

Ю.С. Бирюлин, В.Н. Михалкин
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Теплота сгорания имеет важное значение для оценки пожарной опасности веществ, а также является показателем практической ценности топлива. Различают стандартную высшую и низшую теплоту сгорания: если вода, содержащаяся в топливе и образующаяся при сгорании водорода топлива, присутствует в виде жидкости, то количество выделившейся теплоты характеризуется высшей теплотой сгорания (Q_v), если – в виде пара, то теплота сгорания называется низшей (Q_n). В справочной литературе приводятся значения теплот сгорания небольшого количества веществ и материалов. Поэтому для расчета теплот сгорания приводятся различные эмпирические формулы, например Коновалова-Хандрика для сложных органических соединений, в которых используются структурные константы, учитывающие структурные группы, входящие в органическое соединение.

Также низшую теплотворную способность или теплоту сгорания твердых и жидких топлив приближенно можно определить с помощью эмпирической формулы Д.И. Менделеева

$$Q_n = \alpha C + \beta H + \gamma S - \delta O - \eta W,$$

где C, H, S, W – содержание углерода, водорода, серы и влаги в горючем веществе в процентах; O – сумма кислорода и азота в горючем веществе в процентах; $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta$ – эмпирические коэффициенты.

Низшую теплотворную способность для смеси сухих горючих газов можно определить из соотношения:

$Q_n = 25,8H_2 + 30,2CO + 85,6CH_4 + 152,3C_2H_6 + 218,0C_3H_8 + 283,4C_4H_{10} + 348,9C_5H_{12} + 133,8C_2H_2 + 141,1C_2H_4 + 205,4C_3H_6 + 271,1C_4H_8 + 330,6C_5H_{10} + 335,3C_6H_6 + 55,9H_2S$, ккал/м³, здесь H_2, CO, CH_4 и т.д. – проценты объёмного содержания газов в смеси.

Кроме того, теплоту сгорания можно определить при помощи термодинамических расчётов по известным энтальпиям образования исходных веществ и продуктов горения.

В цикле публикаций [1-4] для восполнения пробелов в справочных данных рассчитывались значения теплоты сгорания газообразных, жидких и твердых веществ по формуле Д.И. Менделеева без учёта того, что она была предложена только для приближенной оценки низшей теплотворной способности твердых и жидких топлив. Не был также проведён анализ точности и надежности эмпирических коэффициентов, которые были получены при обработке результатов небольшого количества экспериментальных данных. Кроме того, результаты расчетов, опубликованные в статьях, показывают, что для горючих, имеющих одинаковую брутто-формулу, но разные структуры строения, теплоты сгорания будут одина-

ковые, что явно противоречит положениям термодинамики, т.к. энтальпии образования исходных горючих веществ будут разные, и, следовательно, должны различаться и теплоты сгорания данных горючих.

В проведённой авторами работе для оценки высшей и низшей теплоты сгорания проводились термодинамические расчёты, при помощи которых можно учесть не только брутто-формулу горючего и его структуру, но и проанализировать изменения теплоты сгорания при изменении окислителя.

При проведении термодинамических расчётов по методу минимизации термодинамических потенциалов решалась так называемая ТР-задача, т.е. определялся равновесный состав смеси и другие термодинамические параметры (энтальпия образования продуктов реакции) при нормальных условиях: $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$ [9]. Расчет термодинамического равновесия по методике минимизации термодинамических потенциалов включает следующую систему уравнений:

уравнения баланса химических элементов

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, L; \quad (1)$$

уравнения, определяющие условия минимизации энергии Гиббса

$$\mu_j + \sum_{i=1}^L a_{ij} \lambda_i = 0, \quad j = 1, \dots, N; \quad (2)$$

уравнение состояния идеального газа

$$p = \rho R T \sum_{j=1}^N n_j; \quad (3)$$

уравнения, определяющее термодинамический процесс с заданным давлением и температурой

$$p = p_0; \quad (4)$$

$$T = T_0, \quad (5)$$

где L – число химических элементов в системе; n_j – количество кмоль j -го элемента в килограмме смеси; a_{ij} – число k_2 -атомов i -го элемента в кмоль j -го вещества; b_i^0 – число k_2 -атомов i -го элемента в килограмме начальной смеси; λ_i – лагранжевы множители; N – число продуктов (веществ) в смеси; p_0 – начальное (заданное) давление в смеси; ρ – плотность смеси; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; T_0 – начальная (заданная) температура; h_0 – удельная энтальпия исходной смеси; h – удельная энтальпия смеси; μ_j – химический потенциал j -го компонента смеси.

Система уравнений нелинейная и решается итерационным методом Ньютона. Энтальпия компонент продуктов реакции рассчитывалась по

данным термодинамических справочников для вычислительной программы в виде файла термодинамических данных. Энтальпию исходных компонентов, если они отсутствуют в файле термоданных, можно напрямую задавать при вводе состава смеси, что значительно облегчает расчеты для изомеров.

В табл. 1 приведены результаты расчетов высшей и низшей теплоты сгорания, полученные в данной работе, и известные справочные данные для этих горючих. Высшая теплота сгорания определялась как разница энтальпий образования продуктов сгорания и энтальпии исходной горючей смеси при нормальных условиях и стехиометрическом соотношении горючего и кислорода. Низшая теплота сгорания определялась также как и высшая теплота сгорания из термодинамического расчета энтальпии продуктов сгорания при условии, что вода находится в газообразном состоянии. Промоделировать такие условия при выполнении расчетов очень просто, достаточно исключить из банка термодинамических данных, который используется для расчёта, воду в виде жидкой фазы как компонент продуктов реакции.

Таблица 1

Теплота сгорания различных горючих в кислороде

Горючее вещество	Хим. формула	Справочные данные, МДж/кг		Результаты расчетов, МДж/кг	
		высшая	низшая	высшая	низшая
Водород	H ₂	142,98	141,87	141,79	119,95
Оксид углерода	CO	10,05	10,1	10,10	10,10
Метан	CH ₄	55,73	50,00	55,41	50,00
Этан	C ₂ H ₆	51,99	47,45	51,779	47,48
Этилен	C ₂ H ₄	50,24	47,54	50,20	47,16
Этин (ацетилен)	C ₂ H ₂	49,82	48,20	49,80	48,22
Пропан	C ₃ H ₈	50,37	46,45	50,25	46,35
н-Бутан	n-C ₄ H ₁₀	49,61	47,33	49,40	45,71
изо-Бутан	i-C ₄ H ₁₀	49,48	47,21	49,26	45,57
н-Пентан	n-C ₅ H ₁₂	48,73	45,38	48,91	45,34
н-Октан	n-C ₈ H ₁₈	47,97	44,77	48,15	44,78
Бензол	C ₆ H ₆	41,87	40,00	41,72	40,14
Метанол	CH ₃ OH	22,69	19,83	22,63	19,92
Этанол	C ₂ H ₅ OH	29,73	26,78	29,61	26,80
Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	30,75	30,79	30,76	28,55
Пропилен	C ₃ H ₆	52,02	46,04	48,82	45,78

Из таблицы видно, что результаты расчетов высшей и низшей тепло-

ты сгорания хорошо согласуются со справочными данными рассмотренных горючих. Следует особо отметить, что теплота сгорания изомеров отличается, это видно из проведенного расчета на примере н-бутана и изобутана и справочных данных для этих изомеров.

В табл. 2 для сравнения приведены результаты расчетов высшей и низшей теплоты сгорания некоторых горючих в кислороде и воздухе при стехиометрическом соотношении компонент. Результаты расчетов полностью совпадают для нижней теплоты сгорания горючих в кислороде и воздухе, т.е. на низшую теплоту сгорания не оказывает влияние разбавление кислорода инертным газом. Высшая теплота сгорания в воздухе примерно на 1,2 % меньше, чем в кислороде.

Таблица 2

Теплота сгорания некоторых горючих в кислороде и воздухе

Горючее вещество	Хим. формула	Высшая, МДж/кг		Низшая, МДж/кг	
		кислород	воздух	кислород	воздух
Водород	H ₂	141,79	140,47	119,95	119,95
Метан	CO	55,41	54,75	50,00	46,97
Этан	CH ₄	51,779	51,16	47,48	47,48
Этилен	C ₂ H ₆	50,20	49,63	47,16	47,16
Ацетилен	C ₂ H ₄	49,80	49,29	48,22	48,22
Пропан	C ₂ H ₂	50,25	49,65	46,35	46,35
н-Пентан	C ₃ H ₈	48,91	48,32	45,34	45,35
н-Октан	n-C ₄ H ₁₀	48,15	47,57	44,78	44,78
Бензол	i-C ₄ H ₁₀	41,72	41,21	40,14	40,14
Метанол	n-C ₅ H ₁₂	22,63	22,38	19,92	19,92
Этанол	n-C ₈ H ₁₈	29,61	29,26	26,80	26,80
Ацетон	C ₆ H ₆	30,76	30,39	28,55	28,55
Пропилен	CH ₃ OH	48,82	48,25	45,78	45,78

Для водорода был проведен расчет теплоты сгорания также в атмосфере хлора и фтора. Теплота сгорания водорода с хлором составила 91,58 МДж/кг, а с фтором – 270,4 МДж/кг, т.е. при горении в атмосфере более активного окислителя, чем кислород, теплота сгорания значительно возрастает.

На основании полученных результатов, можно сделать вывод о возможности оценки значений высшей, низшей и эффективной теплоты сгорания любых горючих при помощи проведения термодинамических расчётов по методу минимизации термодинамических потенциалов.

Литература

1. Земский Г.Т., Простов Е.Н., Зуйков В.А., Ильичев А.В. Теплота сгорания некоторых индивидуальных углеводородов // Пожарная безопасность. -2004. № 4. -С.54-60.
2. Земский Г.Т., Простов Е.Н., Зуйков В.А., Ильичев А.В. Теплота сгорания углеводородов состава $C_xH_yO_z$ // Пожарная безопасность.-2005. № 1. -С.55-93.
3. Земский Г.Т., Простов Е.Н., Зуйков В.А., Ильичев А.В. Теплота сгорания углеводородов состава $C_xH_yN_z$ // Пожарная безопасность. -2005. № 4. -С.83-95.
4. Земский Г.Т., Простов Е.Н., Зуйков В.А., Ильичев А.В. Теплота сгорания углеводородов состава $C_xH_yN_zO_n$ // Пожарная безопасность. – 2005. №5. – С.43-69.
5. Михалкин В.Н. Термодинамический расчёт детонации в плохо перемешанных газовых смесях // ФГВ, 1996, Т.32, № 1. -С.66-70.