 第四种基准燃料应当选为 N_2 , 它的 θ 函数和 δ 函数分别为

$$\theta_4 = y_{N_2} - y_a \quad (33)$$

和

$$\Theta_4 = \frac{M_{st,1}}{M_{N_2}} (Y_{N_2} - Y_a) \quad (34)$$

以及

$$\delta_4 = y_{N_2} - y_a - \theta_1 \quad (35)$$

和

$$\Delta_4 = \frac{M_{st,1}}{M_{N_2}} (Y_{N_2} - Y_a) - \Theta_1 \quad (36)$$

在文献〔7〕、〔8〕的通用燃气热力性质表中给出的主要是比燃气热力性质, 只有对熵函数同时给出了无量纲燃气热力性质 $\bar{\Psi}_a$ 、 $\bar{\Theta}_\psi$ 和 $\bar{\Delta}_\psi$, 它们的定义为

$$\bar{\Psi}_a = \frac{\Psi_a}{R} \quad (37)$$

$$\bar{\Theta}_\psi = \frac{\Theta_\psi}{R} \quad (38)$$

和

$$\bar{\Delta}_\psi = \frac{\Delta_\psi}{R} \quad (39)$$

在熵的方程的计算中, 使用无量纲燃气热力性质比较方便〔6~8〕。

六、通用关系式的应用

现举例说明通用关系式的应用。

例 求 CH_4 -空气系统燃烧产物在 $\phi = 0.5$ 和 $T = 1000K$ 时的比焓, 已知 $f_{st} = 0.0580184$ 。

解:

第一种计算方案: 利用本文提出的通用关系式计算。

选取 CH_2 和 H_2 分别作为第一和第二种基准燃料, 由(28)式得

$$a_2 = \frac{(m-2n)M_H}{M_f} = \frac{(4-2) \times 1.00799}{12.01115 + 4 \times 1.00797} = 0.125658$$

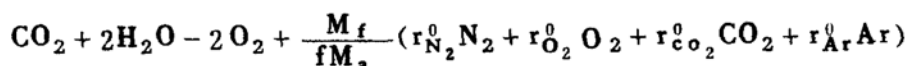
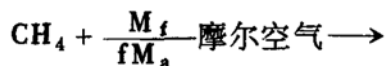
由文献〔7〕的附表中查得 $T = 1000K$ 下的有关热力性质为 $h_a = 747.83 \text{ kJ/kg}$, $\theta_1 = 1057.5$

kJ/kg, $\delta_2 = 5449.4$ kJ/kg, 故由(9)、(10)两式得

$$h = 747.83 + \frac{0.0580184 \times 0.5}{1 + 0.0580184 \times 0.5} (1057.5 + 0.125658 \times 5449.4) = 796.95 \text{ kJ/kg}$$

第二种计算方案: 直接由化学反应方程求解。

油气比为 f 的 CH_4 -空气系统的完全燃烧反应方程为



式中 $r_{\text{N}_2}^0$ 、 $r_{\text{O}_2}^0$ 、 $r_{\text{CO}_2}^0$ 和 r_{Ar}^0 分别为空气中 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 Ar 的容积分数, 按文献〔7〕、〔8〕的制表数据有

$$r_{\text{N}_2}^0 = 0.780881, r_{\text{O}_2}^0 = 0.209495,$$

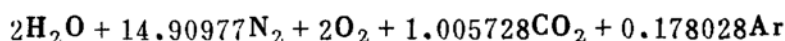
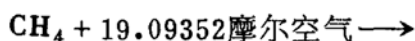
$$r_{\text{CO}_2}^0 = 0.0003, r_{\text{Ar}}^0 = 0.009324;$$

$$M_f = 12.01115 + 4 \times 1.00797 = 16.04303 \text{ kg/kmol 为 } \text{CH}_4 \text{ 的摩尔质量,}$$

$$M_a = 28.9644 \text{ kg/kmol 为 } \text{CH}_4 \text{ 为空气的摩尔质量,}$$

$$f = \phi f_{st} = 0.5 \times 0.0580184 = 0.0290092.$$

于是上述燃烧方程可写为



而燃气的比焓为

$$h = \frac{2H_{\text{H}_2\text{O}} + 14.90977H_{\text{N}_2} + 2H_{\text{O}_2} + 1.005728H_{\text{CO}_2} + 0.178028H_{\text{Ar}}}{M_f + 19.09352M_a}$$

由文献〔7〕、〔8〕所采用的原始数据表可得

$$H_{\text{H}_2\text{O}} = 25978.46 \text{ kJ/kmol}, H_{\text{N}_2} = 21459.74 \text{ kJ/kmol},$$

$$H_{\text{O}_2} = 22706.57 \text{ kJ/kmol}, H_{\text{CO}_2} = 33405.06 \text{ kJ/kmol},$$

$$H_{\text{Ar}} = 14588.50 \text{ kJ/kmol}.$$

于是

$$\begin{aligned} h &= \frac{2 \times 25978.46 + 14.90977 \times 21459.74 + 2 \times 22706.57}{16.04303 + 19.09352 \times 28.9644} \\ &\quad + \frac{1.005728 \times 33405.06 + 0.178028 \times 14588.50}{16.04303 + 19.09352 \times 28.9644} \\ &= 796.95 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

对比以上两种计算方案可以看到, 利用本文给出的通用关系式计算要简单得多。

七、结 论

1. 利用本文提供的方法可以直接写出任意燃料-空气系统燃烧产物热力性质的最终计算公式而无需对不同的燃料分别根据化学反应方程进行最终计算公式的推导;
2. 根据本文给出的通用关系式很容易编制出通用于各种燃料的通用燃气热力性质表;
3. 利用本文提出的通用关系式及相应的通用燃气热力性质表可以大大简化燃气热力性质的计算。

参 考 文 献

- (1) 吳仲华: 燃气的热力性质表。科学出版社, 1957年。
- (2) Fielding D. and Topps J.E.C.: Thermodynamic data for the calculation of gas turbine performance. ARC R & M, №3099, 1959.
- (3) Chappell M.S. and Cockshutt E.P.: Gas turbine cycle calculations. Thermodynamic data tables for air and combustion products National Aeronautical Establishment, Ottawa, Ontario, Jan. 1969 (AD-690716)
- (4) 王伯年: 烃与空气燃烧产物热力性质的分析, 机械工程学报, 第11卷, 第2期, 1963年。
- (5) 杨东华: 燃气热力性质的计算和分析。机械工程学报, 第16卷, 第4期, 1980年。
- (6) 范作民, 傅巽权: δ 函数与 C_nH_m -空气系统通用燃气热力性质表。航空学报, 第5卷, 第2期, 1984年。
- (7) 范作民, 傅巽权: δ 函数与 C_nH_m -空气系统通用燃气热力性质表。中国航空科技文献, HJB850242, 航空工业部, 1985年。
- (8) 范作民, 傅巽权: 喷气发动机热力过程的计算与燃气表。航天工业部三十一所科技报告, CF-080, 1983年8月。