

**Е. С. Прохоров**

*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090, Россия*

*prokh@hydro.nsc.ru*

## **РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ УГЛЕРОДОКИСЛОРОДНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Численно решена задача определения при заданных внешних параметрах (давлении и температуре) равновесных состояний реагирующей термодинамической системы из молекул веществ, состоящих только из атомов кислорода и углерода. При этом предполагалось, что при сдвиге химического равновесия системы в результате протекания химической реакции, среди ее газообразных продуктов может присутствовать и конденсированный углерод в виде взвеси ультрадисперсных частиц графита. В расчетах варьировались давление, температура и отношение концентрации атомов кислорода и углерода. Определены условия, при которых в продуктах реакции появляется конденсат углерода и термодинамическая система из гомогенной становится гетерогенной.

*Ключевые слова:* продукты сгорания, химическое равновесие, конденсация углерода.

### **Введение**

При решении целого ряда научных и прикладных задач в области физики горения и детонации газов давно и успешно применяются методы, разработанные для расчета равновесных течений продуктов сгорания различных видов углеводородного топлива [1; 2]. При описании таких течений обычно полагают, что скорость установления химического равновесия намного превышает скорость изменения внешних параметров, т. е. химическую реакцию можно считать мгновенной. Однако сформулированные в [1; 2] положения не охватывают такие важные для практики случаи, когда при недостатке кислорода в продуктах сгорания может присутствовать не только газообразный, но и конденсированный углерод. Отметим, что к такому способу получения углеродного конденсата в последнее время значительно повысился интерес, поскольку он позволяет получать особые формы наноразмерных частиц углерода [3; 4], которые востребованы

для производства химических источников тока, изделий микроэлектроники, композиционных материалов, адсорбентов и т. п.

В работе [5] была анонсирована компьютерная программа «Безопасность», которая, по мнению авторов, способна описывать химическое равновесие для конденсированных компонентов в продуктах детонации. При этом утверждается, что их вычислительный алгоритм частично совпадает с методами расчета, представленными в работе [2] для газообразной химически реагирующей системы. Но в то же время ничего не говорится о предположениях, которые использованы для межфазного равновесия в гетерогенной среде (это касается и более поздней публикации тех же авторов [6]). В [3] проведено сопоставление с экспериментом полученных с помощью [5; 6] расчетов скорости детонации в зависимости от мольной доли топлива в ацетиленокислородных и ацетиленовоздушных смесях. Расчеты выполнены для двух предельных случаев: первый, когда углерод находится в

продуктах детонации только в газообразном состоянии, а второй – только в конденсированном состоянии. Установлено, что в обоих случаях для диапазона концентраций топлива, когда, по расчетам, в результате сдвига химического равновесия за детонационным фронтом появляется углерод, численное решение существенно отличается от опытных данных. Экспериментальные точки располагаются примерно посередине между расчетными кривыми на графике, когда концентрация ацетилена  $C_2H_2$  в исходной смеси превышает концентрацию кислорода  $O_2$ . Это может означать, что в продуктах детонации одновременно присутствуют газообразная и конденсированная фаза углерода, и нужны особые подходы к расчету химического равновесия в таких термодинамических системах. Поэтому к рассчитанным параметрам детонации для переобогащенных углеводородным топливом смесей в [3] следует относиться как к оценке.

Задача расчета равновесия состоит в определении химического состава (молярных долей компонентов) продуктов реакции при фиксированных двух внешних параметрах, обычно это давление  $p$  и температура  $T$ . При изменении хотя бы одного внешнего параметра будут происходить сдвиг равновесия и изменение химического состава. Продукты реакции представляют собой смесь молекул различных веществ. Зная химический состав такой смеси, можно определить для нее среднюю молярную массу, плотность, удельную (на единицу массы) внутреннюю энергию, тепловой эффект химической реакции, что является необходимым при теоретическом описании многих стационарных и нестационарных газодинамических процессов.

В настоящей работе решена задача расчета равновесных состояний реагирующей термодинамической системы с учетом того, что среди компонентов химической реакции одна часть свободного углерода может находиться в газообразном состоянии, а другая – в конденсированном состоянии. При этом предполагали, что конденсат углерода является графитом, теплофизические свойства которого для достаточно широкого диапазона значений  $p$  и  $T$  известны [7]. Для упрощения теоретического анализа рассмотрена ситуация, когда все молекулы веществ, входящих в закрытую термодинами-

ческую систему, состоят только из атомов кислорода и углерода.

### Постановка задачи

Атомарный состав реагирующей термодинамической системы, которая не обменивается веществом с внешней средой, будем характеризовать относительными концентрациями атомов кислорода  $n_O$  и углерода  $n_C$ , связанными следующим соотношением:

$$n_O + n_C = 1. \quad (1)$$

Полагаем, что продукты химической реакции, протекающей в такой системе, могут иметь только следующий равновесный состав (доля остальных веществ незначительна):

$$b_{CO_2} CO_2 + b_{CO} CO + b_{O_2} O_2 + b_O O + b_C C + b_{C_g} C_g, \quad (2)$$

где  $b_s$  – стехиометрический коэффициент вещества  $s = \{CO_2, CO, O_2, O, C, C_g\}$ . Символом  $C_g$  обозначен конденсат углерода, который в нашем случае можно представить в виде взвеси (ультрадисперсной пыли) частиц графита, размерами которых можно пренебречь. Все остальные вещества являются газообразными и могут быть описаны моделью идеального газа.

Сопоставляя (1) и (2), можно получить два уравнения атомарного баланса: одно для кислорода

$$n_O = 2b_{CO_2} + b_{CO} + 2b_{O_2} + b_O, \quad (3)$$

а другое уравнение для углерода

$$n_C - b_{C_g} = b_{CO_2} + b_{CO} + b_C. \quad (4)$$

Обозначим общее число молей газообразных веществ, участвующих в химической реакции в точке равновесия

$$b = b_{CO_2} + b_{CO} + b_{O_2} + b_O + b_C. \quad (5)$$

Тогда уравнения (3)–(5) можно представить в следующем виде:

$$n_{\text{O}}/b = 2y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} + 2y_{\text{O}_2} + y_{\text{O}}, \quad (6)$$

$$(n_{\text{C}} - b_{\text{C}_g})/b = y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} + y_{\text{C}}, \quad (7)$$

$$y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} + y_{\text{O}_2} + y_{\text{O}} + y_{\text{C}} = 1, \quad (8)$$

где  $y_s = b_s/b$  – мольная доля газообразного компонента  $s$ , парциальное давление которого теперь можно определить как  $p_s = py_s$ .

Отметим, что для конденсата углерода парциальное давление полагаем равным нулю.

Дополним эти соотношения тремя уравнениями химического равновесия

$$\begin{aligned} K_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}_2} &= p^2 y_{\text{C}} y_{\text{O}}^2, \\ K_{\text{CO}} y_{\text{CO}} &= p y_{\text{C}} y_{\text{O}}, \\ K_{\text{O}_2} y_{\text{O}_2} &= p y_{\text{O}}^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где константы равновесия  $K_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2}(T)$ ,  $K_{\text{CO}} = K_{\text{CO}}(T)$ ,  $K_{\text{O}_2} = K_{\text{O}_2}(T)$  являются известными функциями от температуры [7].

При заданных значениях давления  $p$ , температуры  $T$  и относительной концентрации атомов кислорода  $n_{\text{O}}$  (или с учетом (1) углерода  $n_{\text{C}}$ ) система (6)–(9) для расчета равновесного состояния термодинамической системы содержит 6 уравнений для 7 неизвестных:  $b$ ,  $y_{\text{CO}_2}$ ,  $y_{\text{CO}}$ ,  $y_{\text{O}_2}$ ,  $y_{\text{O}}$ ,  $y_{\text{C}}$ ,  $b_{\text{C}_g}$ .

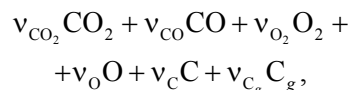
Чтобы замкнуть систему, нужно дополнительное условие, определяющее величину какой-либо переменной.

### Метод решения

Для численного решения нелинейной системы уравнений (6)–(9), использовался метод Ньютона [8]. В начале расчеты мольных долей газообразных компонентов  $y_s$  и  $b$  выполнялись при предположении, что весь свободный углерод сосредоточен только в газообразной фазе, т. е.  $b_{\text{C}_g} = 0$ . Затем парциальное давление  $p_{\text{C}} = py_{\text{C}}$  сопоставлялось с давлением насыщенного пара для графита  $p_*$  при той же температуре. Для этого использовались справочные данные для зависимости  $p_* = p_*(T)$  – кривой равновесия газообразной и конденсированной фаз графита [7].

Если  $p_{\text{C}}$  было меньше  $p_*$ , это являлось подтверждением, что при заданных входных параметрах ( $n_{\text{O}}, p, T$ ) в равновесном составе продуктов реакции конденсат углерода отсутствует ( $b_{\text{C}_g} = 0$ ), и дальнейшее решение задачи заканчивалось. В противном случае, когда  $p_{\text{C}} > p_*$  и возможна конденсация углерода ( $b_{\text{C}_g} \neq 0$ ), систему уравнений (6)–(9) необходимо решить еще раз при следующем условии:  $y_{\text{C}} = p_*(T)/p$ , т. е. полагаем при равновесии выполнение равенства  $p_{\text{C}} = p_*$ . Теперь, зная величину  $y_{\text{C}}$ , можно однозначно определить и другие неизвестные переменные, включая  $b_{\text{C}_g}$ .

Для удобства трактовки результатов расчета, отнормируем стехиометрические коэффициенты в (2). Для этого разделим их на суммарное число всех веществ (не только газообразных)  $b + b_{\text{C}_g}$ . Тогда распределение вещества в 1 моле реагирующей смеси при равновесии можно представить в следующем виде:



где  $v_s$  – мольная доля вещества  $s = \{\text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{O}, \text{C}, \text{C}_g\}$ . При этом всегда  $\sum_s v_s = 1$ .

### Анализ результатов расчета

Предварительные расчеты равновесных состояний реагирующей углеродокислородной термодинамической системы выполнены при давлении  $p = 1$  атм для диапазона температур 2000–5000 К, характерных для продуктов сгорания углеводородов [2]. Относительная концентрация кислорода в системе варьировалась в следующих пределах:  $0 < n_{\text{O}} < 1$ .

Некоторые результаты таких расчетов представлены в таблице, прочерк в таблице означает, что рассчитанное значение для мольной доли вещества  $v_s < 10^{-4}$  (менее 0,01 %).

Расчеты равновесных состояний  
реагирующей углеродокислородной термодинамической системы

$n_O$	$n_C$	$v_{CO_2}$	$v_{CO}$	$v_{O_2}$	$v_O$	$v_C$	$v_{C_g}$
при $p = 1$ и $T = 2000$ К							
0,1	0,9	–	0,1111	–	–	–	0,8889
0,2	0,8	–	0,25	–	–	–	0,75
0,3	0,7	–	0,4286	–	–	–	0,5714
0,4	0,6	–	0,6666	–	–	–	0,3334
0,5	0,5	–	1	–	–	–	–
0,6	0,4	0,5	0,5	–	–	–	–
0,7	0,3	0,8528	0,0029	0,144	0,0003	–	–
0,8	0,2	0,4987	0,001	0,4999	0,0004	–	–
0,9	0,1	0,2218	0,0003	0,7773	0,0006	–	–
при $p = 1$ и $T = 3000$ К							
0,1	0,9	–	0,1111	–	–	–	0,8889
0,2	0,8	–	0,25	–	–	–	0,75
0,3	0,7	–	0,4286	–	–	–	0,5714
0,4	0,6	–	0,6666	–	–	–	0,3334
0,5	0,5	–	1	–	–	–	–
0,6	0,4	0,3597	0,5749	0,0423	0,0231	–	–
0,7	0,3	0,4236	0,2872	0,2348	0,0544	–	–
0,8	0,2	0,3014	0,1433	0,4776	0,0777	–	–
0,9	0,1	0,1475	0,0579	0,7005	0,0941	–	–
при $p = 1$ и $T = 4000$ К							
0,1	0,9	–	0,1111	–	–	0,0071	0,8818
0,2	0,8	–	0,25	–	–	0,0158	0,7342
0,3	0,7	–	0,4286	–	–	0,0271	0,5443
0,4	0,6	–	0,6667	–	–	0,0422	0,2911
0,5	0,5	–	0,9992	0,0004	–	0,0004	–
0,6	0,4	0,0245	0,6797	0,0319	0,2639	–	–
0,7	0,3	0,0269	0,4505	0,0869	0,4358	–	–
0,8	0,2	0,0209	0,2706	0,1452	0,5633	–	–
0,9	0,1	0,0112	0,1235	0,2016	0,6637	–	–
при $p = 1$ и $T = 5000$ К							
0,1	0,9	–	0,1111	–	–	0,8889	–
0,2	0,8	–	0,25	–	–	0,75	–
0,3	0,7	–	0,4285	–	–	0,5715	–
0,4	0,6	–	0,6663	–	0,0002	0,3335	–
0,5	0,5	–	0,9798	–	0,0101	0,0101	–
0,6	0,4	0,0013	0,6674	0,0022	0,3289	0,0002	–
0,7	0,3	0,0014	0,4305	0,0065	0,5616	–	–
0,8	0,2	0,0011	0,2519	0,0112	0,7358	–	–
0,9	0,1	0,0006	0,1123	0,0157	0,8714	–	–

На основании этих данных можно сделать следующие выводы. Итак, свободный углерод в заметном количестве появляется

среди продуктов химической реакции, когда кислорода в термодинамической системе не достаточно, чтобы окислить С до оксида

углерода CO (когда отношение  $n_o/n_c < 1$ ). В этом случае всегда имеем  $v_{CO_2} = v_{O_2} = v_O = 0$ . При  $T = 2000$  К (см. таблицу) химический состав продуктов близок к предельно рекомбинированному состоянию, когда можно пренебречь процессом диссоциации молекул на атомы. Отметим, что при  $n_o/n_c = 1$  ( $n_o = n_c = 0,5$ ) продукты реакции на 100 % состоят из CO.

С ростом температуры до 3000 К (см. таблицу) возрастает вероятность реакций разложения для молекул диоксида углерода  $CO_2$  ( $CO_2 \rightarrow CO + O$ ) и кислорода  $O_2$  ( $O_2 \rightarrow O + O$ ). Как результат, для области значений  $n_o/n_c > 1$  в термодинамической системе повышаются концентрации атомарного кислорода O и молекул CO, для которых такая температура еще не достаточна для диссоциации на атомы по схеме:  $CO \rightarrow C + O$ .

Если при относительно невысоких температурах свободный углерод находится в конденсированном состоянии (см. таблицу), то при  $T = 4000$  К уже начинается процесс сублимации графита, и часть  $C_g$  газифицируется, а при  $T = 5000$  К уже весь конденсат углерода переходит в газообразную фазу. Отметим, что при повышенных температурах, за счет диссоциации молекул CO на атомы также возможно присутствие C в продуктах реакции, но с очень маленькими концентрациями, даже в случае  $n_o/n_c = 3/2 > 1$  ( $n_o = 0,6$  и  $n_c = 0,4$ ).

Более подробно проследить за изменениями мольных долей конденсированного  $v_{C_g}$  (сплошные линии) и газообразного  $v_C$  (пунктирные линии) углерода при повышении температуры можно на рис. 1, где представлены в качестве примера результаты расчетов для случая  $n_o/n_c = 3/7 < 1$  ( $n_o = 0,3$  и  $n_c = 0,7$ ). Видно, что при фиксированном давлении  $p$  существует широкий температурный интервал (до 1000 К), внутри которого при равновесии в термодинамической системе одновременно присутствуют две фазы углерода. В точке пересечения сплошной и штриховой линий, построенных при одном значении  $p$ , выполняется равенство  $v_{C_g} = v_C$ .

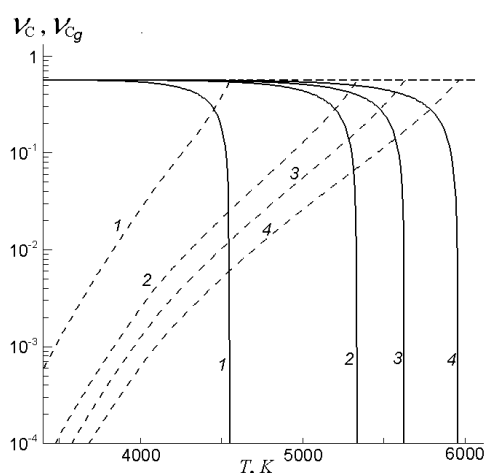


Рис. 1. Расчетные зависимости мольных долей  $v_C$  (пунктирные линии) и  $v_{C_g}$  (сплошные линии) от температуры  $T$  (для  $n_o/n_c = 3/7 < 1$ ) при различных значениях давления:  $p = 1$  атм (1), 10 атм (2), 20 атм (3), 40 атм (4)

Количественная информация о мольных долях  $v_{C_g}$  и  $v_C$  принципиально важна для правильного расчета общего теплового эффекта химической реакции, поскольку энергия, выделяемая в реакции конденсации углерода  $C \rightarrow C_g$ , составляет 711,185 КДж/моль (при  $T = 0$  К) и сопоставима с энергией образования диоксида углерода CO (1071,78 КДж/моль при  $T = 0$  К) [7]. Поэтому значения параметров детонации в [3], рассчитанные для двух крайних случаев, когда 1) в продуктах реакции нет конденсата углерода и 2) в продуктах реакции нет газообразного углерода, значительно отличаются друг от друга.

На рис. 1 для сравнения также представлены аналогичные расчетные зависимости для  $v_{C_g}$  и  $v_C$ , полученные при повышенных  $p = 10 \div 40$  атм. При таких давлениях обычно протекают детонационные процессы в горючих газовых смесях на основе углеводородных топлив при стандартных условиях (с начальными  $p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 298,15$  К) [2]. Видно, что для каждого  $p$  существует некоторое значение пороговой температуры  $T_g$  термодинамической системы (это точка пересечения сплошной линии с осью абсцисс), выше которой в системе присутству-

ют только газообразные продукты реакции, т. е. система является гомогенной. При  $T < T_g$  в системе уже появляются конденсированные частицы, и она становится гетерогенной.

Для всех рассмотренных случаев, когда  $n_o/n_c = \text{const} < 1$ , с ростом давления  $p$  значение пороговой температуры  $T_g$  монотонно возрастает. Графики зависимости  $T_g = T_g(p)$  – кривые пороговой температуры термодинамической системы – приведены на рис. 2, где пунктирной линией обозначены расчеты при  $n_o/n_c \rightarrow 1$  снизу (точнее при  $n_o/n_c = 0,999$ ). Для этого предельного случая мольные доли  $v_c$  и  $v_{c_g}$  уже не превышают  $10^{-3}$ .

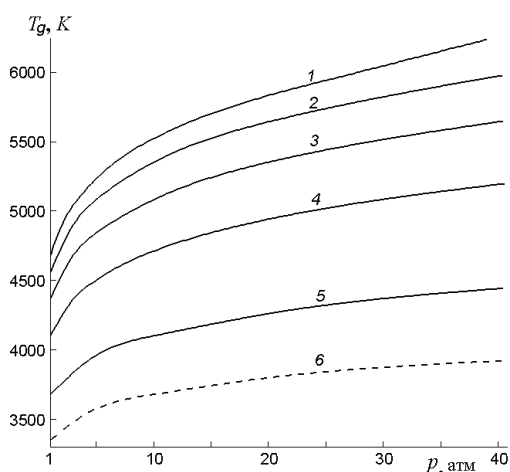


Рис. 2. Кривые пороговой температуры  $T_g = T_g(p)$  для различных соотношений концентраций атомов кислорода  $n_o$  и углерода  $n_c$  в термодинамической системе:  $n_o/n_c = 0,1$  (1); 0,4 (2); 0,7 (3); 0,9 (4); 0,99 (5); пунктирная линия (кривая 6) – расчеты при  $n_o/n_c = 0,999$

Анализируя наши результаты и расчетные данные [1; 2], можно прийти к следующему закономерному выводу: при сгорании углеводородов при недостатке кислорода ( $n_o < n_c$ ) термодинамическую систему, состоящую из продуктов химической реакции, можно условно разбить на 2 подсистемы. Первая из них – это описанная выше углеродокислородная система, среди компонен-

тов которой могут присутствовать только CO, C и  $C_g$ . Во вторую подсистему включаются все остальные возможные компоненты. К их числу можно отнести: молекулярный  $H_2$  и атомарный H водород, азот  $N_2$  и другие одноатомные инертные вещества типа аргона Ag или гелия He. Отметим, что среди них нет таких компонент, как  $H_2O$ , OH, NO, присутствие которых предполагается в расчетах, когда кислорода в избытке [1; 2]. При недостатке кислорода в системе его полностью «забирает на себя» углерод, образуя молекулы CO. Кроме того, при не очень высоких температурах (до 5000 К), характерных для процессов горения и детонации, такие вещества, как  $N_2$  и CO, практически не диссоциируют на атомы. Тогда можно предположить, что эти две подсистемы не обмениваются веществом между собой, находясь при одинаковых внешних параметрах  $p$  и  $T$ . Поэтому по отношению к первой подсистеме вторая подсистема является инертной средой с некоторым парциальным давлением и наоборот. Отметим, что включение в рассмотрение инертной среды не меняет величины отношения концентраций  $n_o/n_c$  (хотя сами значения  $n_o$  и  $n_c$  изменяются). Такой подход уже предельно упрощает расчет равновесных состояний в продуктах сгорания, так как для первой и второй подсистемы можно ограничиться только одной реакцией типа:  $C \rightleftharpoons C_g$  и  $H + H \rightleftharpoons H_2$  соответственно.

Иначе говоря, рассчитать равновесный состав продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода значительно легче, чем при его избытке. Ранее такая закономерность никак не обосновывалась.

### Заключение

Итак, предложена унифицированная методика расчета равновесных состояний реагирующей термодинамической системы с различным содержанием в ней атомов кислорода и углерода, которые могут входить в состав молекул различных веществ. При превышении концентрации атомов углерода над атомами кислорода показана возможность появления среди продуктов химической реакции, протекающей в системе, одновременно газообразной и конденсиро-

ванной фаз углерода. Численный анализ выполнен в предположении, что конденсат углерода представляет собой взвесь частиц графита. На  $(p, T)$  – диаграмме состояний термодинамической системы определены кривые для пороговой температуры, выше которой все продукты химической реакции будут только газообразными.

### Список литературы

1. Эйзен С., Гросс Р., Ривлин Т. Теоретический расчет газовой детонации // Вопросы ракетной техники. 1961. № 1. С. 20–32.
2. Николаев Ю. А., Топчиян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 393–404.
3. Васильев А. А., Пинаев А. В. Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 3. С. 81–94.
4. Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Громилов С. А. и др. Диагно-

стика структуры и состава ультрадисперсного углерода, получаемого детонационным способом // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 5, С. 1031–1034.

5. Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В., Топчиян М. Е. Параметры детонационных волн при повышенных давлениях и температурах // Химическая физика. 1997. Т. 16, № 11. С. 114–118.

6. Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В. Характеристики горения и детонации гидразина и его метилпроизводных // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 3. С. 81–96.

7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.

8. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.

Материал поступил в редколлегию 10.02.2018

**E. S. Prokhorov**

Lavrentiev Institute of Hydrodynamics SB RAS  
15 Academician Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

prokh@hydro.nsc.ru

### COMPUTATION OF EQUILIBRIUM STATES OF REACTING CARBON-OXYGEN THERMODYNAMIC SYSTEM

The problem of determining the equilibrium states of reacting thermodynamic system that is the molecules of substances consisting of only oxygen and carbon atoms has been numerically solved basing on given external parameters (pressure and temperature). Here it has been assumed that the shift of system chemical equilibrium resulting from the chemical reaction can imply the presence of condensed carbon as suspended ultradispersed graphite particles among the gaseous products of reaction. In computations, the values of pressure, temperature and the relation of concentration of oxygen and carbon atoms have been varied. The conditions, under which carbon condensate appears in the reaction products and homogeneous thermodynamic system becomes heterogeneous one, have been determined.

*Keywords:* combustion products, chemical equilibrium, carbon condensation.

*For citation:*

Prokhorov E. S. Computation of Equilibrium States of Reacting Carbon-Oxygen Thermodynamic System. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 1, p. 95–101. (In Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-1-95-101