S.n.

Termodynamika w.1

**Spalanie**

**Zakres:**

1. Podstawowe definicje
2. Spalanie całkowite i zupełne
3. Określanie ilościowe pierwiastków palnych w paliwie i utleniacza
4. Spalanie niezupełne

**Paliwa** związki chemiczne i ich mieszaniny, które w wyniku reakcji egzotermicznej jaką jest spalanie, wydzielają znaczne ilości ciepła. Paliwa naturalne używane do palenia, w postaci w której występują w naturze. Paliwa sztuczne to paliwa przerobione.

W energetyce konwencjonalnej znajdują zastosowanie w pierwszym rzędzie paliwa kopalne:

 - torf, drewno, słoma, brykiety, pelet.

- węgiel brunatny i kamienny

- ropa naftowa i gaz ziemny

Paliwa można podzielić ze względu na :

- stan skupienia

- pochodzenie

- zdolność do samoodnawiania

**Wskaźnik określający jakość paliwa stałego** to:

a/ wartość opałowa ( 20,1-26,4 MJ/kg )

b/ zawartość popiołu ( 0-20%)

c/ zawartość siarki (0,7-4,3%)

**Paliwa płynne to: oleje opałowe lekkie (EL), ciężkie (S) jako produkt destylacji ropy naftowej**

**Wskaźnik określający jakość paliwa płynnego** to:

a/ wartość opałowa

b/ gęstość ( im wyższa gęstość tym większa możliwość tworzenia osadów w instalacjach)

c/ lepkość ( wzrost lepkości powoduje pogorszenie się parametrów rozpylania paliw)

d/ temperatura zapłonu (im niższa temperatura tym większa ilość frakcji lekkich-lotnych). Zbyt niska temperatura zapłonu to potencjalna eksplozja urządzenia)

e/ temperatura płynięcia (im niższa temperatura płynięcia, tym wyższa odporność na niskie temperatury. Temperatura płynięcia ma duży wpływ na warunki magazynowania)

**Paliwa gazowe stosowane w technice grzewczej stanowią mieszaninę gazów palnych i niepalnych. Wyróżnia się 4 podstawowe grupy :**

**Grupa I (GS) gazy sztuczne powstające w procesie przetwarzania paliw ciekłych i stałych oraz mieszania ich z gazem ziemnym propanem-butanem**

**Grupa II (GZ) gazy ziemne i pochodzenia naturalnego. Głównym składnikiem jest metan.**

**Grupa III (LPG) gazy ciekłe propan, propan-butan. Są one cięższe od powietrza.**

**Grupa IV mieszaniny propano-butanu z powietrzem**

Jedną z najważniejszych cech paliw gazowych jest tzw. Dolna Granica Wybuchowości (DGW) i Górna Granica Wybuchowości (GGW).” **Granica wybuchowości** – wielkość stężenia par, [gazów](https://pl.wikipedia.org/wiki/Gaz) lub pyłów substancji, które w mieszaninie z [powietrzem](https://pl.wikipedia.org/wiki/Powietrze) mogą [wybuchać](https://pl.wikipedia.org/wiki/Wybuch) od bodźca termicznego.

Wyróżnia się:

* dolną granicę wybuchowości – czyli najniższe stężenie substancji palnej,
* górną granicę wybuchowości – najwyższe stężenie substancji palnej w mieszaninie z powietrzem, przy którym jeszcze może nastąpić zapalenie się tej substancji i jej wybuch pod wpływem bodźca termicznego.

Zakres stężeń, przy których może nastąpić wybuch może być bardzo wąski. Na przykład dla [benzyny](https://pl.wikipedia.org/wiki/Benzyna) mieści się on pomiędzy 1,3% a 7%, a dla [cykloheksanu](https://pl.wikipedia.org/wiki/Cykloheksan) 1,22–4,81%. Z kolei dla innych substancji zakres ten może być znacznie szerszy, jak to ma miejsce np. dla [acetylenu](https://pl.wikipedia.org/wiki/Etyn), gdzie jego zawartość w powietrzu grożąca wybuchem mieści się w granicach 2,5–80%”[4]

Przykładowo  **dla wodoru H2 -** DGW 4% ; GGW 74%.

**Spalanie** gwałtowne utlenianie części palnych.

Spalanie w zależności od miejsca w którym zachodzi dzielimy na :

a/ spalanie zewnętrzne ( paleniska kotłów – ciepło głównie dla celów grzewczych )

b/ spalanie wewnętrzne (wewnątrz cylindrów silników spalinowych – ciepło przemienia się częściowo w pracę mechaniczną).

Spalanie ze względu na to co występuje w produktach spalania:

a/ spalanie całkowite (brak palnych części stałych w produktach)

b/ spalanie niecałkowite (obecność palnych części stałych w produktach)

c/ spalanie zupełne (w produktach gazowych [spalinach] są tylko dwutlenki CO2, SO2 oraz para wodna)

d/ spalanie niezupełne (w produktach gazowych [spalinach] są obecne związki palne , np. CO, H2)

**Ciepło Spalania Ws**- ilość ciepła uzyskanego ze spalenia zupełnego i całkowitego , jednostkowej ilości paliwa, jeśli temperaturę produktów sprowadzi się do temperatury substratów, a para wodna ulegnie całkowitemu skropleniu.

**Wartość Opałowa Wd** – ilość ciepła jaka się wydzieli przy spaleniu całkowitym i zupełnym jednostki paliwa( 1um3, 1 kg) wyrażona w [] ; [ ], przy czym zawarta w produktach spalenia ( w spalinach) jest w postaci pary( nie wykrapla się). Wartość opałowa jest to ilość ciepła z jednostki paliwa, uzyskana w urządzeniu grzewczym, za wyjątkiem kotłów kondensacyjnych .

**Zatem wartość opałowa to ciepło spalania pomniejszone o ciepło parowania wody.**

Przykładowe doświadczalne wzory do określania wartości opałowej poniżej.

Gdzie: oznaczają odpowiednie udziały wagowe odpowiednio wody, wodoru, węgla, siarki, tlenu w składzie paliwa; r- ciepło parowania. M – masa kilomolowa związków , udział objętościowy poszczególnych składników w danym gazie palnym

**Spalanie całkowite i zupełne**

a/ Paliwo gazowe jest mieszaniną różnych gazów, traktowanych jak gazy doskonałe.

b/ W obliczeniach odnosimy się do tzw. gazu palnego suchego. Suma wszystkich składników gazu palnego suchego musi wynosić 1. Paliwa gazowe są osuszane!

c/ Woda w spalinach pojawia się w następstwie spalenia wodoru oraz doprowadzenia pewnej ilość pary wodnej wraz z powietrzem użytym w procesie spalania. Jej ilość w powietrzu wilgotnym określa się najczęściej podając wilgotność względną, stopień masowy zawilżenia X. W tym przypadku potrzebujemy molowego stopnia zawilżenia powietrza , którego związek ze stopniem zwilżenia masowego X jest następujący:

**;**

Gdzie: **,** ciśnienie nasycenia pary wodnej

b/W naszych dalszych rozważaniach stopień zawilżenia paliwa gazowego pominiemy. Natomiast powietrze użyte do spalania może być wilgotne. Jednostką paliwa gazowego jest kmol (um3) gazu palnego suchego, w skrócie 1 kmol g.p.s lub 1 um3 g.p.s.

Przypuśćmy, że w skład paliwa wchodzą gazy w następującej ilości:

W sumie daje to :

Zapisujemy to w następujący sposób:

Jeśli podzielimy to przez ilość całego gazu , to otrzymamy

Ponieważ: udziały objętościowe są równe udziałom molowym , więc skład gazu jest podawany w postaci udziałów kilomolowych ( molowych) co jest równoznaczne z udziałami objętościowymi i jest to równoznaczne z zapisami:

Lub:

Zatem przykładowo oznaczenie 20% oraz wiadomość, że ilość gazu palnego wynosi 40 kmol oznacza z jednej strony ilość pierwiastka węgla w paliwie = 0,2\*40kmol=8 kmol , a z drugiej strony , ponieważ 1 kmol dowolnego gazu zajmuje w warunkach normalnych ( ) objętość , zatem metan zajmuje w warunkach normalnych . Ta objętość jest łatwa do przeliczenia na inne warunki fizyczne w zakresie obowiązywania prawo Clapeyrona, traktowanego jako pierwszego przybliżenia dla gazów określanych jako doskonałe.

Zadanie a

Firma dostarcza gazu suchego palnego w składzie 40 % oraz 60% w ilości w ilości 200 l/s dla warunków normalnych, proszę określić średnicę kanału przez który płynie gaz, wiedząc że nadciśnienie statyczne gazu podane jest w postaci słupa hydrostatycznego wody i wynosi 10 cm i zmienia się , a temperatura gazu może wynosić maksymalnie 700. Ciśnienie otoczenia przyjąć na poziomie 100000Pa

Dane musimy **uporządkować:**

**strumień objętości w warunkach normalnych .**

Na marginesie

, razem to jedność, więc skład gazu podano prawidłowo

przy czym wg. warunków zadania, rurami płynie : metanu oraz =0,12 wodoru. W tym momencie łatwo jest przejść na strumienie kilomoli Pamiętamy , że czyli stąd 0,003571 kmol /s i analogicznie można określić strumień kilomolowy wodoru. Natomiast strumień paliwa to:0,008929 kmol /s.

Ciśnienie statyczne absolutne gazu wynosi np. 100981 Pa.

Przypadek który spowoduje wzrost objętości mającej wpływ na geometrię przewodów , będzie związany z niższym ciśnieniem statycznym w rurach , czyli z ciśnieniem wynosi 490,5 100490,5 Pa. Proponuję to ciśnienie przyjąć do dalszych obliczeń, chyba że uznacie że nie ma to większego wpływu na geometrę. Należy zachować zdrowy rozsądek, jeśli gabaryty rur są bardzo duże to faktycznie różnice te są nieistotne. Każdy powinien w tym momencie pomyśleć i wybrać przypadek najbardziej z jego punktu widzenia optymalny. Proponuję przykładowo przyjąć ciśnienie właśnie, żeby podkreślić możliwość dokonywania wyboru.

W dalszych obliczeniach

Strumień objętości w nowych warunkach jest prosty do określenia , przy wykorzystaniu prawa Clapeyrona , np. w ten sposób:

Czyli zachodzi relacja

Rzeczywiście strumień objętości jest trochę inny niż ten na początku. Gazy mocno reagują na zmianę temperatury i ciśnienia.

Prędkość graniczna dla gazów to **,** jeśli w warunkach zadania nie podano innej wartości, to przyjmujemy warunki graniczne, które są podane np. w PN.

Żeby wykorzystać prawo ciągłości strugi , powinniśmy znać strumień masy 0,06786 kg/s

Gdzie: to masa zastępcza dla mieszanin gazów doskonałych

Powinniśmy znać gęstość gazu w warunkach zadania

Czyli w naszych warunkach : 0,313339 kg/

Zatem: 0,008663m 2

Stad łatwo obliczyć Średnicę kanału: =0,011032 Zatem D jest pierwiastkiem z tej liczby i wynosi D=0,105033m dla bezpieczeństwa przyjmiemy wartość większą w typoszeregu rur gazowych. Bez uwzględniania innych wskaźników bezpieczeństwa może to być D=0,11 m.

Zatem jeszcze raz

**W przypadku tego paliw gazowych, symbol przedstawiający chemiczny zapis danego związku w odnoszący się do składu gazu palnego, oznacza udział objętościowy tego związku w gazie.**

Przykładowo w zadaniu o treści: roztwór metanu i acetylenu o składzie:

 rozumiemy zgodnie z umową , że

 oraz

**Pamiętajmy również, w przypadku mieszanin gazowych traktowanych jak gazy doskonałe udziały objętościowe równe są udziałom gazowym: [ 1]**

Skład paliwa gazowego może być:

Przy czym do obliczeń dla paliwa po osuszeniu i po odsiarczeniu:

**Balastem w tym paliwie gazowym jest woda ( stad konieczność osuszania), azot, dwutlenek węgla. Te substancje są niepalne. Tlen jest utleniaczem i jako taki bierze udział w reakcji spalania.**

**Ilość poszczególnych pierwiastków w paliwie gazowym**

Należy pamiętać , że pierwiastkami palnymi w paliwach tradycyjnych są: węgiel C, wodór H2 , siarka S. Siarka jest związkiem niekorzystnym , dlatego paliwo jest w miarę możliwości odsiarczane. Nie mniej jednak siarka jest dwuwartościowa i ewentualnie przy określaniu tego pierwiastka w paliwie, postępuje się z nią tak jak z innymi pierwiastkami palnymi. Przypadki zasiarczonego paliwa zostaną pominięte.

Naszym zadaniem na wstępie jest określenie ilości pierwiastków palnych oraz utleniacza. **Ilość tych pierwiastków wynika wprost ze wzorów chemicznych gazów.**

**Sposób określania ilościowego składników palnych w paliwie gazowym oraz utleniacza.**

Popatrzmy na wzór chemiczny :

Gdy zapiszemy to w kilomolach :

Posługujemy się symbolem wodoru „cząsteczkowego”, ze względu na to że jest to gaz pospolity. Do gazów pospolitych, występujących w naturalnym stanie w postaci cząsteczki, zaliczamy oprócz wodoru jeszcze azot i tlen.

Innym związkiem jest tlenek węgla CO, który możemy scharakteryzować za pomocą kilomoli ( bardziej praktyczne) pierwiastków połączonych ze sobą:

Pamiętajmy, że tlen ma budowę cząsteczkową!

Ogólnie dla dowolnych węglowodorów w postaci możemy zapisać następującą zależność:

Jak podałam na początku, zapis składników gazu palnego, w postaci wzorów chemicznych np. oznacza udziały objętościowe , które są równe ilościowo udziałom molowym. Udziały kilomolowe, objętościowe czy wagowe są podawane w % lub w postaci liczby i są po skróceniu bezwymiarowe. W tym jednak przypadku będzie my podawać jednostki bez skracania.

Zatem

Jeśli chcemy podać ilość składników palnych , utleniacza lub składników będących balansem, to musimy te składniki „znaleźć” w zapisie chemicznym składników palnych.

Zawartość pierwiastków w umownej jednostce paliwa (\*\*\*)

Proszę zwrócić uwagę, że jednostka jest równoważna jednostce: , tylko w przypadku węgla, sens jednostki w postaci jest problematyczny.

Zapis pierwiastków „po stronie paliwa” umownie znakujemy używając symbolu „’ ”

Zadanie a/

Gaz palny ma następujący skład:

,

,

,

,

,

 Suma wszystkich udziałów wynosi: 0,28+0,03+0,12+0,05+0,52=1

Powietrze jest powietrzem wilgotnym o parametrach p=0,1 MPa, T=298 K i ma wilgotność czyli musi mieć stopień zawilżenia zarówno masowy jak i kilomolowy! Ta para wodna jest również balastem w procesie spalania, który będzie miał wpływ na ilość spalin „mokrych’.

Proszę określić zawartość pierwiastków w jednostce (patrz: w kilomolu) paliwa gazowego.

Korzystamy ze wzorów (\*\*\*), rozumiejąc sposób ich wyprowadzenia:

**Minimalne zapotrzebowanie tlenu w procesie spalania**

Minimalna ilość tlenu potrzebna do spalenia jednostkowej ilości paliwa nazywana **teoretycznym zapotrzebowaniem tlenu** , wynika z wzorów stechiometrycznych procesu spalania od którego odejmujemy ilość utleniacza w paliwie. Jednostka jest „dopasowana” do jednostki spalanego paliwa. Dla gazów jest to ] . W przypadku paliw stałych jednostką jest ]

Napiszmy przykładowe równanie stechiometryczne spalania wodoru:

Co oznacza :

Ponieważ 1 kmol w warunkach normalnych zajmuje (prawo Avogadro) wiec możemy zapisać to w ten sposób:

Jeśli podzielimy powyższe przez to otrzymamy następującą zależność:

Wniosek jest następujący : mając równanie stechiometryczne ilościowo liczby w tym równaniu, możemy postrzegać je jako reagujące ze sobą ilości kilomoli lub umownych metrów sześciennych.

Przykładowe równania stechiometryczne spalania:

 (metan)

 (etan)

 (etylen)

 (etylen)

Ogólnie dla węglowodorów:

 (węglowodory nasycone)

Przyjrzyjmy się bliżej procesowi zupełnego spalania węgla i wodoru :

Czyli : stąd ilość potrzebna do spalenia określonej ilości paliwa, zawierającego spośród pierwiastków palnych tylko węgiel jest jak 1:1

Proces zupełnego spalania wodoru wygląda tak :

Zatem jest to relacja:

Teraz należy odjąć tę ilość utleniacza , która jest zawarta w paliwie:

Ponieważ udział objętościowy tlenu w powietrzu wynosi 0,21, teoretyczne zapotrzebowanie ( minimalne zapotrzebowanie) powietrza w procesie spalania wynosi

 Jednostką stosowana do podania ilości tego powietrza jest

Dla gazów palnych oznacza to =

Dla paliw ciekłych lub stałych

Ponieważ proces spalania zachodzi w konkretnym urządzeniu, sposób wymieszania jest uzależniony od konstrukcji urządzenia. Aby zaszło spalanie zupełne całkowite, często musi być pewna nadwyżka tlenu jako utleniacza. To pociąga za sobą większą ilość powietrza tzw. rzeczywistego które musi zostać użyte w procesie spalania. Wprowadza się pojęcie współczynnika nadmiaru powietrza… oczywiście im mniejszy współczynnik tym powinno być lepiej choćby ze względu na gabaryty, moc wentylatorów wtłaczających do urządzenia. Generalne dąży się do tego aby **.** Jest to związane z tym, że wprowadzenie z powietrzem azotu będącego balastem w wysokich temperaturach powoduje powstanie tlenków azotu, które w połączeniu z wodą tworzą kwaśne deszcze. **odpowiada ilości powietrza rzeczywistego co do wartości równą ilości powietrza minimalnego (teoretycznego), wynikającej wprost ze wzorów stechiometrycznych.**

Definicja współczynnika nadmiaru powietrza

Stąd ilość rzeczywistego powietrza użytego w procesie spalania jest wyższe niż wynika to ze wzorów stechiometrycznych i jego udziału objętościowego w powietrzu i wynosi:

 **.**

Jednostką jest

Dla gazów palnych oznacza to **=**

Dla paliw ciekłych lub stałych

**Przyjmujemy, że gdy współczynniki nadmiaru powietrza w danych urządzeniach, przyjmują wartości nie mniejsze (!) jak niżej przedstawione, to spalanie jest zupełne i całkowite:**

**Jeżeli spalanie jest na pewno niezupełne (niecałkowite)**

Zadanie

Korzystając z treści wcześniejszego zadania określić ilość tlenu teoretycznego (minimalnego) i powietrza teoretycznego (minimalnego) w procesie spalania zupełnego. Określić ilość powietrza rzeczywiście użytego w procesie spalania, jeśli współczynnik nadmiaru powietrza wynosi.

Korzystamy, policzonych wcześniej:

Proszę zwrócić uwagę, jaką istotną informację dostaliśmy na końcu. Na końcu otrzymaliśmy ilość kilomoli powietrza, które jest potrzebne do przeprowadzenia procesu spalania zupełnego.

Jeśli dysponowalibyśmy informacją typu: do urządzenia doprowadzony jest gaz palny w ilości…, to tę ilość możemy podawać w różnych jednostkach. Na przykład jeśli strumień kilomolowy wynosi , to umowny strumień objętościowy wynosi: . Chcąc przeliczyć strumień kilomolowy na strumień masy, powinniśmy skorzystać ze wzoru25,32 =1266.

Przy czym zastępcza stała gazowa przypadku naszego zadania to : 0,28\*(12+16)+0,03\*(12+4)+0,12\*(2)+0,05\*(12+16\*2)+0,52\*28=25,32 kg/kmol

Oczywiście najkorzystniejszą formą informacji jest strumień kilomolowy. Automatycznie uzyskujemy informację dotyczącą strumienia objętości powietrza, które będzie musiało zostać doprowadzone do urządzenia.

 , co daje \*22,4= 4592 Stąd łatwo obliczyć np. gabaryty rury doprowadzającej powietrze do urządzenia. Wystarczy założyć prędkość powietrza w rurach i wykorzystać prawo ciągłości strugi.

**Paliwa ciekłe i stałe**

„Obliczanie” paliwa stałych i ciekłych różni się nieznacznie od paliw gazowych. Przede wszystkim skład tych paliw podawany jest przy pomocy udziałów masowych (wagowych)

Paliwa stałe i ciekłe zawierają: węgiel **c** , wodór **h**, siarkę **s** ( na tym etapie bez możliwości odsiarczenia) , które są składnikami palnymi. Ponadto ma tlen **o**, będący utleniaczem oraz azot **n**, wodę **w**, i popiół **p** będącymi składnikami balastu. Oznaczenia w postaci c,h,s i tk dalej oznaczają udziały wagowe , czyli przykładowo: c=0,12 oznacza .

Prawdą jest , że suma udziałów wagowych wszystkich składników paliwa:

**Sposób określania ilościowego składników palnych w paliwie stałym i ciekłym.**

W przypadku tych paliw , w popielniku może wystąpić niedopalony węgiel , lub sadza. Dlatego wprowadza się pojęcie **stopnia niecałkowitego spalenia :**

Który stosunkiem ilości węgla w produktach (**‘’**)do ilości węgla w substratach (‘).

Minimalne zapotrzebowanie tlenu i powietrza , rzeczywiste zapotrzebowanie powietrza liczymy identycznie jak w przypadku gazów palnych

Zadanie b

Paliwo stałe o udziałach wagowych poszczególnych składników :

c=66%=0,66

h=0,05

o=0,12

n=0,02

w=0,10

p=0,05

(suma 0,66+0,05+0,12+0,02+0,10+0,05=1 , zatem paliwo jest „określone” prawidłowo)

spala się w powietrzu atmosferycznym suchym ( nie ma wilgotności względnej , czyli nie ma pary wodnej w powietrzu).

Oblicz zapotrzebowanie rzeczywiste powietrza w przypadku spalenia całkowitego i zupełnego, jeśli współczynnik nadmiaru powietrza w urządzeniu wynosi , jeśli strumień masy paliwa wynosi 20 ton/s.

Aby określić ilość powietrza, musimy określić ilość kilomoli poszczególnych pierwiastków przypadających na jednostkową ilość paliwa. Wiec jednostką jest .

0,000714

0,005556

 0,06375

0,303571

2\*0,303571 = 0,607

0,607142\*20\*1000 =12142,84. Z kilomoli można łatwo przejść na umowne metry sześcienne na sekundę .

Dzięki tej informacji możemy określać gabaryty rur dostarczających powietrze do spalania, tak jak w zadaniu a/

Jeśli oszacujemy z grubsza gabaryty instalacji dostarczającej powietrze ewentualnie paliwo , czyli po stronie substratów , to musimy określić gabaryty instalacji odprowadzającej spaliny – po stronie produktów . Istotne są jeszcze ilości poszczególnych frakcji gazowych, ewentualnie niespalonego węgla w popielniku, bo to daje obraz poprawności przeprowadzonego procesu. Składniki palne w popielniku lub w gazowych produktach spalania (spalinach), to ewidentna strata, nie mówiąc już o możliwości wystąpienia czadu, który łącząc się z hemoglobiną we krwi powoduje ciężkie zatrucia ludzkiego ciała.

Dlatego tak ważne jest umiejętne określenie składu i ilości spalin. Rozróżniamy spaliny suche ( bez pary wodnej) oraz spaliny mokre. Para wodna w spalinach jest niekorzystna z punktu widzenia oddziaływania na środowisko. Daje możliwość powstawania kwasów po połączeniu się z tzw. bezwodnikami kwasowymi obecnymi w spalinach.

„Bezwodniki kwasów „ grupa [związków chemicznych](https://pl.wikipedia.org/wiki/Zwi%C4%85zek_chemiczny), które w wyniku praktycznej lub teoretycznej reakcji z [wodą](https://pl.wikipedia.org/wiki/Woda) tworzą [kwasy](https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwasy) zarówno [organiczne](https://pl.wikipedia.org/wiki/Zwi%C4%85zki_organiczne) jak i [nieorganiczne](https://pl.wikipedia.org/wiki/Zwi%C4%85zki_nieorganiczne). Formalnie bezwodnikiem kwasowym jest [cząsteczka](https://pl.wikipedia.org/wiki/Cz%C4%85steczka) powstająca po usunięciu dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu z cząsteczki kwasu.. są to np. [tlenki kwasowe](https://pl.wikipedia.org/wiki/Tlenki_kwasowe) w chemii nieorganicznej, które podczas [reakcji](https://pl.wikipedia.org/wiki/Reakcja_chemiczna) z [wodą](https://pl.wikipedia.org/wiki/Woda) tworzą określone [kwasy](https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwasy).

Przykłady bezwodników:

- [kwasu siarkowego](https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwas_siarkowy) jest [tlenek siarki(VI)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Tritlenek_siarki):

SO3 + H2O → H2SO4

- [kwasu węglowego](https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwas_w%C4%99glowy) jest [dwutlenek węgla](https://pl.wikipedia.org/wiki/Dwutlenek_w%C4%99gla):

CO2 + H2O → H2CO3…” [2]

 Umowa!

Wszystko co dotyczy produktów oznaczamy „ ‘’ ”, wszystko co dotyczy substratów „ ‘ ”.

Ilość produktów określamy w jednostkach . Zatem dla gazów palnych oznacza to domyślnie , natomiast dla paliw stałych i ciekłych: . W spalinach dla przypadku spalania całkowitego i zupełnego mogą znajdować się: dwutlenki węgla i siarki pochodzące z procesu spalania, woda pochodząca ze spalenia wodoru ewentualnie z wilgotnego powietrza lub paliwa, nadwyżka tlenu niezużytego w procesie spalania, azot, który jako balast jest po stronie substratów i produktów w takiej samej ilości.

Przy określaniu ilości dwutlenków węgla, siarki i wody z reakcji spalania wodoru, pomocne są równania stechiometryczne spalania:

 1 kmol C 1 kmol

 1 kmol S 1 kmol

 1 kmol S 1 kmol

Zatem najważniejsza informacja jest taka, że 1 kmol węgla, siarki lub wodoru w paliwie „przekłada się” na 1 kmol ,,.

Przy czym , molowy stopień zawilżenia powietrza wilgotnego jest związany z masowym stopniem zawilżenia jak niżej:

Masowy stopień zawilżenia , można w łatwy sposób określić za pomocą wykresu i X dla powietrza wilgotnego, lub ze związku analitycznego **,**

Gdzie: to odpowiednio ciśnienie nasycenia pary w danych warunkach oraz ciśnienie całkowite powietrza wilgotnego.

Całkowita ilość spalin suchych jest sumą wszystkich składników spalin za wyjątkiem pary wodnej:

Ilość spalin wilgotnych jest powiększona o wodę zawartą w spalinach :

**Udziały objętościowe poszczególnych produktów spalania w spalinach suchych**

**Udziały objętościowe poszczególnych produktów spalania w spalinach wilgotnych ( mają dodatkowo parę wodną)**

Spróbujmy policzyć ilość spalin suchych i wilgotnych dla przypadku spalania zupełnego dla paliw gazowych z zadania a/ oraz spalania zupełnego i całkowitego dla paliw stałych z zadania b/

Zadanie a/ dotyczyło paliw gazowych , otrzymaliśmy następujące ilości charakteryzujące poszczególne pierwiastki w paliwie i ilość powietrza rzeczywistego:

Pamiętamy , że powietrze pobrane do spalania jest wilgotne o parametrach p=0,1 MPa, T=298 K i ma Masowy stopień zawilżenia możemy odczytać wprost z wykresu dla podanych parametrów . X=22. Molowy stopień zawilżenia powietrza wynosi ,

Mając te dane z łatwością wyznaczymy ilość spalin :

0,3235

4,0295

4,353

Wizualnie porównując ilość spalin suchych jest mniejsza niż spalin wilgotnych.

Wiedząc z warunków zadania , że strumień paliwa wynosi , strumień spalin suchych wynosi : \*=

=217,65

lub

217,65.

Dopiero ta informacja upoważnia nas do zgrubnego zaproponowania średnicy przewodów kominowych.

Zadanie b/

Otrzymaliśmy następujące ilości pierwiastków i powietrza rzeczywistego. Było ono suche , wiec woda w spalinach pochodzi wyłącznie ze spalania wodoru i wilgotnego paliwa.

0,000714

0,005556

0,303571

0,030556

0,06372

0,480244

0,598964

0,62952

11979,28

Lub

12590,4

I dopiero ta informacja dostarcza nam informacji o szacunkowych gabarytach przewodów kominowych.

Mając skład spalin suchych i wilgotnych, bez problemu można określić udziały objętościowe poszczególnych składników spalin. Na przykład i tak dalej **.** Suma wszystkich udziałów objętościowych poszczególnych składników w spalinach wynosi 1.

To samo jest prawdą dla spalin wilgotnych przykładowo: **…** i suma wszystkich udziałów objętościowych poszczególnych składników gazów wilgotnych wynosi 1.

**Spalanie niezupełne i niecałkowite**

***Spalanie niezupełne i niecałkowite oznacza obecność składników palnych w gazach spalinowych (niezupełne) i obecność niedopalonych części stałych-ciekłych paliwa (niecałkowite).***

Spalanie niecałkowite i niezupełne jest zjawiskiem zupełnie naturalnym i niestety często występującym w przyrodzie i w piecach „domowych” również. Jest to raczej zjawisko niekorzystne, raczej bo w procesie otrzymywania smoły, węgla drzewnego wykorzystuje się właśnie spalanie niecałkowite a cała chemia organiczna opiera się na związkach z których spora część to związki które otrzymuje się w procesie niezupełnego spalania. Popatrzmy na równanie poniżej:

W wyniku niezupełnego spalania, otrzymaliśmy acetylen, który stosuje się np.

* „w palnikach acetylenowo-tlenowych do [spawania](https://pl.wikipedia.org/wiki/Po%C5%82%C4%85czenie_spawane) i cięcia metali (acetylen w dużej ilości tlenu spala się w temperaturze 3100 °C)
* w [lampie acetylenowej](https://pl.wikipedia.org/wiki/Karbid%C3%B3wka) do oświetlania
* w przemyśle chemicznym, między innymi, do produkcji tworzyw sztucznych
* acetylen o wysokiej czystości stosowany może być do [narkozy](https://pl.wikipedia.org/wiki/Znieczulenie_og%C3%B3lne), jako tzw. narcylen[”](https://pl.wikipedia.org/wiki/Etyn#cite_note-Rimarski-8)„[3]

Jego sposoby wytwarzania na masowa skalę , mogą być inne , lepsze, wydajniejsze. Nie mniej jednak taka metoda istnieje także.

Inna rzecz, czy w procesie spalania którego celem jest pozyskanie jak największej ilości energii, jest to zjawisko korzystne. Moim zdaniem – nie.

Spalanie niezupełne i niecałkowite jest trudniejsze pod względem matematycznego opisu. Rozwiązywanie zadań ze spalanie niezupełnego i niecałkowitego polega na sporządzeniu równań bilansowych poszczególnych pierwiastków występujących po stronie substratów ( przed procesem utlenienia) i po stronie produktów oraz utleniacza . Słowo bilans sugeruje, ze ilość tych pierwiastków po lewej i prawej stronie znaku równości równania stechiometrycznego spalania, musi być taka sama. Równania te tworzą układ równań, który należy rozwiązać.

**Bilans Pierwiastków do rozwiązywania zagadnień niecałkowitego i niezupełnego spalania**

1. **Bilans węgla**

 Pamiętamy, że **, to stopień niecałkowitego spalania,** „ ” oznacza „ produkt - po stronie produktów”, „ ” oznacza „ substrat - po stronie substratów”.

1. **Bilans azotu**
2. **Bilans wodoru i wody**
3. **Bilans wolnego tlenu**
4. **Bilans spalin**

Zadanie 3

Ułożyć równani bilansowe dla następujących warunków:

Paliwo ciekłe zawiera w swoim składzie węgiel, wodór i tlen. Paliwo to spalono z niedomiarem powietrza. Analiza spalin wilgotnych wykazała następujący ich skład:

Musimy zestawić pierwiastki występujące w substratach , utleniaczu z pierwiastkami występującymi w produktach. Produktami są spaliny wilgotne.

Po stronie substratów mamy:

Ponadto : c+h+o=1

Zestawienie bilansowe pierwiastków w substratach i produktach

Mamy 5 niewiadomych i 5 równań , czyli istnieje jednoznaczne rozwiązanie. Po rozwiązaniu takiego równania (najlepiej w jakimś programie komputerowym np. Mathcad) otrzymamy nie tylko skład takiego paliwa, ale również ilość utleniacza oraz ilość spalin wilgotnych, ilość wody którą można skroplić odzyskując dodatkową ilość energii (piece kondensacyjne).

Zadanie 4

Roztwór metanu i acetylenu o składzie oraz spalono z niedomiarem. Spaliny suche zawierają dwutlenek węgla, tlenek węgla i azot, przy czym . Należy określić aktualny współczynnik nadmiaru powietrza oraz skład spalin.

Podaj układ równań, który w sposób jednoznaczny pozwoli wyliczyć te wartości.

Tutaj także musimy zbilansować pierwiastki biorące w procesie spalania po stronie substratów i po stronie produktów.

Bilans węgla

Bilans wodoru

 brak rozwiązania

Bilans wolnego tlenu

Bilans azotu

Układ równań

Układ równań daje jednoznaczne rozwiązanie.

Mając określone liczbowo**:**  obliczamy dalej

Pierwsza trójka liczb spełniająca układ równań powyżej jest następująca:

Oraz

Oraz

W ten sposób otrzymujemy skład spalin scharakteryzowanych jako: **,**

Należy jeszcze określić współczynnik nadmiaru powietrza :

Ponieważ traktujemy jako wielkość znaną (po rozwiązaniu układu równań), więc musimy jeszcze określić a tym samym :

Oraz

Dopiero teraz widać, że drugi przypadek jest niemożliwy do zrealizowania. Żeby zaszło niezupełne spalanie, współczynnik nadmiaru powietrza **musi być mniejszy od jedności. Rozwiązanie zadania to:**

Oraz

Jak widać zadania nie należą do tak zwanych „łatwych’ . Ci z Państwa, którzy zetkną się z potrzebą wyliczania tego typu wielkości, powinni skorzystać z możliwości tworzenia szablonów, jakie daje np. Mathcad , ewentualnie dobrze opracowany Excel.

 **Zjawisko kontrakcji w paliwach**

Zjawisko kontrakcji polega na tym , że ilość kilomoli , a co za tym idzie objętość substratów jest inna niż produktów spalania**.**

Wyróżniamy kontrakcję chemiczna, związaną z zachodzącymi reakcjami chemicznymi i fizyczna obserwowaną w trakcie wykroplenia wody ze spalin. Kontrakcja całkowita jest sumą tych dwóch, scharakteryzowanych powyżej.

Przykłady kontrakcji chemicznej dla paliw gazowych lub jej braku

 umownie „+” oznacza więcej kilomoli po stronie substratów

 + 0,5 kmol

 1 kmol +0,5 kmol=1 kmol

 +0,5 kmol

 +0 kmol

 -0,5 kmol

Kontrakcja chemiczna:

Natomiast kontrakcja fizyczna

**Propozycja tematu inżynierskiego**

Zaprojektuj instalację pieca, w którym spalane jest paliwo gazowe zawierające co najmniej 4 węglowodory maksymalnie do 2 cząsteczek węgla w łańcuchu. Określ średnice po stronie paliwa, powietrza oraz spalin, jak również określ maksymalną kontrakcje chemiczną i fizyczną. Wykonaj zadanie dla różnych mieszanin tych węglowodorów. W każdym przypadku uwzględnij regulacje współczynnika nadmiaru powietrza od 0,8 do 2.

Zilustruj obliczenia na stosownych wykresach.

**Literatura**

[1] <http://fluid.itcmp.pwr.wroc.pl/~epol/?a=Termodynamika&&b=wy>; W2.docx

[2] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Bezwodniki_kwasowe>

[3] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Etyn>

[4] https://pl.wikipedia.org/wiki/Granica\_wybuchowo%C5%9Bci