



УДК 622.48.01

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

CALCULATION OF THERMODYNAMICS OF COMBUSTION HYDROCARBON MIXTURES

Хабибуллаев Амет Жандуллаевич
 ассистент,
 Каракалпакский госуниверситет имени Бердак
 bjd1962@mail.ru

Ризаев Абдумалик Набиевич
 профессор,
 Ташкентский институт
 инженеров железнодорожного транспорта

Аннотация. В статье показаны алгоритмы расчета равновесного состояния продуктов сгорания горючих смесей в воздухе в широком диапазоне температур, давлений и концентраций. Отмечено, что алгоритм основан на обобщении и систематизации термодинамических и математических методов с использованием наиболее точных данных индивидуальных веществ.

Ключевые алгоритм, углеводородовоздушная смесь, взрыв, горение, энтальпия, энергия, температура, пары нефтепродуктов, уравнение, газовый поток.

Habibullaev Amet Jandullaevich
 Assistant,
 Karadalkpak State University
 named after Berdak
 bjd1962@mail.ru

Rizaev Abdumalik Nabievich
 Professor,
 Tashkent Institute of Railway Engineers

Annotation. In this article shows algorithm to calculation balance condition of a product combustible fuel mixing in air in wide diapasons temperature, pressure and concentration. To mark the algorithm on base to generalize and systematization thermodynamics and mathematics methods with to make use more exactitude data individual substance.

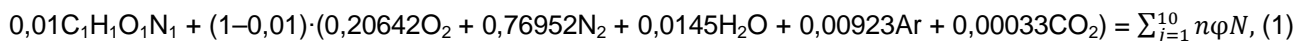
Keywords: algorithm, hydrocarbon-air mixture, explosion, combustion, enthalpy, energy, temperature, vapors of petroleum products, equation, gas flow.

Закон термодинамики позволяют вычислить необходимые для описания процессов горения параметры: коэффициент расширения продуктов сгорания при начальных условиях $E = M_1 T_1 / M_2 T_2$ отношения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме $y = c_p / c$ как для свежей смеси, так и для продуктов сгорания; максимальное давление взрыва p_e ; адиабатическую температуру продуктов сгорания в изобарических и изохорических условиях, состав продуктов сгорания [1].

В настоящей работе мы попытались описать алгоритм расчета равновесного состояния продуктов сгорания C-H-O-N- содержащих горючих в воздухе в широком диапазоне начальных температур, давлений и концентраций. Алгоритм основан на обобщении и систематизации термодинамических и математических методов с использованием наиболее точных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

Для повышения достоверности результатов в расчетах необходимо учитывать не только кислород и азот воздуха, но и другие входящие в его состав газы – Ar, H₂O, CO₂. Увеличение числа компонентов продуктов сгорания до 19 (H₂, H₂O, CO₂, N₂, Ar, C-газ, H, O, N, CO, CH₄, HCN, O₂) и проведение расчетов с учетом состава воздуха средней влажности (0,20642O₂ + 0,76952N₂ + 0,0145H₂O + 0,00923Ar + 0,00033CO₂) не усложняют вычисления на компьютере, использование которого позволяет существенно сократить время расчетов при одновременном повышении их точности в сравнении с приближенным подходом без использования компьютера [2].

Брутто-реакция для сгорания горючего в воздухе средней влажности в расчете на моль свежей смеси может быть записана в виде:



где φ – объемная концентрация горючего в свежей смеси.

Суммарное число атомов в системе, вычисленное по составу свежей смеси, равно:

$$S = 0,01\varphi \cdot (w + x_1 + y_1 + z_1) + (1 - 0,01\varphi) \cdot (2 \cdot 20642 + 2 \cdot 0,76952 + 3 \cdot 0,00033). \quad (2)$$

Отношения числа атомов соответственно углерода, водорода, азота и аргона к числу атомов кислорода являются константами для конкретной смеси и не зависят от термодинамического состояния замкнутой системы:

$$\alpha = \frac{\omega_1 \cdot 0,01\varphi_f + 0,00033 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0}, \quad (3)$$



$$\beta = \frac{x_1 \cdot 0,01\varphi_f + 2 \cdot 0,0145 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0}, \quad (3.1)$$

$$\gamma = \frac{z_1 \cdot 0,01\varphi_f + 2 \cdot 0,76952 \cdot (1 - 0,01\varphi_f)}{S_0}, \quad (4)$$

$$S_0 = [y_1 \cdot 0,01\varphi_f + (0,0145 + 2 \cdot 0,00033 + 2 \cdot 0,20642) \cdot (1 - 0,01\varphi_f)]. \quad (5)$$

Для адиабатического процесса горения в изобарических условиях закон сохранения энергии эквивалентен закону сохранения энтальпии замкнутой системы

$$H_i = H_j, \quad (6)$$

где H – энтальпия, а индексы i и j обозначают соответственно параметры свежей смеси и продуктов сгорания.

Энтальпия моля свежей смеси:

$$H = 0,01H_T + (1 - 0,01) H_{T_1}, \quad (7)$$

где H_1 и H_{T_1} – энтальпия соответственно горючего и воздуха при начальной температуре T_1 . Зависимость энтальпии горючего и воздуха от начальной температуры в диапазоне от 250 до 500 К задается полиномом четвертой степени:

$$H = \Delta H_f(298) + H(T_1) - H(298) = h_0 + h_1(T_1 - T_0) + h_2(T_1 - T_0)^2 + h_3(T_1 - T_0)^3 + h_4(T_1 - T_0)^4, \quad (8)$$

где $\Delta H_f(298)$ – энтальпия образования вещества при температуре 298 К; $H(T)$ – энтальпия при температуре T ; h_0-h_4 – численные коэффициенты, определяемые решением системы линейных уравнений, например, методом исключения Гаусса-Жордана [3]; T_0 – некоторое произвольное постоянное значение температуры.

Энтальпия продуктов сгорания, полученных при сжигании моля свежей смеси:

$$H_j = \left(\sum_{\varphi=1}^{19} \nu_{\varphi} \right) \cdot \sum_{j=1}^{19} [X_j \cdot H_T^j], \quad (9)$$

где сумма в круглых скобках равна числу молей продуктов при сгорании одного моля свежей смеси; X_j – мольная доля j -го компонента продуктов сгорания; H_T^j – энтальпия j -го продукта сгорания при температуре T .

Значения энтальпий:

$$H_T^j = \Delta H_f^j(298) + H^j(T) - H^j(298). \quad (10)$$

Определяли по зависимости приведенной энергии Гиббса от температуры $\Phi(T)$ в диапазоне температур от 500 до 6000 К. Известно, что:

$$H(T) = H(0) + T^2 \frac{\partial \Phi(T)}{\partial T}. \quad (11)$$

При горении в изохорических условиях, например при взрыве газа в бомбе постоянного объема, переход системы из исходного равновесного термодинамического состояния в конечное происходит с сохранением внутренней энергии. Давление взрыва газовой смеси в замкнутой бомбе определяется по отношению уравнений состояния идеального газа для продуктов сгорания и свежей смеси. Для нахождения равновесного состава продуктов сгорания необходимо решить систему, включающую в себя 5 линейных (уравнения сохранения массы) и нелинейных (уравнения химического равновесия) алгебраических уравнений. Показатели адиабат для свежей смеси и продуктов сгорания определяются с использованием уравнения Майера по формуле:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_p - R}, \quad (12)$$

где γ – показатель адиабаты; c_p – мольная теплоемкость при постоянном давлении; R – универсальная газовая постоянная.



Теплоемкость смеси идеальных газов вычисляется по формуле:

$$c_p = \sum_j c_{pj} X_j \quad (13)$$

Для свежей смеси значения определяются дифференцированием выражения (11) для энтальпии газов исходной смеси (горючего и воздуха) по температуре T для продуктов сгорания – по выражениям, полученным в результате дифференцирования уравнения (12) по температуре T .

При расчетах процессов горения в постоянном объеме константу равновесия $K_i(T)$ зависящую для идеального газа только от температуры, при которой рассчитывается равновесие, и не зависящую от давления, целесообразно записать не через мольные доли X_i как это сделано при расчетах горения в изобарических условиях в уравнениях (10)-(11), а через количество молей. При переходе от мольных долей к числу молей в изохорическом процессе в уравнениях сохранения массы (11)-(12) необходимо заменить значения X_j на соответствующие n_j . Уравнение (13) этом запишется в виде:

$$S = 3n_{CO_2} + 2n_{CO} + 2n_{O_2} + 3n_{H_2O} + 2n_{H_2} + 2n_{OH} + n_H + n_O + 2n_{N_2} + 2n_{NO} + \\ + 3n_{O_3} + 3n_{NO_2} + 5n_{HNO_3} + 3n_{HCN} + 5n_{CH_4} + n_C + 4n_{NH_3} + n_N + n_{Ar}. \quad (14)$$

После умножения обеих частей уравнения (13) на можно вычислить сумму $\sum n_j$, необходимую для вычисления давления взрыва газовой смеси в бомбе постоянного объема по уравнению (14). Опишем метод решения системы уравнений (12), (13)–(14), содержащей 21 неизвестную величину: 19 мольных долей продуктов сгорания X_j суммарное число молей продуктов при сгорании моля свежей смеси $\sum n_j$ и энтальпию продуктов сгорания H_j . В качестве независимых переменных выбраны мольные доли водорода, воды, диоксида углерода, азота и аргона ($X_{H_2} = A, X_{H_2O} = B, X_{CO_2} = C, X_{N_2} = D, X_{Ar} = E$). Мольные доли остальных 14 продуктов сгорания выражаются через константы равновесия и выбранные независимые переменные из уравнений (12)–(13). Далее перепишем уравнения (12)–(13) и (14) соответственно в виде:

$$\begin{aligned} F(A, B, C, D, E) &= 0, \\ G(A, B, C, D, E) &= 0, \\ H(A, B, C, D, E) &= 0, \\ J(A, B, C, D, E) &= 0, \\ I(A, B, C, D, E) &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Линеаризовав систему уравнений (15) разложением в ряд Тейлора с точностью до членов, содержащих первые производные, получаем:

$$\begin{aligned} F_A \delta A + F_B \delta B + F_C \delta C + F_D \delta D + F_E \delta E &= -F_0; \\ G_A \delta A + G_B \delta B + G_C \delta C + G_D \delta D + G_E \delta E &= -G_0; \\ H_A \delta A + H_B \delta B + H_C \delta C + H_D \delta D + H_E \delta E &= -H_0; \\ J_A \delta A + J_B \delta B + J_C \delta C + J_D \delta D + J_E \delta E &= -J_0; \\ I_A \delta A + I_B \delta B + I_C \delta C + I_D \delta D + I_E \delta E &= -I_0, \end{aligned} \quad (16)$$

где $F_A = \partial F / \partial A, F_0 = F(A_0, B_0, C_0, D_0, E_0)$ и т.д. (индекс 0 обозначает исходные значения величин).

Система уравнений (16) содержит пять неизвестных $\delta A, \delta B, \delta C, \delta D, \delta E$ – являющихся приращениями к исходным известным – $\delta A, \delta B, \delta C, \delta D, \delta E$ являющихся приращениями к исходным значениям мольных долей A, B, C, D, E . Система может быть решена различными методами, например вычислением и делением друг на друга детерминантов соответствующих матриц системы уравнений (16) либо использованием метода исключения Гаусса-Жордана.

При предполагаемом значении равновесной температуры продуктов сгорания T вычисляют значения констант равновесия K_1-K_4 . Затем определяют по исходным значениям независимых переменных A, B, C, D, E значения остальных мольных долей продуктов сгорания, а следовательно, и коэффициенты системы уравнений (16). Затем, решив эту систему уравнений, находят новые значения $A = A_0 + \delta A, B = B_0 + \delta B, C = C_0 + \delta C, D = D_0 + \delta D, E = E_0 + \delta E$. Итерационный процесс повторяют до тех пор, пока абсолютные значения отношений $\delta A/A, \delta B/B, \delta C/C, \delta D/D, \delta E/E$ не станут меньше определенной величины, равной, например, $\varepsilon_H = 10^{-7}$.

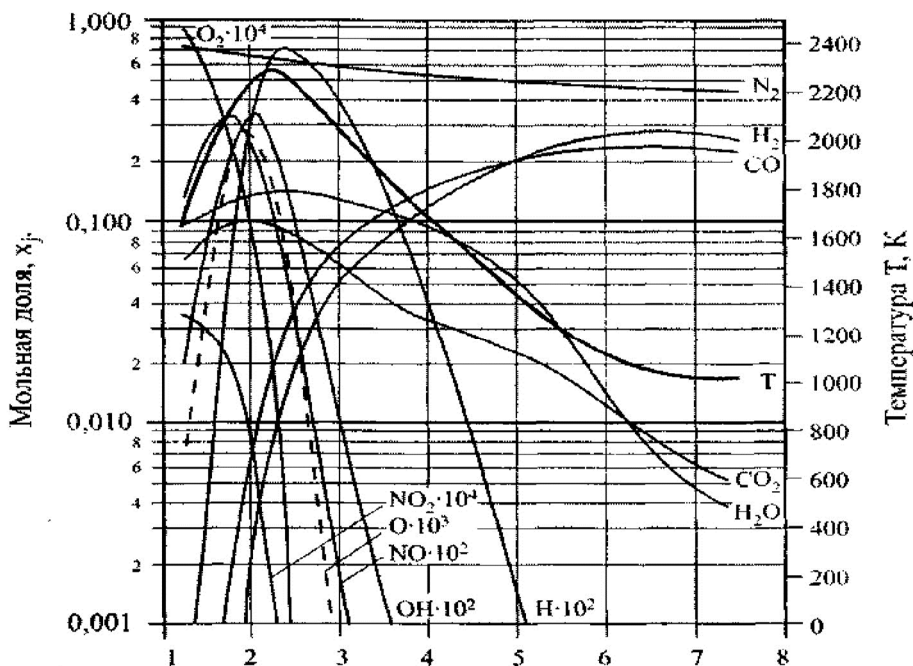


Рисунок 1 – Зависимость состава и температуры продуктов сгорания гексано-воздушной смеси при давлении 0,101 МПа и начальной температуре 298 К от концентрации гексана

Таким образом, определяют равновесный состав продуктов сгорания при предполагаемой температуре T . По равновесному составу продуктов позволяет вычислять значения энтальпии H_j продуктов сгорания по формуле (16). При горении в изохорических условиях порядок вычислений аналогичен описанному выше. Отличие, как уже отмечалось, заключается в том, что расчет проводится не для мольных долей, а для числа молей и вместо энтальпий вычисляют внутреннюю энергию свежей смеси и продуктов сгорания.

Литература:

1. Зельдович С.Н. Термодинамика процессов горения. – М. : Химия, 1978.
2. Охроменко А.С., Серебренников Д.С. Применение численных методов моделирования для анализа риска и разработки противопожарных мероприятий на объектах нефтегазовой отрасли // Журнал Известия ВУЗов. – 2009. – Серия: Химия и химическая технология. – № 4. – С. 34–36.
3. Маркеев А.А. Методика расчета численных значений частоты пожаров // Безопасность труда в промышленности. – 2004. – № 9. – С. 38–42.

References:

1. Zeldovich S.N. Thermodynamics of combustion processes. – M. : Chemistry, 1978.
2. Ochromenko A.S., Serebrennikov D.S. Numerical modeling methods application for risk analysis and development of fire prevention measures at oil and gas industry facilities // Journal Izvestiya VUZov. – 2009. – Series: Chemistry and chemical technology. – № 4. – P. 34–36.
3. Markeyev A.A. Calculation method for the numerical values of the fire frequency // Labor safety in industry. – 2004. – № 9. – P. 38–42.