

Εισαγωγή στις Θερμικές Επιστήμες

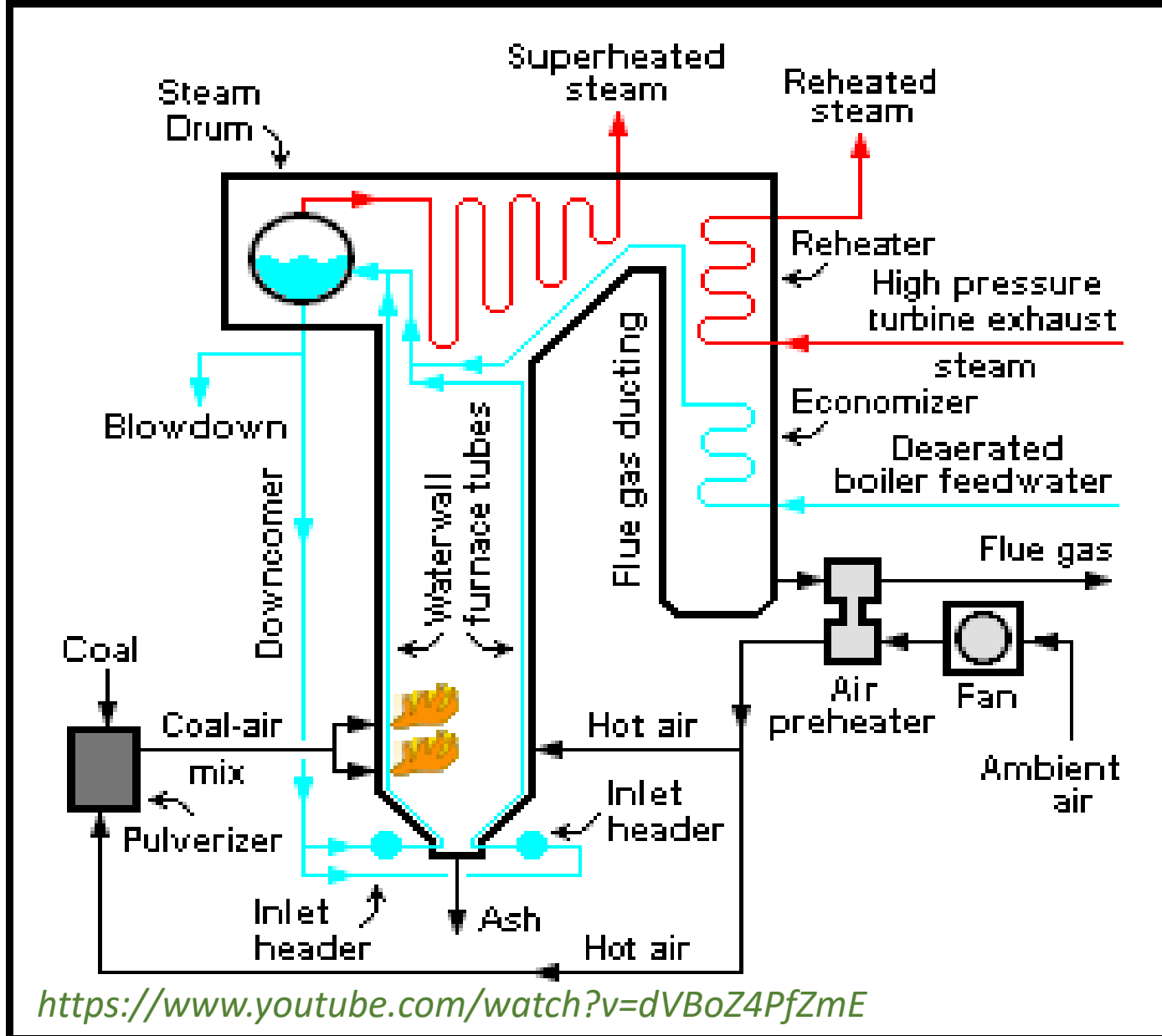
Διδάσκων: Β. Μποντόζογλου

- Y. A. Cengel & R. H. Turner, Fundamentals of Thermal Fluid Sciences, McGraw-Hill 2nd edition, 2005
- J. M. Smith, J. C. VanNess, M. M. Abbot, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill 7th edition, 2005

- F. M. White, Fluid Mechanics, McGraw-Hill, 7th edition, 2011
- F. M. White, Viscous Fluid Flow, McGraw-Hill, 3rd edition, 2006
- D. J. Tritton, Physical Fluid Dynamics, Oxford Press, 2nd edition, 1988
- P. A. Durbin, G. Medic, Fluid Dynamics with a Computational Perspective, Cambridge, 2007

- J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, A Heat Transfer Textbook, Published by the authors, 2000
- R. B. Bird, W. E. Stewart & E. N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley & Sons Inc, 2nd edition, 2002
- F. M. White, Heat and Mass Transfer, Pearson, 1988.

Παραδείγματα από έναν ατμοπαραγωγό



ΚΥΚΛΩΜΑ ΑΕΡΑ/ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

- Διαθέσιμη θερμότητα καύσης (Θ)
- Θερμοκρασία φλόγας- Ακτινοβολία (ΜΘ)
- Προθερμαντήρας, Υπερθερμαντήρες (ΜΡ, ΜΘ)
- Μηχανική καταπόνηση αυλών (ΜΡ)
- Σωματίδια, διαχυτότητα, επικαθήσεις (ΜΡ, ΜΜ)
- Συμπύκνωση υδρατμών, διάβρωση (Θ , ΜΘ)

ΚΥΚΛΩΜΑ ΝΕΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ

- Πίεση λειτουργίας ατμοπαραγωγού (Θ)
- Κυκλοφορία εργαζόμενου μέσου (ΜΡ)
- Βρασμός ροής-Προστασία αυλών από φλόγα (ΜΘ)
- Προθερμαντήρας, Υπερθερμαντήρες (ΜΡ, ΜΘ)
- Τύμπανο-Διαχωριστές (ΜΡ)
- Επεξεργασία νερού-διάβρωση-επικαθήσεις (ΜΜ)

Ανασκόπηση Θερμοδυναμικής

ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Μία φάση σε ισορροπία: Μηχανική, θερμική και χημική ισορροπία (ομοιόμορφη πίεση, θερμοκρασία και σύσταση)

Κλειστό σύστημα: Αλληλεπίδραση με εναλλαγή θερμότητας, Q , και έργου, W

Ανοικτό σύστημα: Εισροή/εκροή ενέργειας με τα ρεύματα εισόδου/εξόδου

Ενέργεια συστήματος: κινητική, E_{kin} , δυναμική, E_{dyn} , εσωτερική, U^t , (+ επιφανειακή, ηλεκτρομαγνητική...)

Περιγραφή συστήματος με εκτατικές και εντατικές μεταβλητές: P, T , $V^t = nV$, $U^t = nU$

1^ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ ΓΙΑ ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

$$\Delta(U^t + E_{kin} + E_{dyn}) = Q - W$$

και για αμελητέες μεταβολές μηχανικής ενέργειας $\Delta U^t = Q - W$ $dU^t = \delta Q - \delta W$

ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ

Για κλειστό σύστημα: $U^t = f(P, T)$ Παρομοίως, $H^t = U^t + PV^t = g(P, T)$ $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$ $\int_1^2 \delta Q = Q$

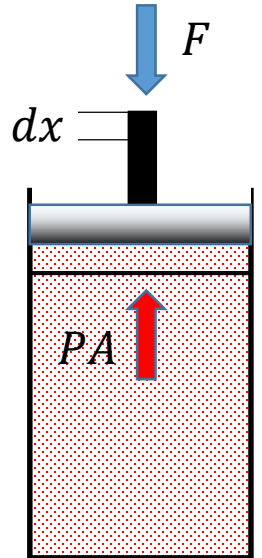
Πόσο έργο παράγεται αν τα βαρίδια μετακινηθούν μονομιάς, και πόσο αν είναι πολύ μικρά και μετακινούνται σταδιακά;

ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟΤΗΤΑΣ

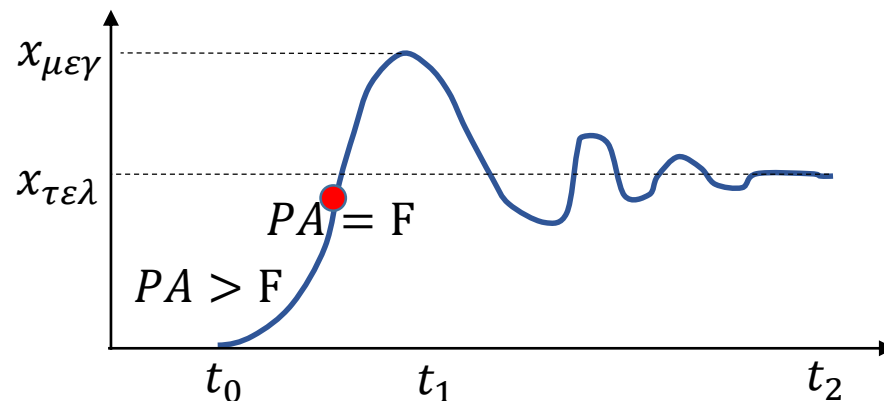
- Έλλειψη τριβών
- Εσωτερική ισορροπία στον κύλινδρο (ομοιόμορφη P)
- Διαφορική απόκλιση από την ισορροπία

$$F \approx PA = (m_{\beta\alpha\rho} + m_{\epsilon\mu\beta})g$$

$$\delta W = F dx = P A dx = P dV \Rightarrow W_{rev} = \int_1^2 P dV$$



Απότομη απομάκρυνση βαριδίων

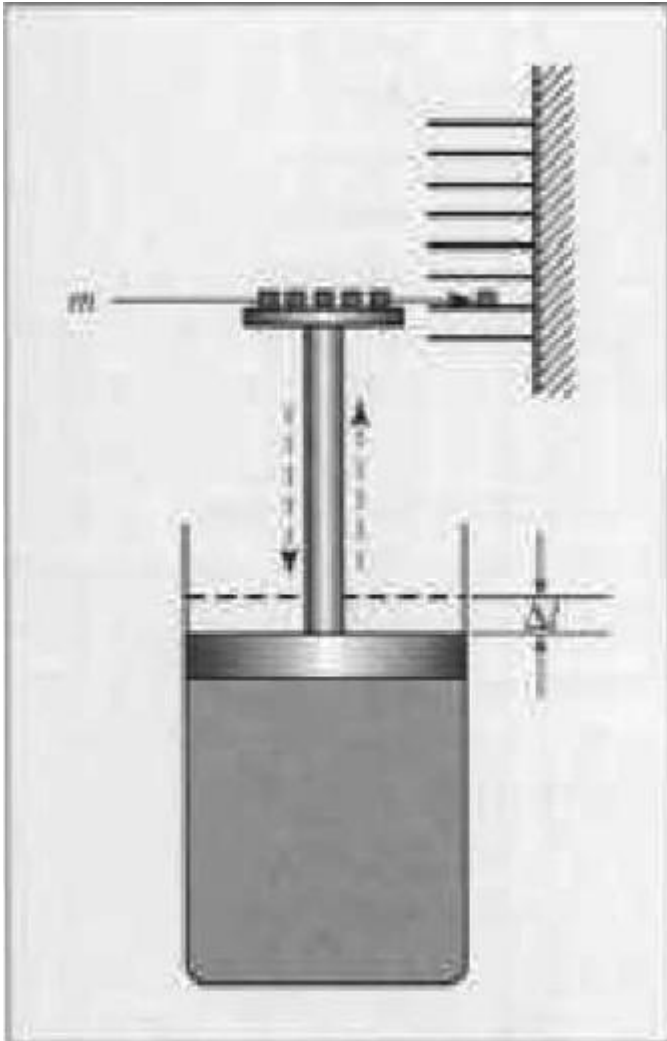


$$dU_{\text{σουστ}} = \cancel{\delta Q} - \delta W = -PdV ?$$

Στη θέση μέγιστης ανύψωσης,
 $U_{\text{σουστ}}(1) - U_{\text{σουστ}}(0) \approx m_{\epsilon\mu\beta} g x_{\text{μεγ}}$

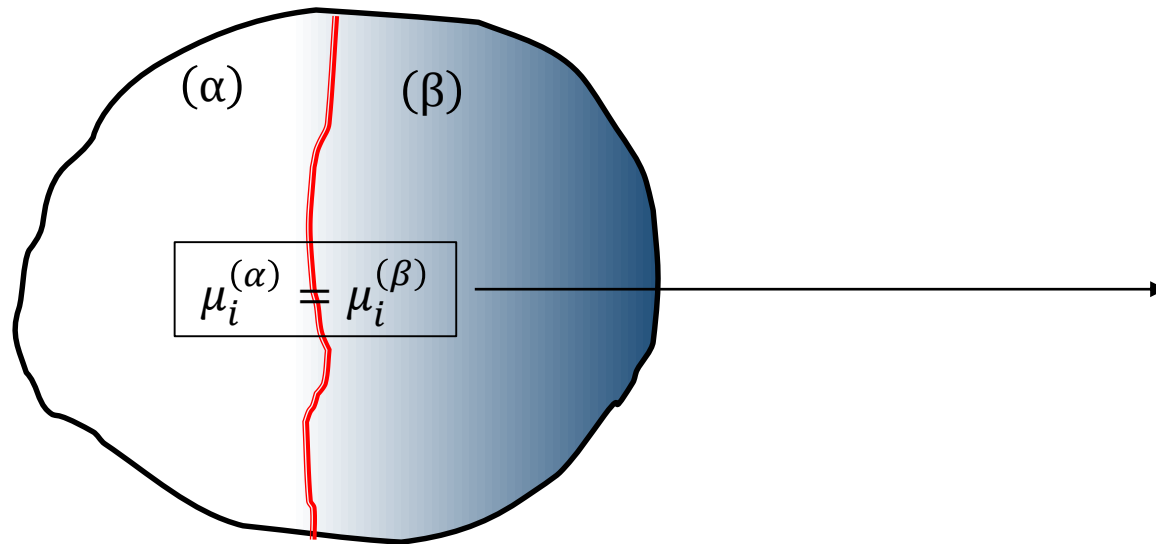
Τελικά,

$$\Delta U_{\text{σουστ}} + \Delta U_{\text{περ}} = -m_{\epsilon\mu\beta} g x_{\text{τελ}}$$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΕΣ ΤΗΣ ΜΙΑΣ ΦΑΣΕΙΣ

- Για κάθε φάση: Ομοιόμορφη πίεση, P , θερμοκρασία, T και σύσταση (πχ γραμμομοριακό κλάσμα $N-1$ συστατικών, **εντατικές μεταβλητές**)
- Πίεση και θερμοκρασία κοινές σε όλες τις φάσεις
- Κάθε συστατικό έχει το ίδιο χημικό δυναμικό σε όλες τις φάσεις



$$\mu_i^{(\alpha)} = f(P, T, y_1^{(\alpha)}, y_2^{(\alpha)}, \dots)$$

$$\mu_i^{(\beta)} = f(P, T, x_1^{(\beta)}, x_2^{(\beta)}, \dots)$$

ΚΑΝΟΝΑΣ ΦΑΣΕΩΝ GIBBS

$$F = 2 - \Phi + N$$

F : πλήθος ελεύθερων εντατικών μεταβλητών

Φ : πλήθος φάσεων

N : πλήθος χημικών συστατικών

Ιδανικό μίγμα πτητικών υγρών – Νόμος RAOULT

$$y_i P = x_i P_i^{sat}(T)$$

Μίγμα πτητικών υγρών και μόνιμων αερίων – Νόμος HENRY

$$y_i P = H_i(T) x_i$$

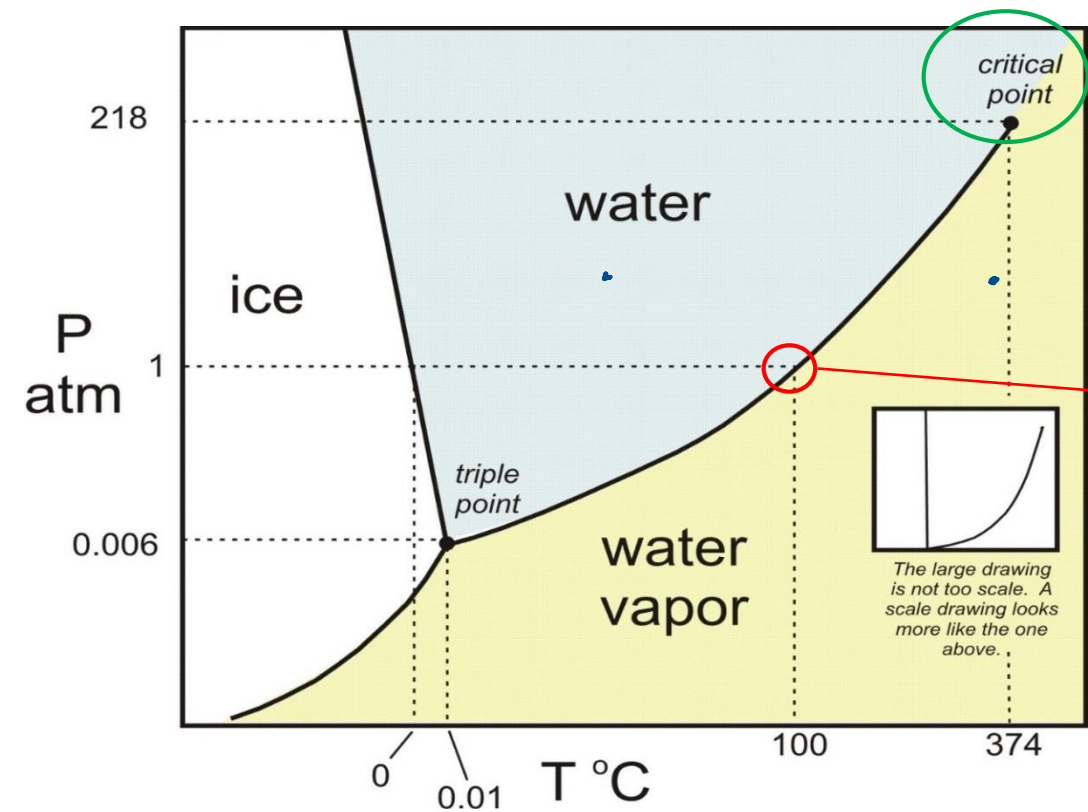
y_i : γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i στη φάση (α)

x_i : γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i στη φάση (β)

P_i^{sat} : τάση ατμών συστατικού i

H_i : σταθερά νόμου Henry συστατικού i

Ισορροπία καθαρού συστατικού (νερό-ατμός)

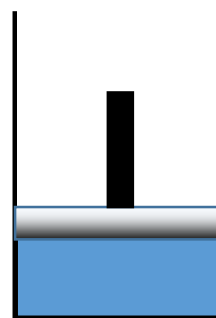


Κανόνας φάσεων Gibbs: $F = 2 - \Phi + N \Rightarrow F = 1$

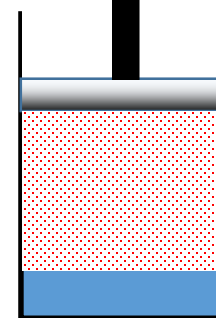
Νόμος Raoult:

$$P = P^{sat}(T)$$

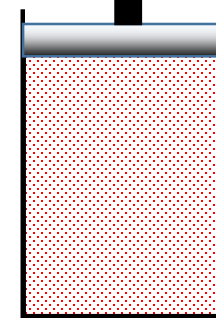
$P = 1 \text{ atm}$



$T = 99,9 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T = 100,1 \text{ } ^\circ\text{C}$

Καμπύλη τάσης ατμών $P^{sat} = f(T)$

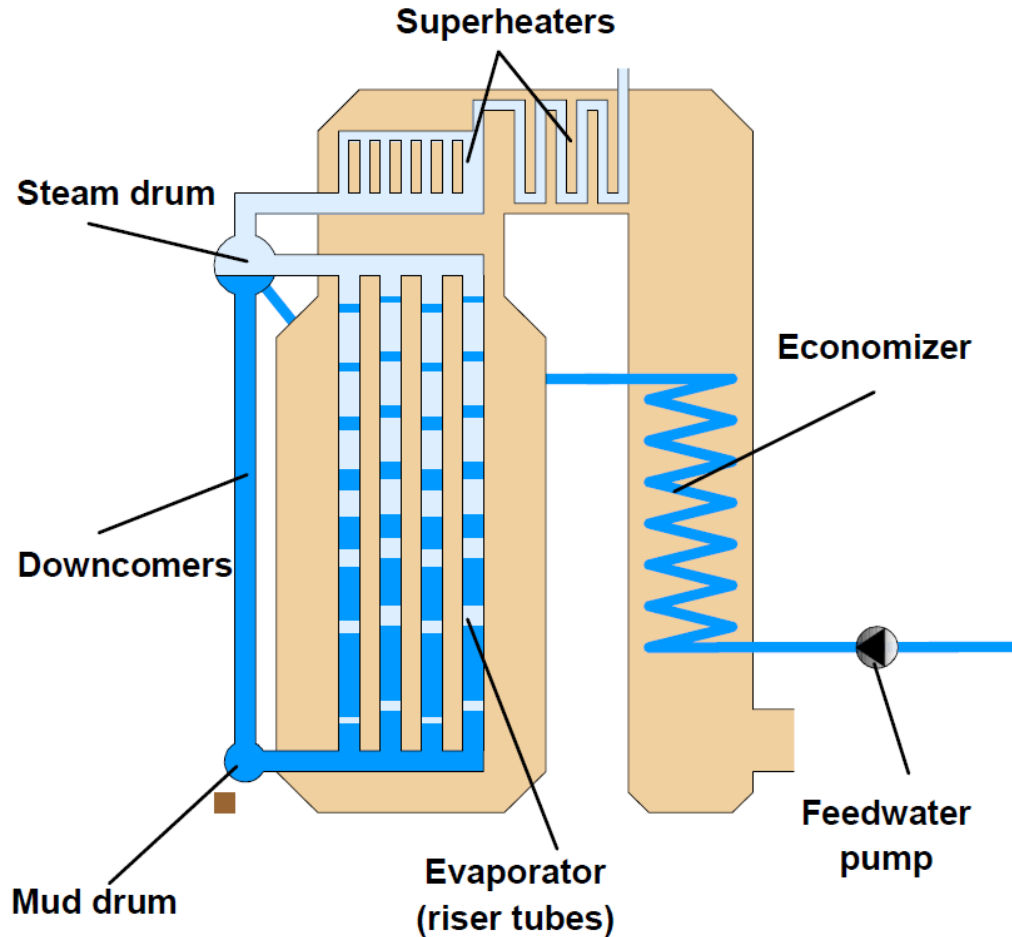
$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}} \quad \text{Νόμος Clapeyron}$$

Εξίσωση Antoine $\log_{10} P^{sat} [\text{bar}] = A - \frac{B}{T[\text{oC}] + C}$

Νερό-ατμός: <http://checalculator.com>

Άλλα συστατικά: A, B, C από <http://vle-calculator.com>

Ατμοπαραγωγός φυσικής ανακυκλοφορίας



Εντατικές μεταβλητές: $P, T, \rho_v, \rho_l, H_v, H_l,$

$$P = P^{sat}(T) \quad \text{ή} \quad T = T^{sat}(P)$$

Εκτατικές μεταβλητές: x κλάσμα ατμού στην έξοδο
 CR λόγος ανακυκλοφορίας

$$CR = 1/x [=] \text{ kg μιγμ./kg ατμού}$$

$$P < 70 \text{ bar} \rightarrow CR = 50 - 10$$

$$P > 70 \text{ bar} \rightarrow CR = 10 - 5$$

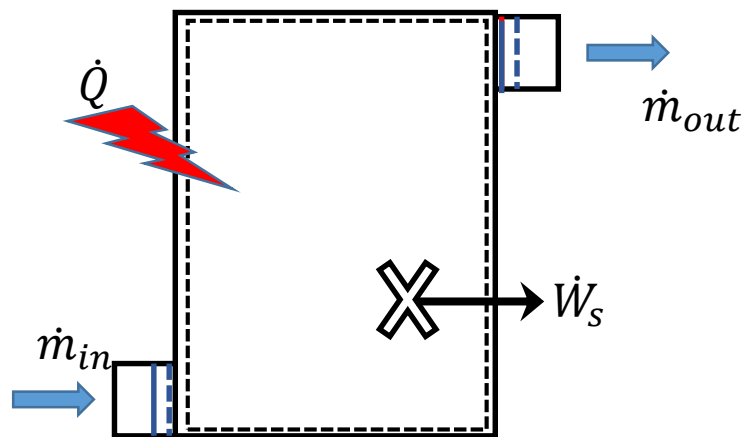


- Θερμική προστασία αυλών
- Σημασία διαφοράς πυκνότητας στη φυσική ανακυκλοφορία

Συσκευές διεργασιών και δίκτυα ατμού

Το 1^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα για ανοικτό σύστημα

ΑΝΟΙΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ - ΟΓΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ



$$\frac{d(mE)_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}, \quad E = U + \frac{u^2}{2} + gz \quad : \text{ενέργεια ανά μονάδα μάζας}$$

$$\frac{d(mE)_{cv}}{dt} = \frac{d(mE)_{sys}}{dt} + (\dot{m}E)_{in} - (\dot{m}E)_{out}$$

$$\dot{W}_{\text{pressure}} = Fu = PAu = \frac{P}{\rho} \dot{m} \Rightarrow \dot{W} = \dot{W}_s + \left(\frac{P}{\rho} \dot{m} \right)_{out} - \left(\frac{P}{\rho} \dot{m} \right)_{in}$$

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = \left[\dot{m} \left(H + \frac{u^2}{2} + gz \right) \right]_{in} - \left[\dot{m} \left(H + \frac{u^2}{2} + gz \right) \right]_{out} + \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Ενθαλπία ανά μονάδα μάζας: $H = U + \frac{P}{\rho}$

Θερμικές διεργασίες: $H + \frac{u^2}{2} + gz \approx H$

Συμπιεστές ροές: $H + \frac{u^2}{2} + gz \approx H + \frac{u^2}{2}$

Θερμικές διεργασίες - Μόνιμες συνθήκες

$$\sum_j \dot{m}_{out,j} H_{out,j} = \sum_i \dot{m}_{in,i} H_{in,i} + \dot{Q}$$

Υπολογισμός μεταβολών ενθαλπίας

Καθαρά συστατικά (εξάρτηση από T, P)

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Ιδανικά αέρια

$$dH = C_p dT \Rightarrow H(T) = \int_{T_0}^T C_p dT \approx C_p (T - T_0)$$

Υγρά σε χαμηλές έως μέτριες πιέσεις

$$C_V \approx C_P = C \Rightarrow H(T) \approx U(T) \approx C(T - T_0)$$

Μεταβολή από υπόψυκτο υγρό (1) σε υπέρθερμο ατμό (2)

$$\Delta H = H_2 - H_1 \approx C_P^l (T_{sat} - T_1) + \Delta H^{lv} (T_{sat}) + C_P^v (T_2 - T_{sat})$$

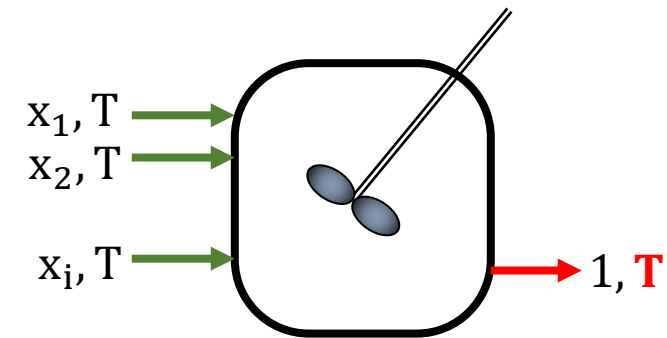
Πίνακες ειδικής ενθαλπίας

<http://checalc.com/calc/steam.html>

<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

Μίγματα (παραδοχή ιδανικής ανάμιξης)

$$H_m(T) = \sum_{i=1}^N x_i H_i = \left(\sum_{i=1}^N x_i C_{p,i} \right) (T - T_0)$$

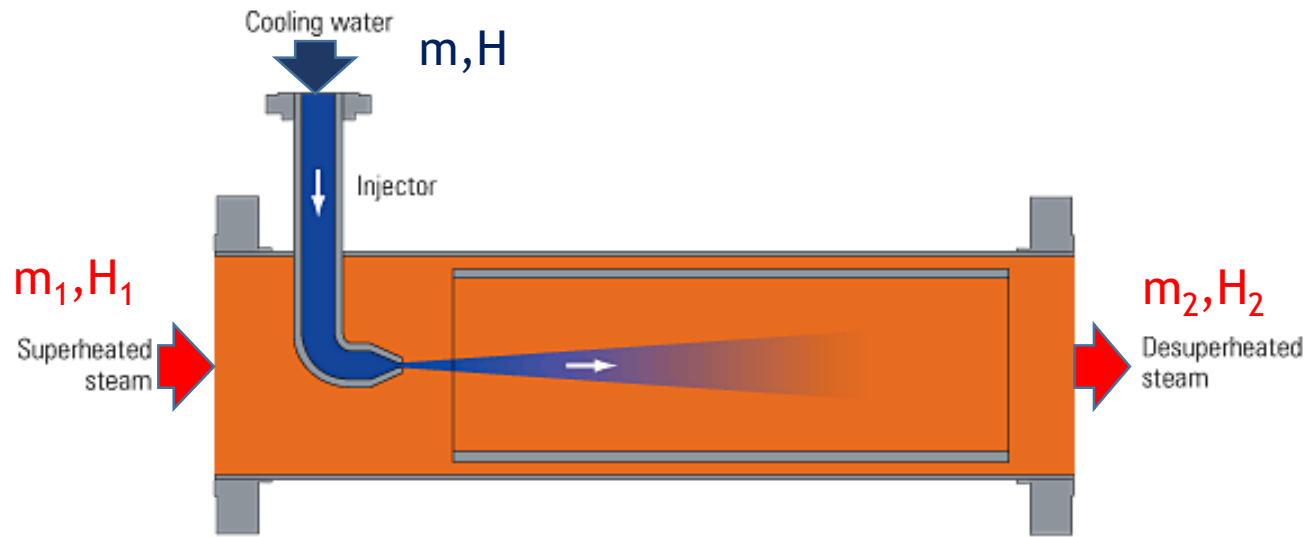


Αντίστοιχα,

$$\Delta H_m^{lv} = \sum_{i=1}^N x_i \Delta H_i^{lv}$$

Από-υπερθέρμανση ατμού (desuperheating)

Παράδειγμα: Υπέρθερμος ατμός πίεσης 50 atm και θερμοκρασίας 427°C θα μετατραπεί σε κορεσμένο με ψεκασμό με νερό 150°C. Υπολογίστε την παροχή νερού που απαιτείται.



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΠΕΡΘΕΡΜΟΥ ΑΤΜΟΥ

- Αποφυγή συμπυκνωμάτων στους αγωγούς μεταφοράς – υψηλές ταχύτητες
- Ατμοπαγίδα λειτουργεί μόνον στο ξεκίνημα
- Χαμηλός συντελεστής συναγωγής
- Αβεβαιότητα στο σχεδιασμό συσκευών θερμικών διεργασιών
- Θερμική καταπόνηση υλικών και αισθητήρων
- Δυσκολία αυτόματου ελέγχου για $T_2 \approx T_{sat}$

Αδιαβατική ανάμιξη

$$m_1 + m = m_2$$

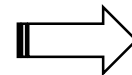
$$m_1 H_1 + m H = m_2 H_2$$

Από πίνακες ατμού

$$H_1 = 3262,2 \text{ kJ/kg}$$

$$H_2 = 2794,2 \text{ kJ/kg}$$

$$H = 635,1 \text{ kJ/kg}$$



$$\frac{m}{m_1} = \frac{H_1 - H_2}{H_2 - H} = 0,217 \Rightarrow m = 21,7\% m_1$$

Εξατμιστήρας με θερμαντήρα ατμού

Παράδειγμα: Εξατμιστήρας που λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση τροφοδοτείται με υδατικό διάλυμα NaCl, παροχής 7000 kg/h, θερμοκρασίας 70°C και σύστασης 3% κατά βάρος ($C_p=4,05$ kJ/kg°C), και παράγει προϊόν σύστασης 25% κατά βάρος ($C_p=3,24$ kJ/kg°C). Θερμότητα παρέχεται στον εξατμιστήρα από την συμπύκνωση κορεσμένου ατμού θέρμανσης 150°C που κυκλοφορεί εσωτερικά των αυλών. Υπολογίστε την απαιτούμενη παροχή ατμού και σχολιάστε τη σημασία της ατμοπαγίδας.

Δοχείο πλήρους ανάμιξης: $P_b=1$ atm, $T_b=T_p=107^\circ\text{C}$ (σημείο βρασμού δ/τος 25%)

$$F x_F = P x_P \rightarrow P = 7000 \cdot 0,03 / 0,25 = 840 \text{ kg/h}$$

$$S = F - P = 7000 - 840 = 6160 \text{ kg/h}$$

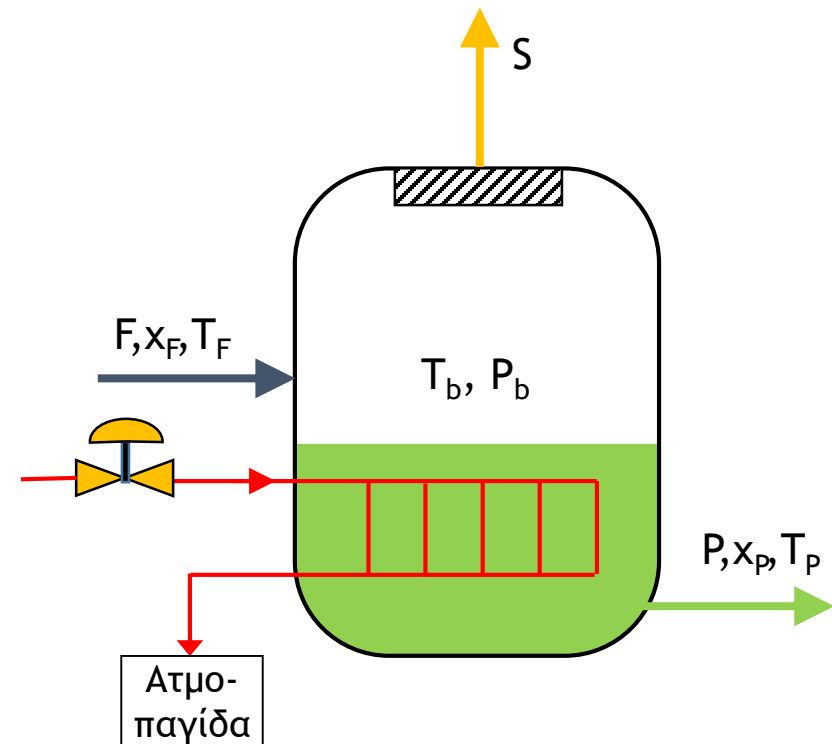
$$F H_F + \dot{m}_{st} H_v = P H_P + S H_S + \dot{m}_{st} H_l \rightarrow F H_F + \dot{m}_{st} (H_v - H_l) = P H_P + S H_S$$

$$H_F = C_{p,F} (T_F - 0) = 283,50 \text{ kJ/kg}, \quad H_P = C_{p,P} (T_P - 0) = 346,68 \text{ kJ/kg}$$

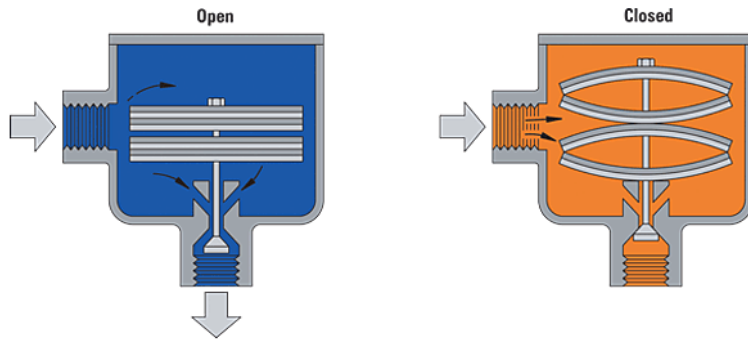
$$H_S = 2690 \text{ kJ/kg} \text{ (υπέρθερμος ατμός)}, \quad (H_v - H_l) = \Delta H_{vl} = 2113,7 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{m}_{st} = 7038 \text{ kg/h}$$

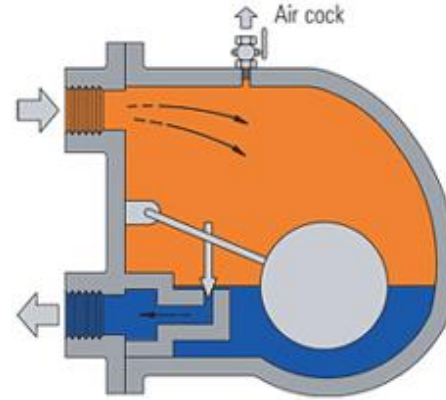
- Κακή λειτουργία ατμοπαγίδας: απώλεια ατμού, συσσώρευση υγρού
- Διαχείριση δικτύου ατμού και δικτύου συμπυκνωμάτων



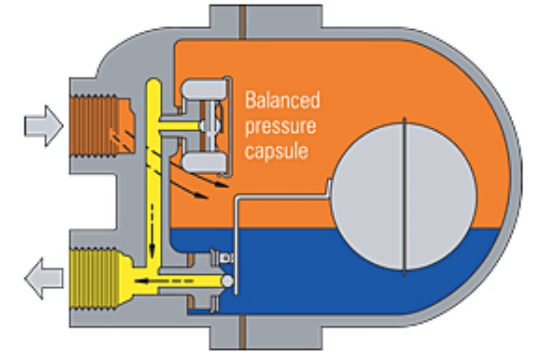
Θερμοστατική ατμοπαγίδα



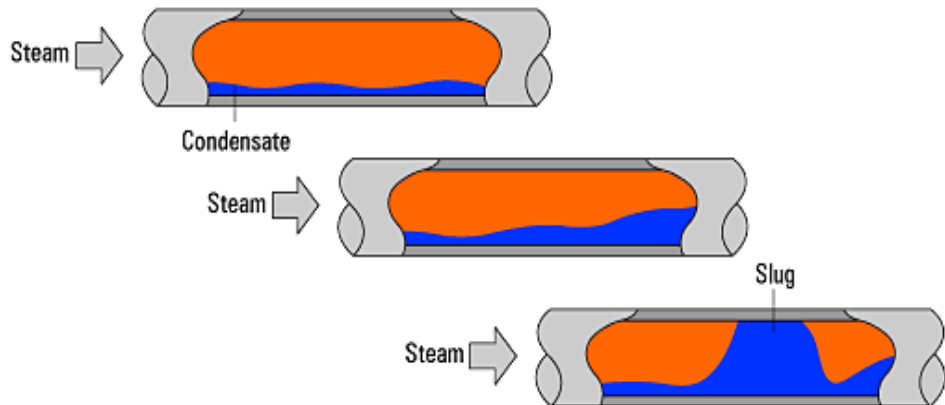
Μηχανική ατμοπαγίδα με φλοτέρ



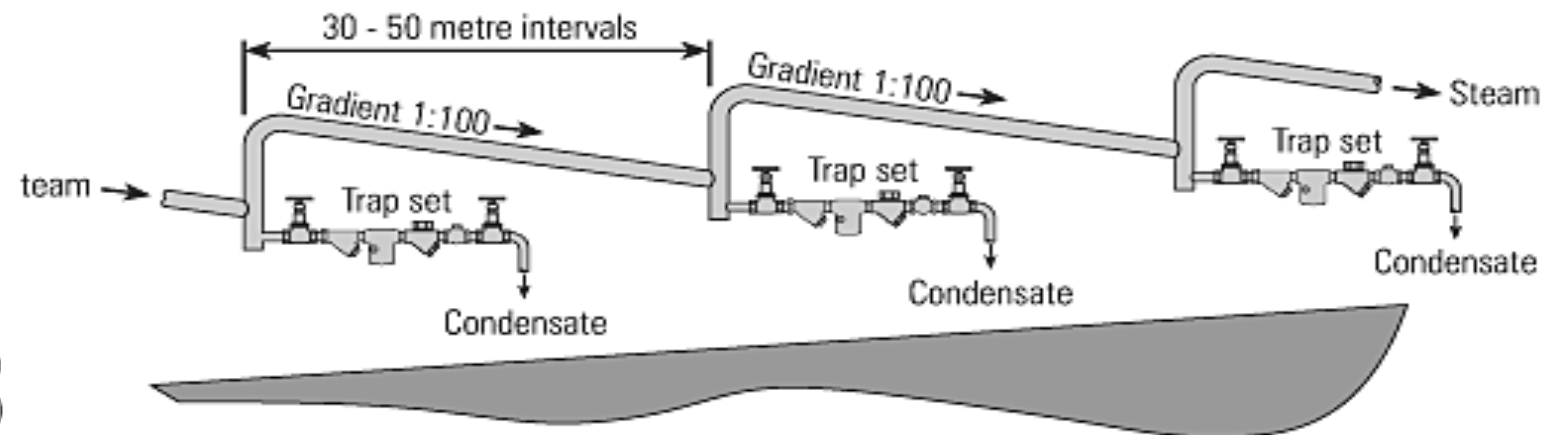
Συνδυασμός



Υδραυλικό πλήγμα



Χωροθέτηση σωληνώσεων



Πίεση διανομής ατμού και πίεση λειτουργίας συσκευών

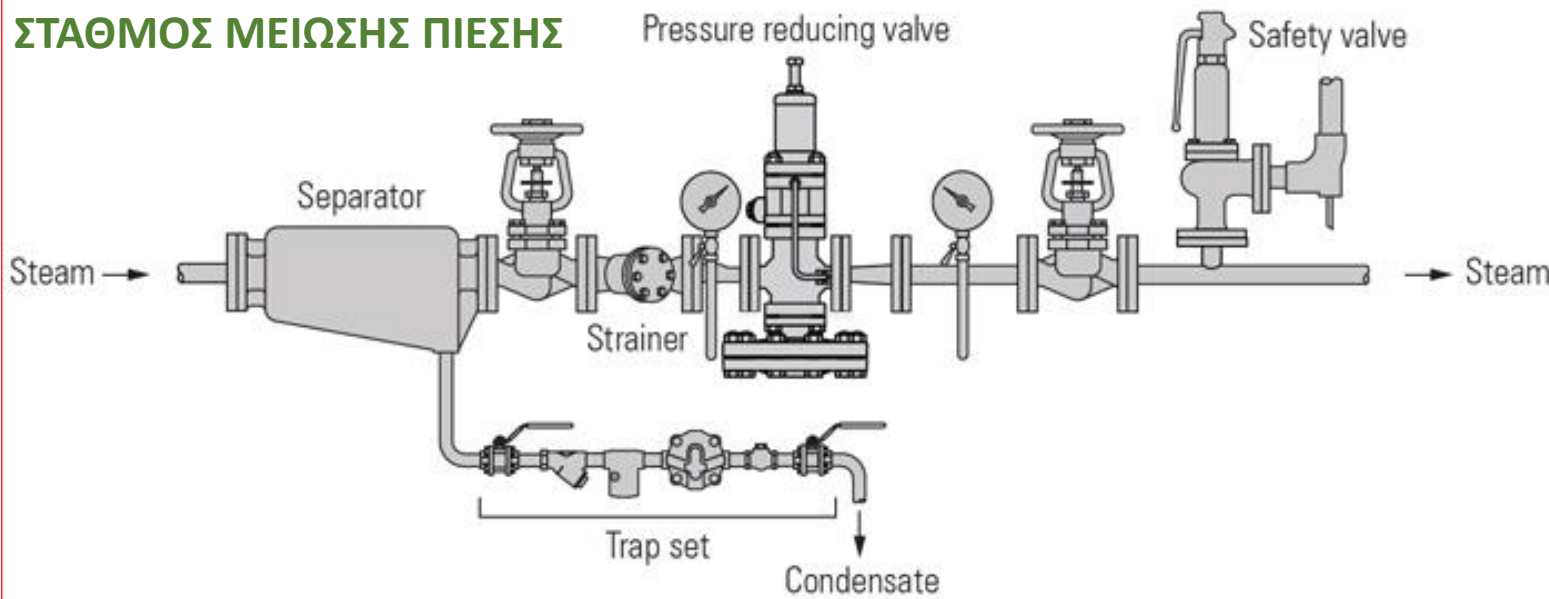
ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ/ΔΙΑΝΟΜΗΣ

- Υψηλότερη θερμοχωρητικότητα του λέβητα και καλύτερη απόκριση σε αυξομειώσεις φορτίου
- Μικρότερες διάμετροι κεντρικού συστήματος διανομής και μέγεθος βαλβίδων, ατμοπαγίδων
- Ευχερής μεταφορά σε μεγαλύτερες αποστάσεις

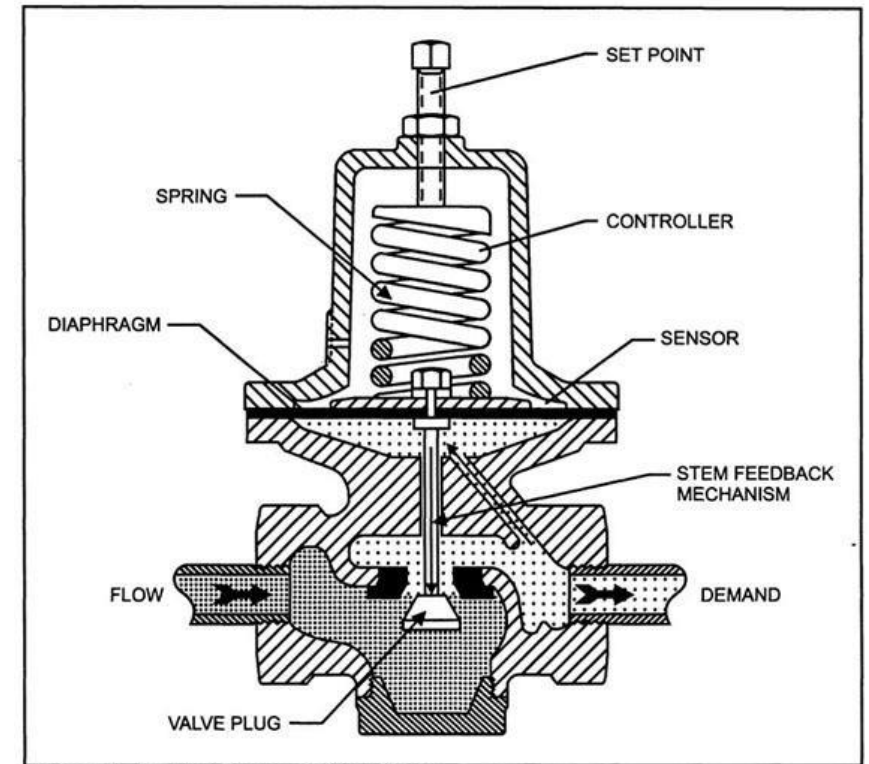
ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΣΚΕΥΩΝ

- Μέγιστη επιτρεπτή πίεση
- Ατμός θέρμανσης κοντά στον κορεσμό
- Έλεγχος θερμοκρασίας μέσω ελέγχου της πίεσης, $p_{\text{sat}} = f(T_{\text{sat}})$

ΣΤΑΘΜΟΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΠΙΕΣΗΣ



Απλός μειωτής πίεσης (offset αναλογικού ελέγχου)



Θερμαντήρες ατμού με έλεγχο θερμοκρασίας

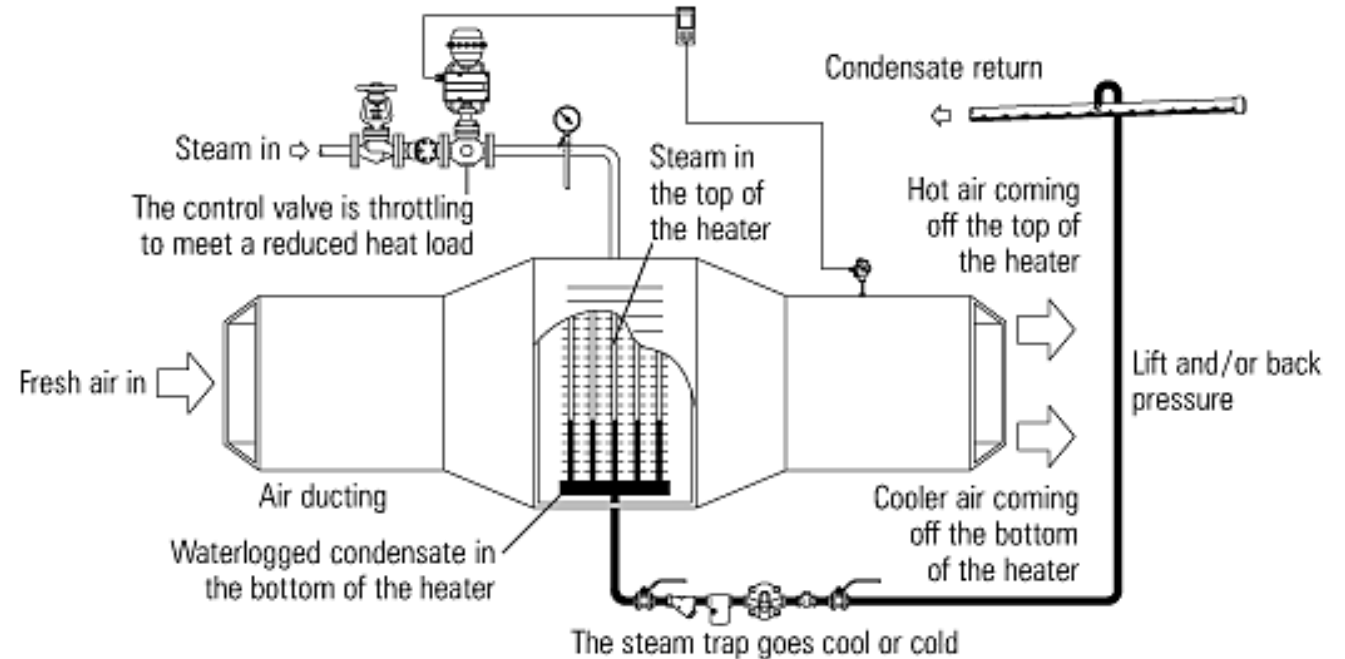
Η πλημμύριση θερμαντήρα με συμπύκνωμα (waterlogging) προκαλείται από μείωση φορτίου και αντίστοιχη μείωση της πίεσης ατμού κάτω από την πίεση επιστροφής του δικτύου συμπυκνωμάτων

ΣΥΜΠΤΩΜΑΤΑ

- Χλιαρή ή ψυχρή ατμοπαγίδα
- Βάνα ελέγχου που «ψάχνεται»
- Αυξομείωση θερμοκρασίας ή/και θερμοκρασιακή στρωμάτωση ρεύματος εξόδου
- Αυξημένη διάβρωση (το κρύο νερό διαλύει O_2 , CO_2)
- Διαρροές/αστοχία εναλλάκτη (θερμικές τάσεις)

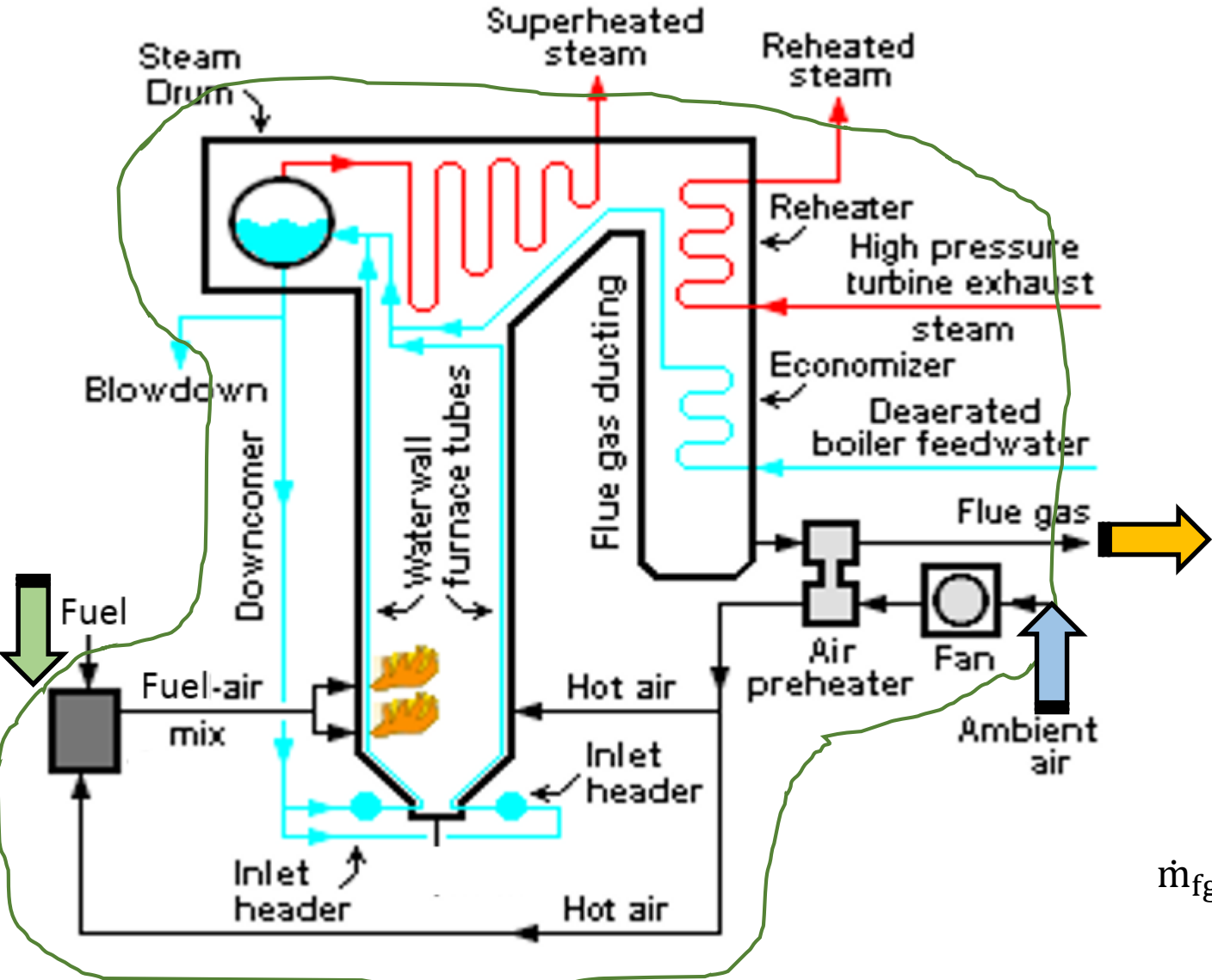
ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ

- Εξασφάλιση τουλάχιστον ατμοσφαιρικής πίεσης στο χώρο ατμού και απομάκρυνση συμπυκνώματος με βαρύτητα μέσω μηχανικής ατμοπαγίδας (και vacuum breaker)
- Εγκατάσταση συνδυασμένης ατμοπαγίδας-αντλίας συμπυκνώματος
- Διατήρηση σταθερής πίεσης ατμού (υψηλότερης της πίεσης επιστροφής συμπυκνωμάτων) και έλεγχος λειτουργίας με αυξομείωση της παροχής εισόδου



Υπολογισμοί καύσης

Θερμικό ισοζύγιο ατμολέβητα



1^ο Θερμοδυναμικό αξίωμα

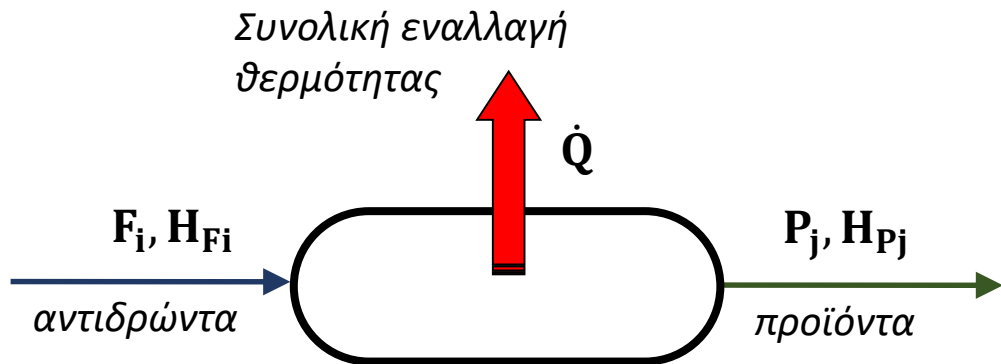
$$\sum_j \dot{m}_{out,j} H_{out,j} = \sum_i \dot{m}_{in,i} H_{in,i} + \dot{Q}$$

Πώς σχετίζονται μεταξύ τους;

$$\dot{m}_{fg} H_{fg}(T_{fg}) = \dot{m}_{CH_4} H_{CH_4}(T_{CH_4}) + \dot{m}_{air} H_{air}(T_{air}) + \dot{Q}$$

Θερμικό αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων

Ορισμός πρότυπης ενθαλπίας χημικής αντίδρασης (με βάση το αντιδρόν συστατικό 1)



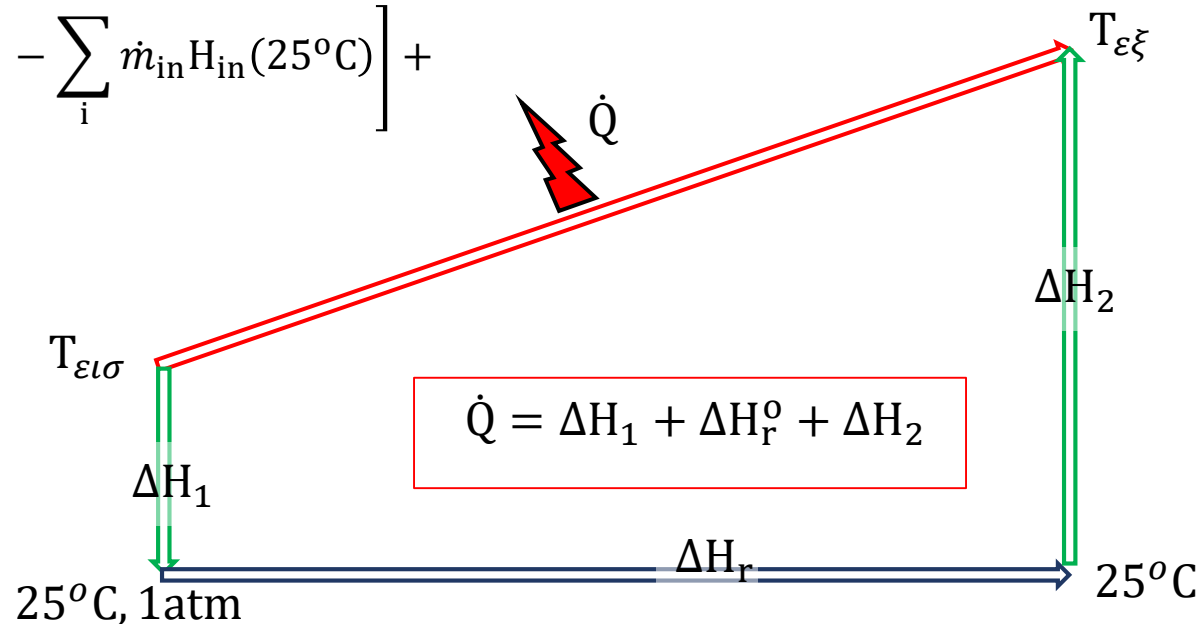
$$\dot{Q} = \left(\sum \dot{m}_{out} H_{out} \right)_{298K} - \left(\sum \dot{m}_{in} H_{in} \right)_{298K} = \dot{m}_{in,1} \Delta H_r^\circ$$

Η ενθαλπία είναι καταστατικό μέγεθος. Μεταβολές της εξαρτώνται μόνον από τις αρχικές και τελικές συνθήκες, όχι από τη διαδρομή.

Γενικός υπολογισμός θερμικού αποτελέσματος

$$\dot{Q} = \left[\sum \dot{m}_{out} H_{out}(T_{\xi\xi}) - \sum \dot{m}_{out} H_{out}(25^\circ\text{C}) \right] + \left[\sum_j \dot{m}_{out} H_{out}(25^\circ\text{C}) - \sum_i \dot{m}_{in} H_{in}(25^\circ\text{C}) \right] + \left[\sum_i \dot{m}_{in} H_{in}(25^\circ\text{C}) - \sum_i \dot{m}_{in} H_{in}(T_{\epsilon\iota\sigma}) \right]$$

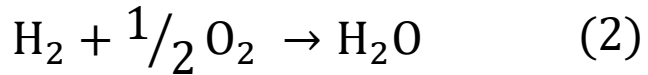
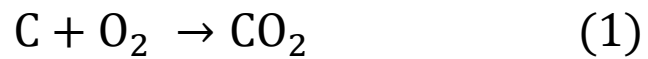
$$\dot{Q} = \Delta \left(\sum_i \dot{m}_{in} H_{in} \right)_{T_{\epsilon\iota\sigma} \rightarrow 25} + \Delta H_r^\circ + \Delta \left(\sum_j \dot{m}_{out} H_{out} \right)_{25 \rightarrow T_{\xi\xi}}$$



$$\dot{Q} = \Delta H_1 + \Delta H_r^\circ + \Delta H_2$$

Υπολογισμός πρότυπης ενθαλπίας αντίδρασης

Σύνθεση αντιδράσεων



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r1}^\circ + 2 \Delta H_{r2}^\circ - \Delta H_{r3}^\circ$$

Πολλές αμφίδρομες αντιδράσεις

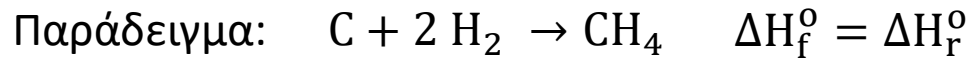
Πρότυπες ενθαλπίες: $\Delta H_{r1}^\circ, \Delta H_{r2}^\circ$

Βαθμοί μετατροπής: ξ_1, ξ_2

Συνολικό θερμικό αποτέλεσμα:

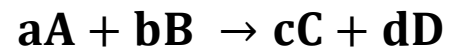
$$\Delta H_{r1}^\circ = \xi_1 \Delta H_{r1}^\circ + \xi_2 \Delta H_{r2}^\circ$$

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού



(πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μεθανίου)

Θερμικό αποτέλεσμα γενικής αντίδρασης



$$a\Delta H_{\text{react}}^\circ = c\Delta H_{f,C}^\circ + d\Delta H_{f,D}^\circ - a\Delta H_{f,A}^\circ - b\Delta H_{f,B}^\circ \quad \Delta H_{\text{react}}^\circ [=] \text{kJ/mol A}$$

Για όλα τα χημικά στοιχεία: $\Delta H_f^\circ = 0$

Πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού

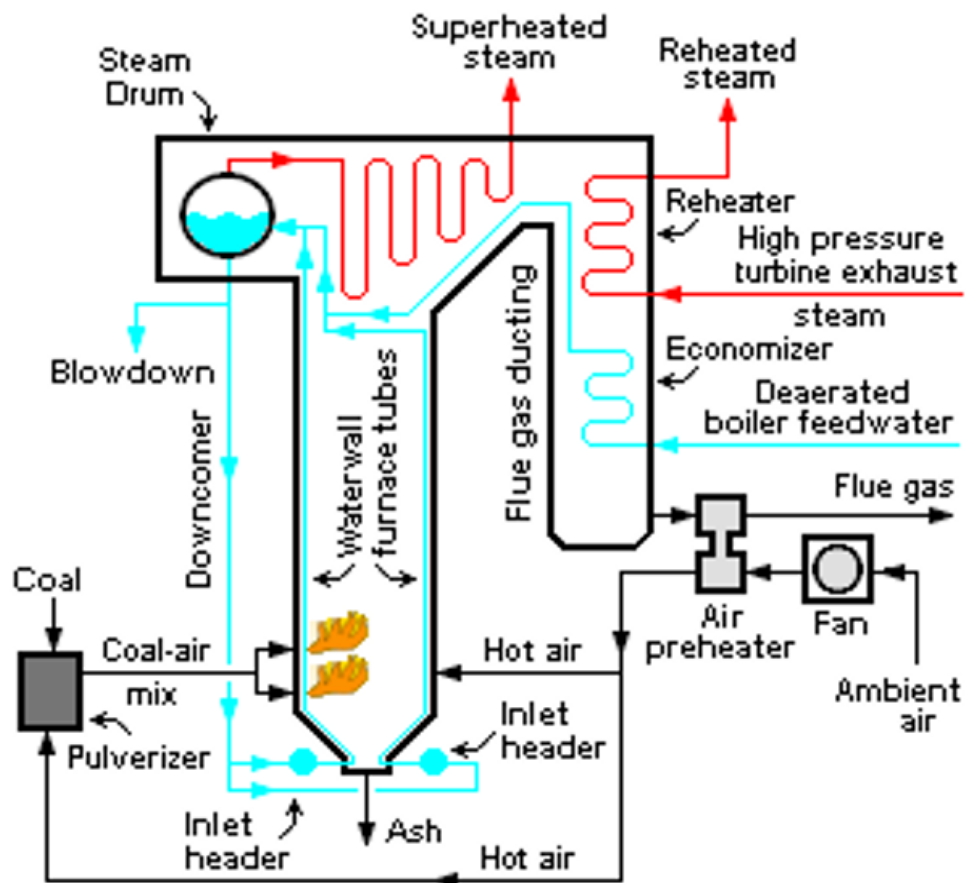
Paraffins:				Miscellaneous organics:			
			<i>J/mol</i>				<i>J/mol</i>
Methane	CH ₄	(g)	-74,520	Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	(g)	-166,190
Ethane	C ₂ H ₆	(g)	-83,820	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	(l)	-484,500
Propane	C ₃ H ₈	(g)	-104,680	Acetylene	C ₂ H ₂	(g)	227,480
<i>n</i> -Butane	C ₄ H ₁₀	(g)	-125,790	Benzene	C ₆ H ₆	(g)	82,930
<i>n</i> -Pentane	C ₅ H ₁₂	(g)	-146,760	Benzene	C ₆ H ₆	(l)	49,080
<i>n</i> -Hexane	C ₆ H ₁₄	(g)	-166,920	1,3-Butadiene	C ₄ H ₆	(g)	109,240
<i>n</i> -Heptane	C ₇ H ₁₆	(g)	-187,780	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	(g)	-123,140
<i>n</i> -Octane	C ₈ H ₁₈	(g)	-208,750	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	(l)	-156,230
1-Alkenes:				1,2-Ethanediol	C ₂ H ₆ O ₂	(l)	-454,800
Ethylene	C ₂ H ₄	(g)	52,510	Ethanol	C ₂ H ₆ O	(g)	-235,100
Propylene	C ₃ H ₆	(g)	19,710	Ethanol	C ₂ H ₆ O	(l)	-277,690
1-Butene	C ₄ H ₈	(g)	-540	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	(g)	29,920
1-Pentene	C ₅ H ₁₀	(g)	-21,280	Ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	(g)	-52,630
1-Hexene	C ₆ H ₁₂	(g)	-41,950	Formaldehyde	CH ₂ O	(g)	-108,570
1-Heptene	C ₇ H ₁₄	(g)	-62,760	Methanol	CH ₄ O	(g)	-200,660
Carbon dioxide	CO ₂	(g)	-393,510	Methanol	CH ₄ O	(l)	-238,660
Water (l)	H ₂ O	(l)	-285,830	Methylcyclohexane	C ₇ H ₁₄	(g)	-154,770
Water (v)	H ₂ O	(g)	-241,820	Methylcyclohexane	C ₇ H ₁₄	(l)	-190,160
				Styrene	C ₈ H ₈	(g)	147,360
				Toluene	C ₇ H ₈	(g)	50,170
				Toluene	C ₇ H ₈	(l)	12,180

Ισοζύγια ενέργειας σε ατμοπαραγωγό

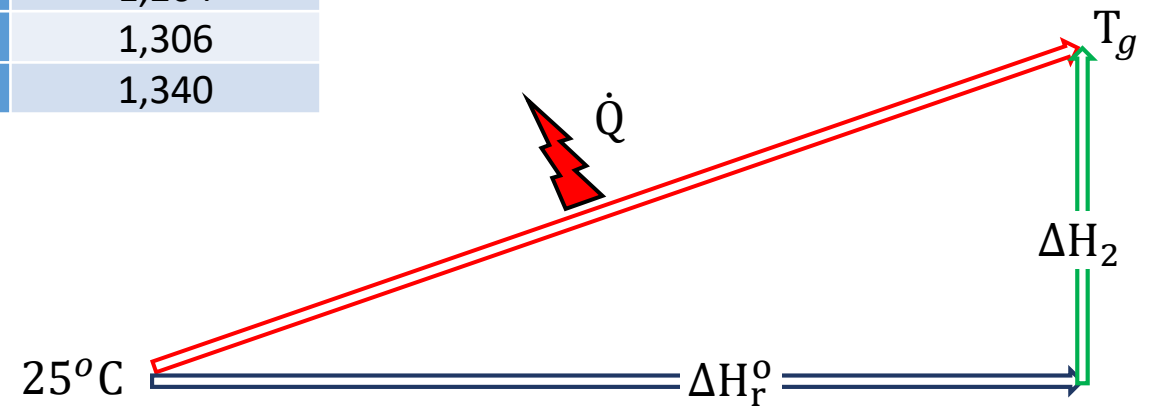
Μεθάνιο καίγεται με 20% περίσσεια αέρα σε ατμολέβητα, ο οποίος παράγει κορεσμένο ατμό πίεσης 5 bar. Ποια η αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας; Πόση θερμότητα αποδίδεται στον λέβητα αν τα καυσαέρια εισέρχονται στην καμινάδα στους 165°C; Αν ο λέβητας τροφοδοτείται με συμπύκνωμα 50°C, πόσα kg κορεσμένου ατμού παράγονται ανά mol μεθανίου που καίγεται;

Ενδεικτικές τιμές C_{pg} για καυσαέρια
(13% CO₂, 11% H₂O, 76% N₂)

T [=] °C	C _{pg} [=] kJ/kg°C
0	1,042
200	1,097
400	1,151
600	1,214
800	1,264
1000	1,306
1200	1,340

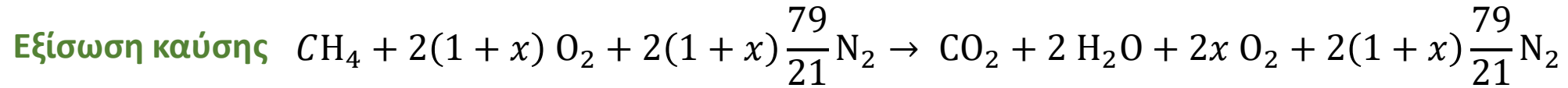


Ισοζύγιο ενέργειας για το κύκλωμα καυσίμου/αέρα-καυσαερίων



$$\dot{Q} = \cancel{\Delta H_1} + \Delta H_r^0 + \Delta H_2, \quad \Delta H_2 = m_g \bar{C}_{pg} (T_g - 25)$$

Ισοζύγια ενέργειας σε ατμοπαραγωγό (συνέχεια)



Σύσταση καυσαερίων ανά mol CH_4 που καίγεται

$$CO_2 : 1 \text{ mol} = 44 \text{ g}$$

$$H_2O : 2 \text{ mol} = 36 \text{ g}$$

$$O_2 : 0,4 \text{ mol} = 12,8 \text{ g}$$

$$N_2 : 9,03 \text{ mol} = 252,8 \text{ g}$$

$$0,3456 \text{ kg/mol } CH_4$$

Πρότυπη ενθαλπία καύσης

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f,CO_2} + 2\Delta H_{f,H_2O} - \Delta H_{f,CH_4} = -802,2 \text{ kJ/mol } CH_4$$

Ισοζύγιο ενέργειας

$$\dot{Q} = \cancel{\Delta H_1} + \Delta H_r^\circ + \Delta H_2, \quad \Delta H_2 = m_g \bar{c}_{pg}(T_g - 25)$$

Αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας

$$\dot{Q} = 0, T_g \approx 1800^\circ C \rightarrow \bar{c}_{pg} = 1,28 \text{ kJ/kg}^\circ C$$

$$m_g \bar{c}_{pg}(T_g - 25) = -\Delta H_r^\circ \Rightarrow T_g = 1838^\circ C$$

Θερμορροή προς το κύκλωμα νερού/ατμού ανά mol CH_4 που καίγεται

$$T_g = 165^\circ C \rightarrow \bar{c}_{pg} = 1,07 \text{ kJ/kg}^\circ C \Rightarrow \dot{Q} = \Delta H_r^\circ + m_g \bar{c}_{pg}(T_g - 25) =$$

$$\Delta H_r^\circ + m_g \bar{c}_{pg}(T_g - 25) = -802,2 + 0,3456(1,07)(140) \Rightarrow$$

$$\dot{Q} = -750,4 \text{ kJ/mol } CH_4$$

Παραγωγή κορεσμένου ατμού 5 bar από συμπύκνωμα 50°C

$$\dot{Q}_w = -\dot{Q} = \dot{m}_w (H_{w,out} - H_{w,in}) \Rightarrow \dot{m}_w = 750,4 / (2748 - 210) = 0,30 \text{ kg/mol } CH_4$$

Βαθμός θερμικής απόδοσης ατμοπαραγωγού

$$\left. \begin{aligned} \eta_{th} &= 1 - u_G - u_L - u_E \\ \dot{Q} &= m_B \Delta H_{react} + m_G C_{P,G} (T_G - T_0) \end{aligned} \right\} \quad u_G = \frac{m_G C_{P,G} (T_G - T_0)}{m_B \Delta H_{react}} = \frac{\mu_G C_{P,G} (T_G - T_0)}{(\text{LHV})}$$

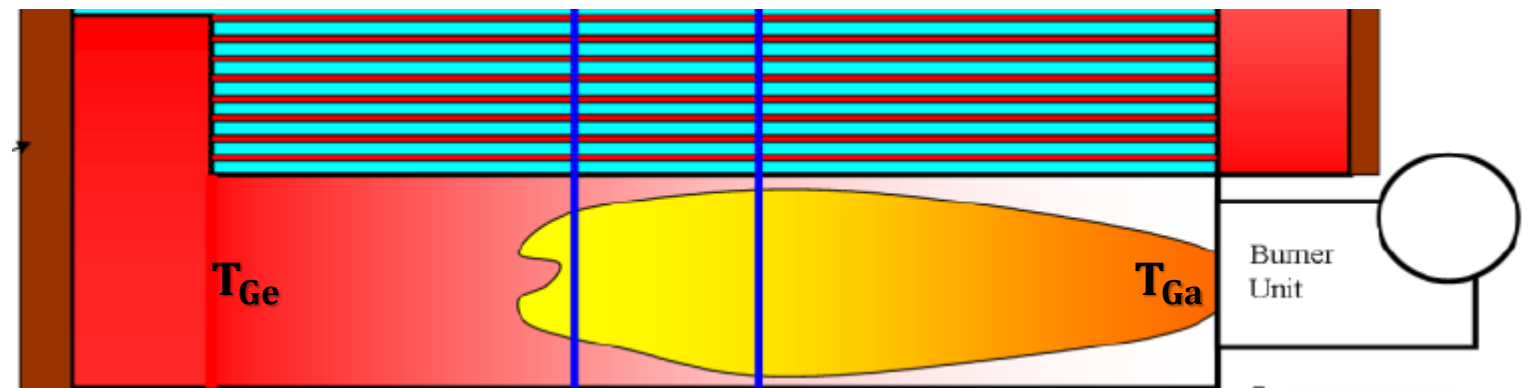
$$\mu_G = \mu_A + 1 = \lambda \mu_{A0} (1 + w) + 1$$

Αδιαβατική και μέση θερμοκρασία φλόγας

$$m_B \Delta H_{react} + m_G C_{P,G} (T_{Ga} - T_0) = 0 \Rightarrow T_{Ga} \approx \frac{(\text{LHV})}{\mu_G C_{P,G}}$$

$$T_f = \sqrt{T_{Ga} T_{Ge}}$$

Ατμοπαραγωγός με φλογοσωλήνα (firetube boiler)

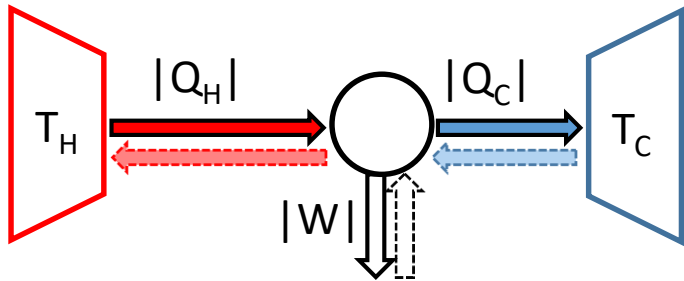


Μηχανές παραγωγής έργου

2^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα - Μηχανή Carnot

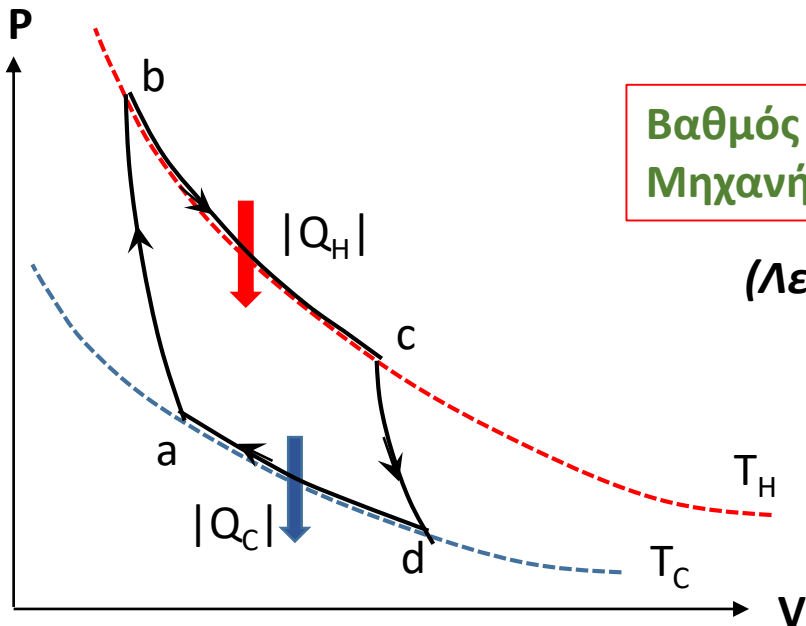
Μηχανή μεταξύ δύο θερμικών δεξαμενών T_H και T_C

Δεν υπάρχει μηχανή που το μοναδικό της αποτέλεσμα να είναι η μεταφορά θερμότητας από χαμηλότερη σε υψηλότερη θερμοκρασία



Βαθμός απόδοσης: $\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$

(Ισοζύγιο ενέργειας: $|Q_H| = |W| + |Q_C|$)

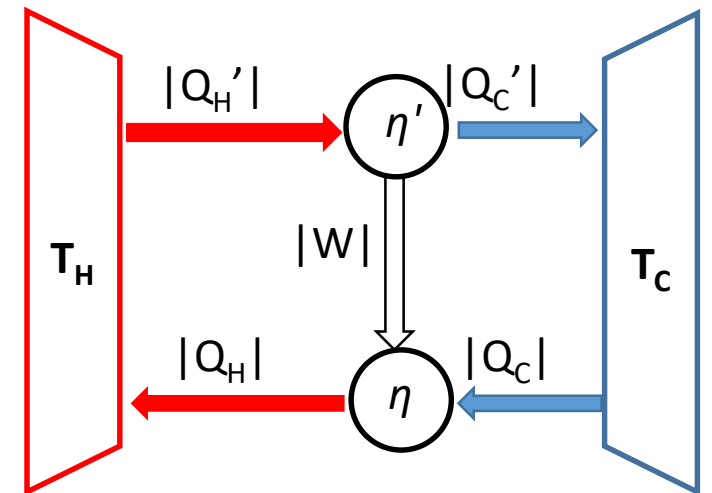


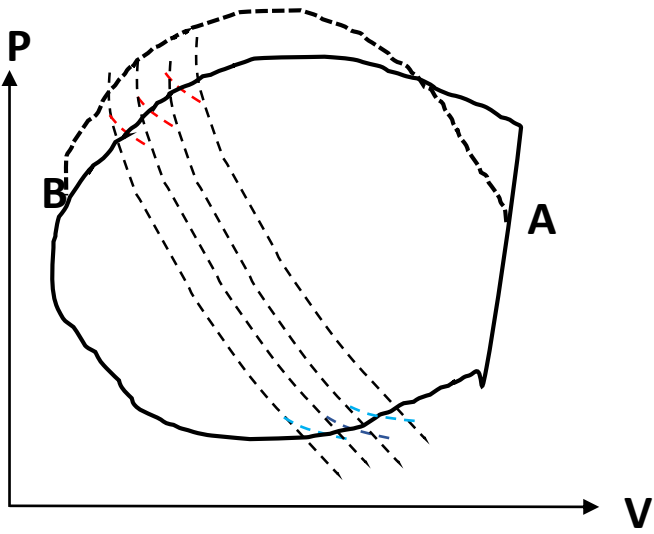
Βαθμός απόδοσης
Μηχανής Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

(Λειτουργεί και αντίστροφα)

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$





2^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα: $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$

Πηγές αναντιστρεπτότητας

- Εσωτερικές τριβές
- Μεταφορά θερμότητας με πεπερασμένη διαφορά θερμοκρασίας

Για τυχαίο αντιστρεπτό κύκλο:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος

Μηχανή που λειτουργεί μεταξύ θερμικών δεξαμενών T_H και T_C :

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= \frac{-|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} \\ |W| &= |Q_H| - |Q_C| \end{aligned} \right\} |W| = -T_C \Delta S_{\text{total}} + |Q_H| \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

Ανοικτό σύστημα σε μόνιμες συνθήκες:

$$\sum (\dot{m}S)_{out} - \sum (\dot{m}S)_{in} + \frac{dS_{surr}^t}{dt} = \dot{S}_G \geq 0, \quad \frac{dS_{surr}^t}{dt} = - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}}$$

Αισθητές και λανθάνουσες θερμικές μεταβολές

Αισθητή μεταβολή, εξάρτηση από T, P

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Ιδανικά αέρια

$$dH = C_p dT$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

Υγρά

$$dH = C_p dT + (1 - \beta T) V dP$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Συνδυασμός 1^{ου} και 2^{ου} Θερμοδυναμικού Αξιώματος

Για κάθε διαφορική μεταβολή (1 mol) ισχύει ότι:

$$dU = \delta Q_{rev} - \delta W_{rev} = T dS - P dV$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = -S dT + V dP$$

Αλλαγή φάσης α->β (εξάτμιση, τήξη, εξάχνωση)

Για μία διαφορική μάζα που εξατμίζεται

$$P, T = \text{σταθ} \Rightarrow dG = 0 \Rightarrow G^\alpha = G^\beta \Rightarrow \Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta}$$

Πώς αλλάζει η τάση ατμών αν αλλάξει λίγο η θερμοκρασία;

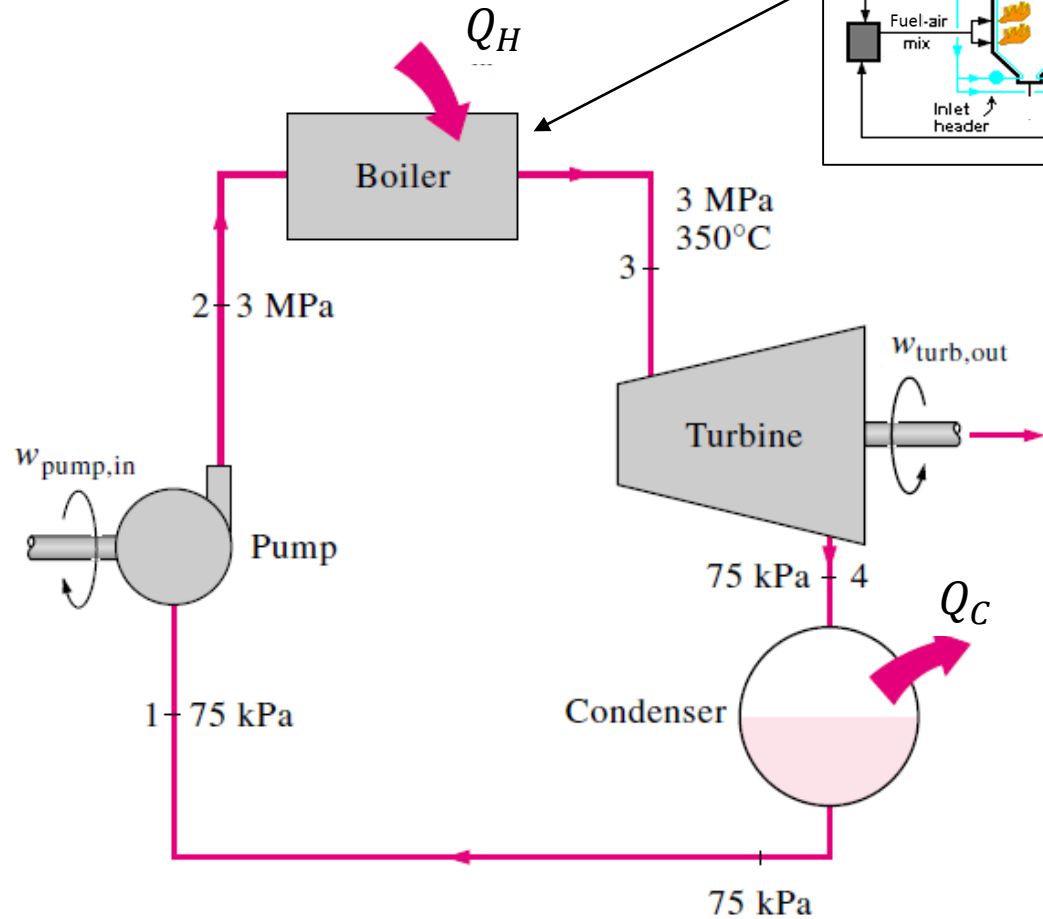
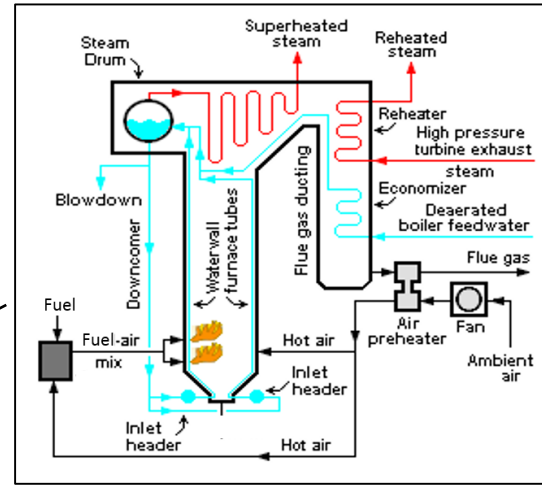
$$T \rightarrow T + dT, \quad P^{sat} \rightarrow P^{sat} + dP^{sat}$$

$$dG^\alpha = dG^\beta \Rightarrow \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}} \quad (\text{Εξίσωση Clapeyron})$$

Εξίσωση Antoine (A, B, C από <http://vle-calc.com>)

$$\log_{10} P^{sat} [\text{bar}] = A - \frac{B}{T[\text{oC}] + C}$$

Κύκλος Rankine



$$Q_H = H_3 - H_2 = \int_2^3 T ds = T_m(s_4 - s_1)$$

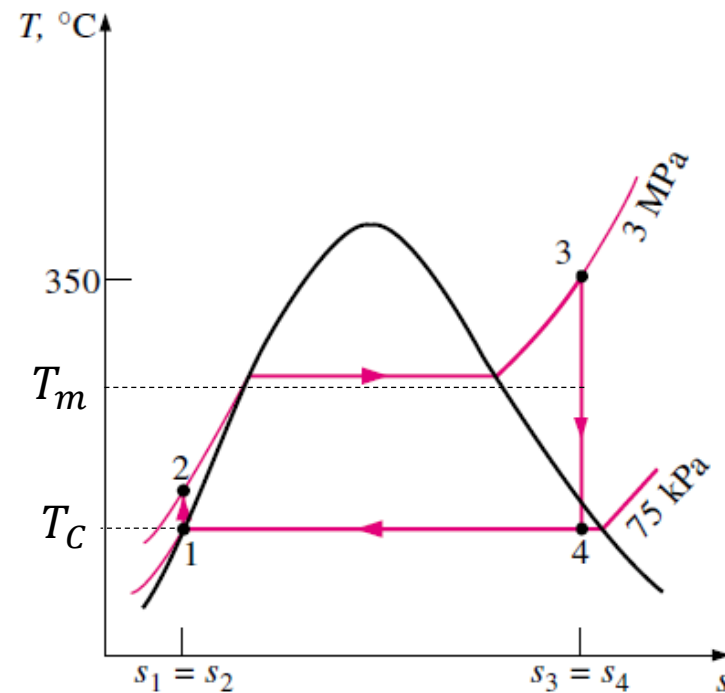
$$Q_C = H_4 - H_1 = T_C(s_4 - s_1)$$

$$W_{\sigma\tau\rho} = \eta_{\sigma\tau\rho}(H_3 - H_4)$$

$$W_{\alpha\nu\tau} = \frac{V_1(P_2 - P_1)}{\eta_{\alpha\nu\tau}}$$

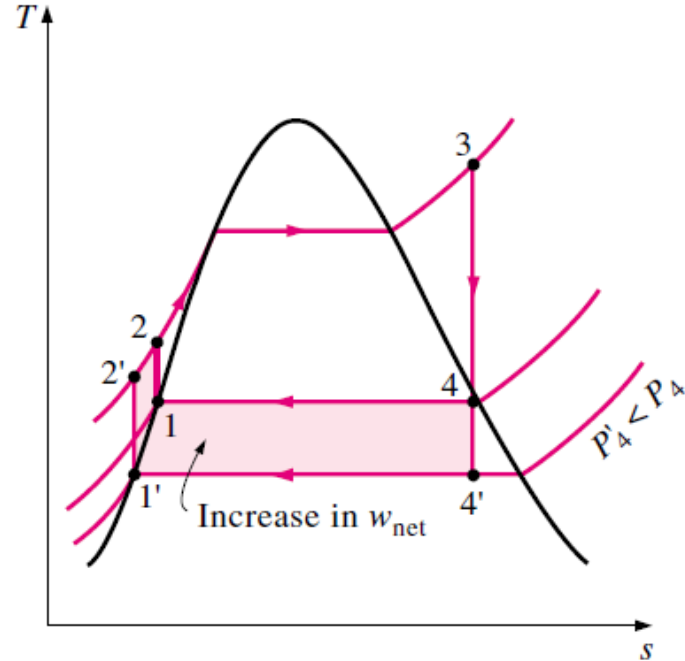
$$\eta_{th} = \frac{W_{\sigma\tau\rho} - W_{\alpha\nu\tau}}{Q_H}$$

$$\eta_{th} \approx 1 - \frac{T_C}{T_m}$$

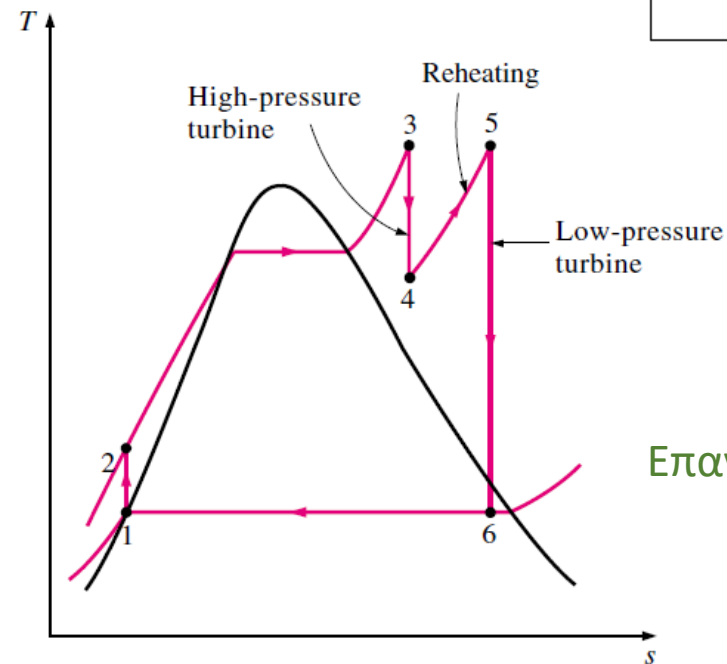
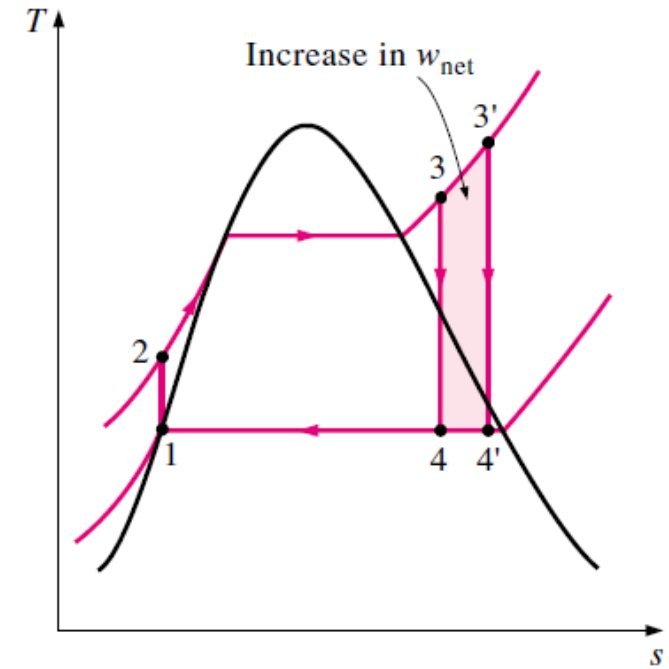


Βελτίωση βαθμού απόδοσης κύκλου Rankine

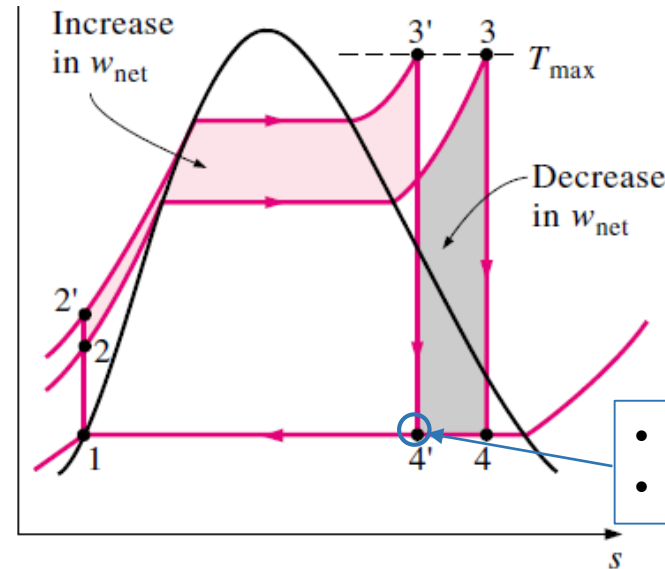
Μείωση πίεσης εξόδου στροβίλου



Υπερθέρμανση ατμού



Επαναθέρμανση ατμού



Αύξηση πίεσης λειτουργίας

- Αυξημένη υγρασία
- Διόρθωση με επαναθέρμανση

Προθέρμανση (και απαέρωση) νερού τροφοδοσίας

