

УДК 536.71:544.34  
DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-74-81

## **К расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода**

**Е. С. Прохоров**

*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН  
Новосибирск, Россия*

### *Аннотация*

Предложен унифицированный подход к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода, когда среди компонентов химической реакции возможно появление одновременно газообразной и конденсированной фаз углерода. Одним из принципов, заложенных в его основу, есть положение о том, что частицы конденсированного вещества являются «большими молекулами», состоящими из большого числа обычных молекул. Для иллюстрации возможностей сформулированного подхода численно решена задача о взрыве реагирующей газовой смеси в объеме. Расчеты проведены для ацетиленокислородных и ацетиленовоздушных смесей.

### *Ключевые слова*

продукты сгорания, химическое равновесие, конденсация углерода

### *Для цитирования*

Прохоров Е. С. К расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода // Сибирский физический журнал. 2019. Т. 14, № 4. С. 74–81. DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-74-81

## **To the Computation of Equilibrium States of Hydrocarbon Combustion Products under the Lack of Oxygen**

**E. S. Prokhorov**

*Lavrentiev Institute of Hydrodynamics SB RAS  
Novosibirsk, Russian Federation*

### *Abstract*

In this paper, we propose a unified approach to the computation of equilibrium states of hydrocarbon combustion products under the lack of oxygen when both gaseous and condensed carbon phases can appear simultaneously among the components of chemical reaction. One of the principles forming the basis of the approach is that the particles of a condensed substance are “large molecules” consisting of a great number of normal molecules. To illustrate the feasibility of the formulated approach, the problem of explosion of reacting gas mixture in a volume has been numerically solved. The computations have been performed for oxy-acetylene and air-acetylene mixtures.

### *Keywords*

combustion products, chemical equilibrium, carbon condensation

### *For citation*

Prokhorov E. S. To the Computation of Equilibrium States of Hydrocarbon Combustion Products under the Lack of Oxygen. *Siberian Journal of Physics*, 2019, vol. 14, no. 4, p. 74–81. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-74-81

© Е. С. Прохоров, 2019

## Введение

Расчет равновесия при горении или детонации газовых смесей состоит в определении химического состава продуктов реакции при фиксированных двух внешних параметрах, обычно это давление и температура. Такой расчет предполагает, что скорость установления химического равновесия намного превышает скорость изменения внешних параметров, т. е. химическую реакцию можно считать мгновенной. При варьировании хотя бы одного внешнего параметра будет 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 и т. п., что является необходимым при теоретическом описании многих стационарных и нестационарных газодинамических процессов.

Для решения задач при моделировании равновесных течений продуктов сгорания смесей на основе углеводородного топлива и окислителя (кислорода или воздуха) можно воспользоваться методикой расчетов, предложенной в [1; 2]. Среди основных предположений, на которых формулируется эта методика, есть утверждение, что все продукты химической реакции являются газообразными. Однако на практике часто встречается ситуация, когда при сгорании переобогащенных топливом смесей кислорода не хватает до полного окисления углерода. И, как следствие, в продуктах сгорания может в заметных количествах появляться свободный углерод не только в газообразной, но и конденсированной фазе. Другими словами, к описанию химического равновесия в таких гетерогенных термодинамических системах нужен уже особый подход, отличный от описанного в работах [1; 2]. Стимулирующим фактором для этого также является возросший за последнее время интерес к производству углеводородного конденсата при сжигании углеводородного топлива в условиях нехватки кислорода, поскольку данный способ позволяет получать особые формы наноразмерных частиц углерода [3; 4], которые востребованы во многих отраслях промышленности.

В настоящей работе предложен унифицированный подход к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода, когда среди компонентов химической реакции возможно появление одновременно газообразной и конденсированной фаз углерода. Он сформулирован на анализе закономерностей, установленных в [5; 6].

Так, с одной стороны, согласно [5] при недостатке кислорода в продуктах сгорания его почти полностью «забирает на себя» углерод, образуя молекулы оксида углерода CO, которые при температуре до 5 000 К (характерной для процессов горения) практически не диссоциируют на атомы. Концентрациями других соединений с кислородом можно пренебречь. В продуктах сгорания допускается протекание лишь двух химических реакций:  $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}$  (диссоциация водорода) и  $\text{C} \rightleftharpoons \text{C}^*$  (конденсация углерода), где символом  $\text{C}^*$  обозначен конденсат углерода (графит).

С другой стороны, в [6] показана высокая эффективность метода «больших молекул» для расчета равновесия в сложных гетерогенных системах. Этот метод позволяет определять компонентный состав таких систем по схеме, принятой для гомогенных рабочих тел. Так, в расчетах предполагается, что частицы конденсированного вещества являются «большими молекулами», состоящими из  $k$  обычных молекул (как правило,  $k = 100 \div 1000$ ). Тогда реакцию образования частицы конденсированной фазы (в нашем случае графита) можно условно представить как  $k\text{C} \rightleftharpoons \text{C}_k^*$ . Уравнение равновесия для этой реакции имеет следующий вид:

$$p_{\text{C}} = p_{\text{C}}^{\text{нас}} \left( p_{\text{C}_k^*} \right)^{1/k},$$

где  $p_C^{nac}$  – давление насыщенного пара углерода над плоской поверхностью,  $p_{C_k^*}$  – парциальное давление «больших молекул». При  $k \rightarrow \infty$  парциальное давление  $p_C$  газовой фазы конденсированного вещества стремится к давлению его насыщенного пара.

Анонсированный подход к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода может быть описан следующей математической моделью.

### Математическая модель

Атомарный состав реагирующей термодинамической системы, состоящей из продуктов сгорания углеводородного топлива, будем характеризовать относительными концентрациями атомов кислорода  $z_O$ , углерода  $z_C$ , водорода  $z_H$ , азота  $z_N$  и любых других одноатомных инертных веществ  $A$  –  $z_A$ , которые связаны соотношением

$$z_O + z_C + z_H + z_N + z_A = 1. \quad (1)$$

Это соотношение получено с учетом того, что в качестве окислителя может служить не только чистый кислород, но и воздух (Air), например, со следующим химическим составом: Air = 0,21O<sub>2</sub>+0,78N<sub>2</sub>+0,01Ar.

В соответствии с [5; 6] полагаем, что компоненты химической реакции, протекающей в такой системе при недостатке кислорода, могут иметь только нижеприведенный равновесный состав (доля остальных веществ незначительна):

$$b_{CO}CO + b_C C + b_{C_k^*} C_k^* + b_{H_2} H_2 + b_H H + b_{N_2} N_2 + b_A A, \quad (2)$$

где  $b_s$  – стехиометрический коэффициент вещества  $s = \{CO, C, C_k^*, H_2, H, N_2, A\}$ . Все вещества являются газообразными и могут быть описаны моделью идеального газа.

Сопоставляя (1) и (2), можно получить пять уравнений атомарного баланса:

для кислорода

$$z_O = b_{CO}, \quad (3)$$

углерода

$$z_C = b_{CO} + b_C + kb_{C_k^*}, \quad (4)$$

водорода

$$z_H = 2b_{H_2} + b_H, \quad (5)$$

азота

$$z_N = 2b_{N_2}, \quad (6)$$

газа  $A$

$$z_A = b_A. \quad (7)$$

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

$$b = b_{CO} + b_C + b_{C_k^*} + b_{H_2} + b_H + b_{N_2} + b_A. \quad (8)$$

Тогда уравнения (3)–(8) можно представить в следующем виде:

$$z_O/b = y_{CO}, \quad (9)$$

$$z_C/b = y_{CO} + y_C + ky_{C_k^*}, \quad (10)$$

$$z_H/b = 2y_{H_2} + y_H, \quad (11)$$

$$z_N/b = 2y_{N_2}, \quad (12)$$

$$z_A/b = y_A, \quad (13)$$

$$y_{CO} + y_C + y_{C_k^*} + y_{H_2} + y_H + y_{N_2} + y_A = 1. \quad (14)$$

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

Дополним эти соотношения двумя уравнениями химического равновесия

$$(y_{C_k^*})^{1/k} p_C^{nac} = y_C p^{1-1/k}, \quad K_{H_2} y_{H_2} = y_H^2 p, \quad (15)$$

где переменные  $p_C^{nac} = p_C^{nac}(T)$ ,  $K_{H_2} = K_{H_2}(T)$  являются известными функциями от температуры [7].

При заданных значениях давления  $p$ , температуры  $T$ , относительных концентраций атомов веществ ( $z_O$ ,  $z_C$ ,  $z_H$ ,  $z_N$ ,  $z_A$ ) и параметра  $k$  для «больших молекул», система уравнений (9)–(15) является замкнутой. Решая ее численно, например методом Ньютона [8], находим искомые переменные ( $b$ ,  $y_{CO}$ ,  $y_C$ ,  $y_{C_k^*}$ ,  $y_{H_2}$ ,  $y_H$ ,  $y_{N_2}$ ,  $y_A$ ), которые в дальнейшем можно использовать для расчета других параметров, характеризующих термодинамическую систему в состоянии химического равновесия. Например, для продуктов сгорания найти среднюю молярную массу  $\mu = \sum_s y_s \mu_s$ , удельную внутреннюю (с учетом потенциальной химической) энергию  $U = (\sum_s y_s U_s) / \mu$  и плотность  $\rho = p\mu/RT$  ( $R$  – газовая постоянная). Это позволяет также оценивать и объемную плотность углеродного конденсата (вещества, сосредоточенного в «больших молекулах») в смеси –  $\rho_{C_k^*} = \rho(y_{C_k^*} \mu_{C_k^*} / \mu)$ . Отметим, что согласно [6] для «больших молекул» полагаем  $\mu_{C_k^*} = k\mu_{C^*}$  и  $U_{C_k^*} = kU_{C^*}$ . Для определения  $U_s$  могут быть использованы справочные данные [7].

### Задача о взрыве в объеме

Для иллюстрации возможностей сформулированного подхода, решена задача расчета равновесных параметров продуктов сгорания при взрыве ацетиленокислородной смеси  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$  в замкнутом объеме для значений молярной доли топлива  $n \geq 0.5$ , т. е. при недостатке  $O_2$ . Соответственно для этой смеси имеем следующие значения относительных концентраций атомов в продуктах сгорания:

$$z_C = z_H = \frac{n}{1+n}, \quad z_O = \frac{1-n}{1+n}.$$

При протекании химической реакции при постоянном объеме выполняются условия, по сути, выражающие законы сохранения массы и энергии:

$$\rho = \rho_0 = \text{const}, \quad U = U_0 = \text{const}, \quad (16)$$

где значения для плотности  $\rho_0$  и внутренней энергии  $U_0$  смеси перед взрывом задавали при начальных давлении  $p_0 = 1$  атм и температуре  $T_0 = 298.15$  К. Решая систему (9)–(15) совместно с (16), можно одновременно с определением химического состава находить давление  $p$  и температуру  $T$  продуктов сгорания после взрыва.

Некоторые результаты таких расчетов при  $k = 100$  представлены в табл. 1, где прочерк означает, что рассчитанное значение для молярной доли вещества  $y_s < 10^{-4}$  (менее 0,01 %). При использовании в качестве окислителя чистого кислорода всегда имеем  $y_{N_2} = 0$  и  $y_A = 0$ .

Расчеты равновесного состава продуктов сгорания  
после взрыва ацетиленокислородной смеси  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$  в замкнутом объеме

Calculations of the equilibrium composition of combustion products  
after an explosion of an acetylene oxygen mixture  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$  in a closed volume

$n$	$p$ , атм	$T$ , К	$y_{CO}$	$y_C$	$y_{C_k^*}$	$y_{H_2}$	$y_H$
0,5	23,24	4167	0,6015	–	–	0,2029	0,1956
0,55	21,46	4007	0,5637	0,0028	0,0013	0,2567	0,1755
0,6	20,04	3899	0,5220	0,0017	0,0026	0,3094	0,1643
0,65	18,72	3798	0,4762	0,0010	0,0041	0,3658	0,1529
0,7	17,50	3704	0,4259	0,0006	0,0057	0,4261	0,1417
0,75	16,35	3615	0,3707	0,0004	0,0074	0,4907	0,1308
0,8	15,28	3531	0,3101	0,0002	0,0093	0,5601	0,1203
0,85	14,26	3450	0,2435	0,0001	0,0114	0,6348	0,1102
0,9	13,30	3372	0,1702	–	0,0137	0,7154	0,1007
0,95	12,38	3297	0,0893	–	0,0162	0,8027	0,0918

Видно, что с ростом  $n$  возрастает молярная доля «больших молекул»  $y_{C_k^*}$ , но при этом она все равно остается весьма незначительной – менее 1,9 % даже в случае  $n = 1$ . Однако массовая доля вещества (углерода)  $\rho_{C_k^*}/\rho$ , которая сосредоточена в этих молекулах, будет достаточно большой, достигая при  $n \rightarrow 1$  величины  $\rho_{C_k^*}/\rho = 0.921$ . Межмолекулярный диаметр атома углерода в различных соединениях составляет около 0,154 нм (см., например, [9]). Это позволяет предположить, что при  $k = 100$  размер «больших молекул» будет порядка 154 нм, т. е. их можно представлять в виде наноразмерных конденсированных частиц с незначительным парциальным давлением  $p_{C_k^*}$ .

Для предельного значения молярной доли ацетилена в смеси  $n_m = 0.5$ , когда кислорода еще хватает для окисления С до СО, получены следующие значения равновесных параметров продуктов сгорания:  $p_m = 23.24$  атм,  $T_m = 4167$  К,  $\mu_m = 17.45$  г/моль,  $\rho_m = 1.186$  кг/м<sup>3</sup>. Эти величины можно использовать для обезразмеривания аналогичных параметров, полученных в расчетах при варьировании  $n$  в диапазоне  $n_m < n < 1$ .

Безразмерные параметры имели следующие обозначения: для давления –  $\tilde{p} = p/p_m$ , температуры –  $\tilde{T} = T/T_m$ , средней молярной массы –  $\tilde{\mu} = \mu/\mu_m$  и плотности –  $\tilde{\rho} = \rho/\rho_m$ . Результаты расчетов таких параметров при  $k = 100$  представлены на рис. 1 (сплошные линии).

Здесь же пунктирной линией показано возрастание массовой доли конденсированной фазы  $\rho_{C_k^*}/\rho$  в продуктах сгорания при увеличении  $n$ .

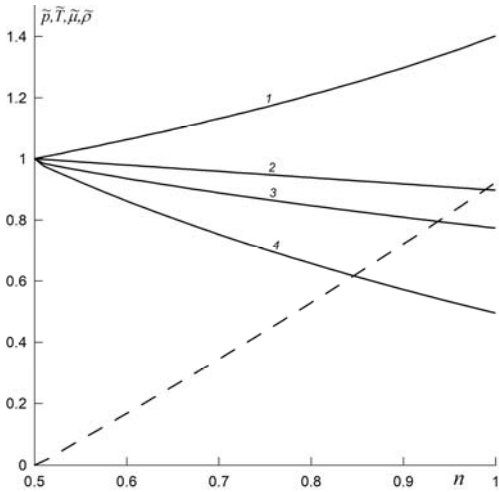


Рис. 1. Безразмерные значения равновесных параметров продуктов сгорания смеси  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$  в зависимости от молярной доли топлива  $n$ :  $\tilde{\mu}$  (кривая 1),  $\tilde{p}$  (2),  $\tilde{T}$  (3),  $\tilde{\rho}$  (4); пунктирная линия –  $\rho_{C_k^*}/\rho$

Fig. 1. Dimensionless values of the equilibrium parameters of the combustion products of the mixture  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$  depending on the molar fraction of fuel  $n$ :  $\tilde{\mu}$  (curve 1),  $\tilde{p}$  (2),  $\tilde{T}$  (3),  $\tilde{\rho}$  (4); dotted line –  $\rho_{C_k^*}/\rho$

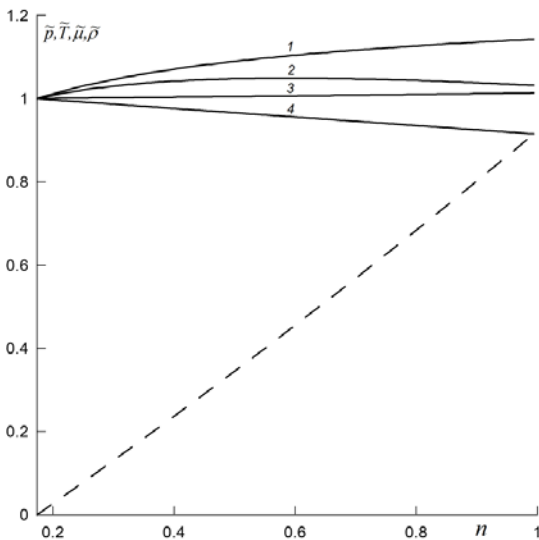


Рис. 2. Безразмерные значения равновесных параметров продуктов сгорания смеси  $nC_2H_2 + (1-n)Air$  в зависимости от молярной доли топлива  $n$ :  $\tilde{T}$  (кривая 1),  $\tilde{p}$  (2),  $\tilde{\mu}$  (3),  $\tilde{\rho}$  (4); пунктирная линия –  $\rho_{C_k^*}/\rho$

Fig. 2. Dimensionless values of the equilibrium parameters of the combustion products of the mixture  $nC_2H_2 + (1-n)Air$  depending on the molar fraction of fuel  $n$ :  $\tilde{T}$  (curve 1),  $\tilde{p}$  (2),  $\tilde{\mu}$  (3),  $\tilde{\rho}$  (4); dotted line –  $\rho_{C_k^*}/\rho$

Аналогичные расчеты (рис. 2) были выполнены и для смеси ацетилена с воздухом  $nC_2H_2 + (1-n)Air$ , для которой относительные концентрации атомов в продуктах сгорания имели следующие значения:

$$z_C = z_H = \frac{2n}{1.99 + 2.01n}, \quad z_O = \frac{0.42(1-n)}{1.99 + 2.01n}, \quad z_N = \frac{1.56(1-n)}{1.99 + 2.01n}, \quad z_{Ar} = \frac{0.01(1-n)}{1.99 + 2.01n}.$$

Приравнявая выражения для  $z_C$  и  $z_O$ , находим предельную величину молярной доли ацетилена в смеси  $n_m = 0.1736$ , которой соответствуют следующие значения равновесных параметров продуктов сгорания:  $p_m = 11.16$  атм,  $T_m = 2821$  К,  $\mu_m = 24.13$  г/моль,  $\rho_m = 1.163$  кг/м<sup>3</sup>. При  $n \rightarrow 1$  для ацетиленовоздушной (как, в прочем, и для ацетиленокислородной) смеси из расчетов для продуктов сгорания получаем:  $p = 11.53$  атм,  $T = 3226$  К,  $\mu = 24.45$  г/моль,  $\rho = 1.064$  кг/м<sup>3</sup>. Видно, что отличие этих значений от представленных выше параметров

$p_m, T_m, \mu_m, \rho_m$  для ацетиленовоздушной смеси незначительное. Это позволяет объяснить некоторые различия в поведении кривых для  $\tilde{p}, \tilde{T}, \tilde{\mu}, \tilde{\rho}$  на рис. 1 и 2.

Для оценки влияния числа частиц в составе «больших молекул» были проведены дополнительные расчеты при  $k = 1000$ . Установлено, что они практически не отличаются (расхождение не более 2 %) от результатов, представленных на рис. 1 и 2. Это означает, что при значениях  $k > 100$  парциальным давлением  $p_{C_k}$ , которое оказывают «большие молекулы» в смеси продуктов сгорания, можно пренебречь, т. е. их влияние аналогично присутствию в газообразной среде конденсированных ультрадисперсных частиц.

Отметим, что описанное решение задачи о взрыве в объеме может быть полезным при численном моделировании нестационарных процессов в реагирующих средах в качестве массовой вычислительной процедуры. Поскольку часто реализуемые на практике численные алгоритмы [10] предполагают восстановление в ячейках «верхнего» временного слоя разностной сетки давления  $p$  и температуры  $T$  для определенных из законов сохранения плотности  $\rho$  и удельной внутренней энергии газа  $U$ .

### Заключение

Сформулирован подход для расчета равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода. В его основе заложены два принципа: 1) при превышении концентрации атомов углерода над атомами кислорода возможно появление в продуктах химической реакции одновременно газообразной и конденсированной фаз углерода; 2) частицы конденсированного вещества являются «большими молекулами», состоящими из большого числа обычных молекул. Для описания теплофизических свойств конденсированной фазы использованы справочные данные для графита. Этот подход обладает простотой и универсальностью, так как пригоден для широкого диапазона углеводородных топлив. Его легко можно обобщить на случай, когда вместо кислорода используется воздух. Он предоставляет возможность оценки массы конденсированного углерода при детонационном сжигании углеводородного топлива.

### 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., Топчийн 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. Диагностика структуры и состава ультрадисперсного углерода, получаемого детонационным способом // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 5. С. 1031–1034.
5. Прохоров Е. С. Расчет равновесных состояний реагирующей углеродокислородной термодинамической системы // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 1. С. 95–101.
6. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 3. 624 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
8. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
9. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Metallurgy, 1986. 544 с.

10. Годунов С. К., Забродин А. В., Иванов М. Я., Крайко А. Н., Прокопов Г. П. Численное решение многомерных задач газовой динамики. М.: Наука, 1976. 400 с.

### References

1. Eisen S., Gross R., Rivlin T. Theoretical calculation of gas detonation. *Combustion and Flame*, 1960, vol. 4, no. 2, p.137–147.
2. Nikolaev Yu. A., Topchian M. E. Calculation of equilibrium flows in detonation waves in gases. *Fiz. Goreniya Vzryva*, 1977, vol. 13, no. 3, p. 393–404.
3. Vasiliev A. A., Pinaev, A. V. Formation of carbon clusters in the waves of combustion and detonation. *Fiz. Goreniya Vzryva*, 2008, vol. 44, no. 3, p. 81–94.
4. Shterzer A. A., Ulyanitsky V. Yu., Batraev I. S., Gromilov S. A. et al. Diagnostics of the structure and composition of ultradispersed carbon obtained by detonation method. *Journal of Structural Chemistry*, 2014, vol. 55, no. 5, p. 1031–1034. (in Russ.)
5. Prokhorov E. S. Computation of equilibrium states of a reacting carbon-oxygen thermodynamic system. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 1, p. 95–101. (in Russ.)
6. Glushko V. P. (ed.) Thermodynamic and thermophysical properties of combustion products: A Reference Book. Moscow, VINITI, 1973, iss. 3, 624 p. (in Russ.)
7. Glushko V. P. (ed.) Thermodynamic properties of individual substances: A Reference Book. In 4 vols. Moscow, Nauka, 1978. (in Russ.)
8. Kalitkin N. N. Numerical methods, Moscow, Nauka, 1978, 512 p. (in Russ.)
9. Gulyaev A. P. Physical Metallurgy. Moscow, Metallurgy, 1986, 544 p. (in Russ.)
10. Godunov S. K., Zabrodin A. V., Ivanov M. Ya., Kraiko A. N., Prokopov G. P. Numerical solution of multidimensional gas dynamics problems. Moscow, Nauka, 1976, 400 p. (in Russ.)

Материал поступил в редколлегию  
Received  
27.11.2019

### Сведения об авторе / Information about the Author

**Прохоров Евгений Степанович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (пр. Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090, Россия)

**Evgeniy S. Prokhorov**, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Lavrentiev Institute of hydrodynamics SB RAS (15 Academician Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

prokh@hydro.nsc.ru