

УДК 621.435

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛ БРАЙТОНА

© 2015 Е. Л. Михеенков

Самарский государственный аэрокосмический университет
имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)

Источником тепловой энергии в циклах тепловых машин является энергия, выделяемая в процессах горения веществ, а рабочим телом в процессах расширения являются продукты сгорания. Общим свойством всех горючих веществ является факт их состава – все они являются углеводородами, т.е. их молекулы состоят из атомов углерода и водорода. В статье рассмотрены только продукты процесса стехиометрического горения – окисления составляющих горючего в среде атмосферного воздуха. Продукты сгорания представляют собой смесь окислов составляющих элементов и основного элемента воздуха – азота. Именно продукты сгорания определяют процессы расширения в наиболее распространённом цикле работы энергетических установок – цикле Брайтона. Необходим расчёт свойств продуктов сгорания в достаточно широком диапазоне температур. Один из способов расчёта свойств основных составляющих продуктов стехиометрического сгорания углеводородов рассмотрен в статье.

Тепловые двигатели, энергетические установки, горючее, термодинамика горения, расчётные методы, теплотворная способность, продукты сгорания, максимальные температуры.

doi: 10.18287/1998-6629-2015-14-1-154-161

Традиционно каждый вид энергетических установок работал на предписанных именно этому классу виде топлива. Это упрощало разработку систем горения и регулирования расхода горючего по режимам работы.

В последние годы появилась необходимость работы двигателей на нескольких видах горючего. Потребовалось изучение особенностей проведения расчётов процессов горения и расширения в цикле Брайтона, изучение вопросов поведения узлов и уже созданных энергетических установок в целом при работе на различных видах горючего. Проанализирована возможность или отсутствие таковой для единого описания процессов горения и описания свойств продуктов сгорания. Кратко приведём необходимую информацию:

- не удаётся по объективным причинам получить единое количественно строгое определение важнейшей характеристики – низшей теплотворной способности углеводородного горючего даже для

простейшего случая сгорания в атмосфере воздуха;

- достаточно просто и строго рассчитывается состав продуктов сгорания любого углеводородного горючего;

- достаточно строго и воспроизводимо рассчитываются температуры продуктов сгорания при произвольных начальных значениях температур горения;

- выявлена однозначная зависимость мощностных показателей энергетической установки от низшей теплотворной способности горючего;

- выявлена необходимость учёта влияния термодинамических свойств продуктов сгорания различных углеводородов на характеристики узлов расширения, в первую очередь, их пропускной способности и изменения условий совместной работы узлов сжатия-расширения и энергетической установки в целом.

Повышение точности расчётов процессов цикла Брайтона ставит задачу более строгого определения термодинамических свойств рабочего тела, в первую очередь, на этапах расширения. Количе-

ственные оценки подводимой и отводимой тепловой энергии цикла требуют точного расчёта теплоёмкости при постоянном давлении (циклы подвода и отвода тепла в цикле Брайтона происходят при двух определённых уровнях давления). Расчёт связи температур и давлений вещества в адиабатах сжатия и расширения рабочего тела требует точного знания энтропии вещества в широком диапазоне температур.

В данной статье проанализирован подход к расчёту термодинамических свойств веществ методами классической термодинамики и сравнены полученные результаты со справочными данными. Принят метод расчёта термодинамических свойств газов на базе уравнения свободной энергии Гельмгольца, основанный на программе AGA8 Американской газовой ассоциации и оформленный как ГОСТ Р 8.662-2009 [1].

Кратко математическая суть метода состоит в следующем.

Свободную энергию Гельмгольца f гомогенной газовой смеси при заданных давлении и температуре выражают как сумму идеально-газовой f_0 и неидеальной составляющей f_r , характеризующей поведение реального газа согласно уравнению

$$f(\rho, T, X) = f_0(\rho, T, X) + f_r(\rho, T, X),$$

которое при безразмерном представлении свободной энергии в виде $\varphi = f/(RT)$ преобразуют в уравнение

$$\varphi(\delta, \tau, X) = \varphi_0(\delta, \tau, X) + \varphi_r(\delta, \tau, X),$$

где X – вектор молярных долей смеси; τ – обратная (безразмерная) относительная температура, связанная с температурой T соотношением

$$\tau = L/T, \text{ где } L = 1 \text{ К.}$$

Свободная энергия Гельмгольца представляет собой непосредственный результат числа и типов молекулярных

взаимодействий в смеси и является, таким образом, непосредственной функцией молярной плотности и молярных долей молекул в смеси.

Относительную плотность δ связывают с молярной плотностью ρ по уравнению

$$\delta = K^3 \rho,$$

где K – смесевой параметр размера.

Идеальную газовую составляющую φ_0 относительной свободной энергии Гельмгольца получают из уравнения для идеально-газовой изобарной теплоёмкости, а избыточную составляющую φ_r – из уравнения состояния AGA8.

Идеально-газовая составляющая свободной энергии Гельмгольца

Идеально-газовую составляющую свободной энергии Гельмгольца через энтальпию h_o и энтропию s_o выражают в соответствии с уравнением

$$f_o(\rho, T, X) = h_o(T, X) - RT - T \cdot s_o(\rho, T, X).$$

В свою очередь, энтальпию h_o и энтропию s_o выражают через идеально-газовую изобарную теплоёмкость c_o , где в качестве пределов интегрирования устанавливают температуры T_θ и T :

$$h_o(T, X) = \int c_{o,p} dT + h_{o,p};$$

$$s_o(\rho, T, X) = \int \frac{c_{o,p}}{T} dT - R \cdot \ln \left(\frac{\rho}{\rho_\theta} \right) - R \ln \left(\frac{T}{T_\theta} \right) + s_{o,\theta} - R \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i.$$

Стандартное состояние для нулевых значений энтальпии и энтропии устанавливают при $T_\theta = 298,15$ К и $p_\theta = 0,1013$ МПа для идеальной нереагирующей газовой смеси. Константы интегрирования $h_{o,\theta}$ и $s_{o,\theta}$ устанавливают далее так, чтобы следовать этому условию. Стандартную (идеально-газовую) плотность ρ_θ определяют по соотношению

$$\rho_\theta = P_\theta / (R \cdot T_\theta).$$

Идеальную составляющую свободной энергии Гельмгольца $\varphi_o = f_o / (R \cdot T)$ определяют как функцию δ , τ и X по уравнению

$$\varphi_o(\delta, \tau, X) = -\tau \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau^2} d\tau + \frac{h_{o,p} \cdot \tau}{R \cdot L} - 1 + \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau} d\tau + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) - \frac{s_{o,\theta}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i.$$

Неидеальная составляющая свободной энергии Гельмгольца

В ГОСТ Р 8.662-2009 неидеальную составляющую свободной энергии Гельмгольца получают путём использования уравнения состояния AGA8. Записывая

фактор сжимаемости как функцию относительной плотности, обратной относительной температуры и молярных долей компонентов, уравнение состояния AGA8 представляют в виде следующего уравнения:

$$z = 1 + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} c_n \cdot \tau^{n_n} + \sum_{n=13}^{18} c_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} (b_n - c_n \cdot k_n \cdot \delta^{k_n}) \cdot \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}),$$

где B – второй вириальный коэффициент; c_n – функция молярных долей компонентов; u_n , b_n , c_n , k_n – коэффициенты уравнения состояния и функции молярных долей компонентов.

$\varphi_{\Gamma,\delta}$ – частная производная от φ_Γ по относительной плотности при постоянных τ и X .

Фактор сжимаемости связывают с неидеальной составляющей относительной свободной энергии Гельмгольца φ_Γ согласно уравнению $Z = 1 + \delta \cdot \varphi_{\Gamma,\delta}$, где

Путём исключения Z , используя интегрирование по относительной плотности, приходят к уравнению для неидеальной составляющей относительной свободной энергии Гельмгольца

$$\varphi_\Gamma(\delta, \tau, X) = \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} c_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \cdot \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}).$$

На базе приведённых ниже зависимостей возможно определение многих важных термодинамических свойств газов.

$$\begin{aligned} \frac{h}{R \cdot T} &= \frac{H \cdot M}{R \cdot T} = \tau \cdot \phi_z + \delta \cdot \phi_s = \\ &= \frac{u}{R \cdot T} + Z = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} + Z. \end{aligned}$$

Выражение для **внутренней энергии** u представляют согласно уравнению

Выражение для **энтропии** s представляют согласно уравнению

$$\frac{u}{R \cdot T} = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} = \tau \cdot \varphi_z.$$

$$\begin{aligned} \frac{s}{R} &= \frac{s \cdot M}{R} = \tau \cdot \phi_z - \phi = \\ &= \frac{u}{R \cdot T} - \phi = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} - \phi. \end{aligned}$$

Выражение для **энтальпии** h представляют согласно уравнению

Выражение для **изохорной теплоёмкости** c_v представляют согласно уравнению

$$\frac{c_v}{R} = \frac{c_v \cdot M}{R} = -\tau^2 \cdot \varphi_{zz}.$$

Выражение для **изобарной теплоёмкости** c_p определяют по уравнению

$$\frac{c_p}{R} = \frac{c_p \cdot M}{R} = -\tau^2 \cdot \varphi_{zz} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} = \frac{c_v \cdot M}{R} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1}.$$

Выражение для **коэффициента Джоуля–Томсона** μ представляют уравнением

$$\begin{aligned} \mu \cdot R \cdot \rho &= \frac{\mu \cdot R \cdot D}{M} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{\phi_2^2 - (\tau^2 \cdot \phi_{zz} \cdot \phi_1)} = \\ &= \frac{R}{c_p} \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} - 1 \right) = \frac{R}{c_p \cdot M} \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} - 1 \right). \end{aligned}$$

Выражение для **показателя адиабаты** k представляют согласно уравнению

$$\begin{aligned} k &= \frac{\phi_1 - \frac{\phi_2^2}{\tau^2 \cdot \phi_{zz}}}{\delta \cdot \phi_s} = \frac{\phi_1 + \frac{R}{c_v} \cdot \phi_2^2}{Z} = \\ &= \frac{\phi_1 + \frac{R}{c_v \cdot M} \cdot \phi_2^2}{Z} = \frac{\phi_1}{Z} \cdot \frac{c_p}{c_v} = \frac{\phi_1}{Z} \cdot \frac{C_p}{C_v}. \end{aligned}$$

Выражение для **скорости звука** w представляют согласно уравнению

$$\frac{w^2 \cdot M}{R \cdot T} = \varphi_1 - \frac{\varphi_2^2}{\tau^2 \cdot \varphi_{zz}} = Z \cdot k = \varphi_1 \frac{c_p}{c_v} = \varphi_1 \frac{C_p}{C_v}.$$

Состав продуктов сгорания достаточно точно описывается для любого углеводорода с учётом символической записи углеводорода в виде C_nH_m . Влияние символьных показателей n и m ясно из табл. 1 для десяти наиболее распространённых природных газов.

Таблица 1. Состав и основные свойства продуктов сгорания природных газов

Газ	Формула	V_0 , $\text{м}^3/\text{м}^3$	Состав и свойства продуктов сгорания					
			CO_2 , $\text{м}^3/\text{м}^3$	H_2O , $\text{м}^3/\text{м}^3$	N_2 , $\text{м}^3/\text{м}^3$	$V_{\text{пс}}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$	$\mu_{\text{пс}}$	$R_{\text{пс}}$, Дж/кгК
Бутан	C_4H_{10}	30,95	4	5	24,44	33,45	28,43	292,44
Бутилен	C_4H_8	28,57	4	4	22,56	30,57	28,79	288,71
Водород	H_2	2,38	0	1	1,88	2,88	24,54	338,79
Метан	CH_4	9,52	1	2	7,52	10,52	27,63	300,89
Ок. углерода	CO	2,38	1	0	1,38	2,38	34,73	239,37
Пропан	C_3H_8	23,80	3	4	18,8	25,8	28,32	293,56
Пропилен	C_3H_6	21,42	3	3	16,92	22,92	28,79	288,71
Этан	C_2H_6	16,67	2	3	13,16	18,16	28,12	295,64
Этилен	C_2H_4	14,28	2	2	11,28	15,28	28,80	288,71
Ацетилен	C_2H_2	11,90	2	1	9,4	12,4	28,79	279,13
$V_0=(n+m/4) \cdot (100/21)$			n	$m/2$	$0,79V_0$	$V_{\text{пс}}-V_0=m/4$		

Из табл. 1 (нижняя строка) видно, что количественные доли потребных объёмов воздуха и состава продуктов сгорания однозначно определяются показателями углеводородов – n и m , а продукты при стехиометрическом сгорании любых углеводородов состоят из трёх газов – дву-

окси углерода, паров воды и азота. Этот факт упрощает задачу нахождения свойств продуктов сгорания в процессах термодинамических расчётов.

Идеально-газовую изобарную теплоёмкость индивидуального компонента можно записать в следующем виде:

$$\frac{(c_{0,p})}{R} = B_{0,1} + C_{0,1} \left[\frac{D_{0,1} \cdot \tau}{\sinh(D_{0,1} \cdot \tau)} \right]^2 + E_{0,1} \left[\frac{F_{0,1} \cdot \tau}{\cosh(F_{0,1} \cdot \tau)} \right]^2 + G_{0,1} \left[\frac{H_{0,1} \cdot \tau}{\sinh(H_{0,1} \cdot \tau)} \right]^2 + I_{0,1} \left[\frac{J_{0,1} \cdot \tau}{\cosh(J_{0,1} \cdot \tau)} \right]^2. \quad (1)$$

С использованием приведённых в табл. 2 коэффициентов и таблиц EXCEL по уравнению (1) были рассчитаны значения теплоёмкости при постоянном давлении для N_2 , CO_2 и H_2O в диапазоне температур 300–3000 К. Результаты расчёта приведены в табл. 3.

По источнику [2] найдены в этом же диапазоне температур значения теплоёмкости при постоянном давлении для трёх основных составляющих продуктов сгорания углеводородов. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 2. Значения констант уравнения (1) для идеально-газовой составляющей свободной энергии Гельмгольца

i	Компонент	$(A_{0,1})_i$	$(A_{0,2})_i$	$B_{0,1}$	$C_{0,1}$	$D_{0,1}$	$E_{0,1}$	$F_{0,1}$	$G_{0,1}$	$H_{0,1}$	$I_{0,1}$	$J_{0,1}$
1	Азот	23,2653	-2801,729	3,500	0,13732	662,73	-0,14660	680,56	0,9006	1740,0	0	0
2	Диоксид углерода	26,3560	-4902,171	3,500	2,04452	919,30	-1,06044	865,07	2,0336	483,55	0,0139	341,1
3	Вода	27,2764	-7766,733	4,003	0,01059	268,79	0,98763	1141,4	3,0690	2507,3	0	0

Таблица 3. Значения относительной теплоёмкости основных компонентов продуктов стехиометрического горения углеводородов по формуле (1)

Конст.		$B_{0,1}$	$C_{0,1}$	$D_{0,1}$	$E_{0,1}$	$F_{0,1}$	$G_{0,1}$	$H_{0,1}$	$I_{0,1}$	$J_{0,1}$
N_2		3.50000	0.13732	662.73	-0.1466	680.56	0.9006	1740	0	0
T, К	300	600.00	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
τ	0.0033	0.00166	0.00111	0.00083	0.00066	0.00055	0.00047	0.00041	0.0003	0.0003
C_p/R	3.50259	3.62102	3.85932	4.05613	4.18985	4.27869	4.33895	4.3811	4.4114	4.4339
CO_2		3.5	2.04452	919.3	-1.06044	865.07	2.0336	483.55	0.0139	341.1
T, К	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
C_p/R	4.47701	5.69228	6.37465	6.77452	7.01473	7.16546	7.2646	7.3326	7.3811	7.416
H_2O		4.003	0.01059	268.79	0.98763	1141.4	3.069	2507.3	0	0
T, К	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
C_p/R	4.03953	4.36783	4.81029	5.263818	5.652035	5.95418	6.1818	6.352	6.482	6.5818

Таблица 4. Значения абсолютной и относительной теплоёмкости продуктов стехиометрического сгорания углеводородов по справочнику [2]

Т, К	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
N_2										
$Cp_{Глушко}$	29.125	30.109	32.09	33.723	34.842	35.598	36.126	36.509	36.799	37.027
Cp/R	3.5029	3.6213	3.8595	4.0559	4.1905	4.2814	4.3449	4.3910	4.42593	4.4533
CO_2										
$Cp_{Глушко}$	37.222	47.327	53.008	56.354	58.397	59.717	60.622	61.278	61.778	62.179
Cp/R	4.4768	5.6921	6.3754	6.7778	7.0235	7.1823	7.2911	7.3700	7.4302	7.4784
H_2O										
$Cp_{Глушко}$	33.609	36.289	40.261	43.969	47.215	49.992	52.336	54.296	55.924	57.274
Cp/R	4.0422	4.3645	4.8423	5.2882	5.6786	6.0126	6.2946	6.5303	6.7261	6.8885

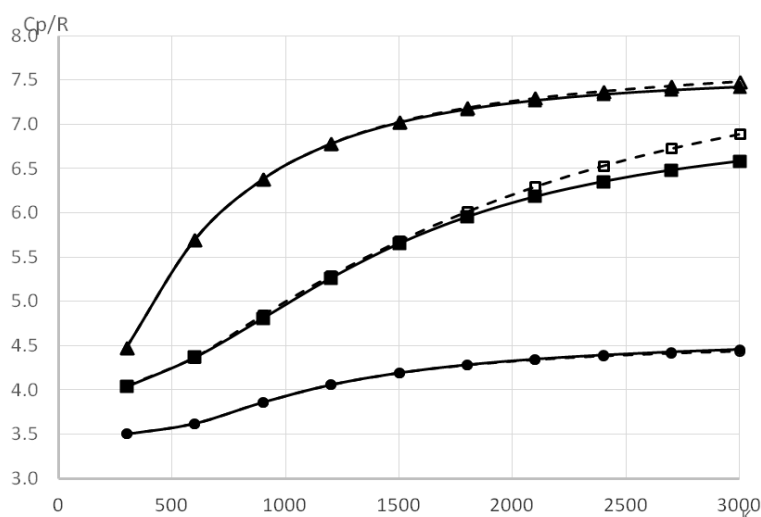


Рис. 1. Зависимость относительной теплоёмкости ПС от температуры

- - - пунктирные линии по справочнику Глушко (2)

— — — сплошные линии по ГОСТ

Таблица 5. Сравнение результатов расчёта по уравнению (1) ГОСТ относительной теплоёмкости продуктов стехиометрического сгорания углеводородов со справочными данными источника [2]

Т, К	300	600	900	1200	1500	1800	2100	2400	2700	3000
N_2	Относительная теплоёмкость C_p азота по ГОСТ и [2] и их соотношение									
$Cp/R_{[2]}$	3.5029	3.6213	3.8595	4.0559	4.1905	4.2814	4.3449	4.3910	4.42593	4.4533
$Cp/R_{ГОСТ}$	3.5025	3.6210	3.8593	4.0561	4.1898	4.2787	4.3389	4.3811	4.4114	4.4339
Сравнение	1.0001	1.0000	1.0000	0.9999	1.0001	1.0006	1.0013	1.0022	1.0032	1.0043
CO_2	Относительная теплоёмкость C_p двуокиси углерода по ГОСТ и [2] и их соотношение									
$Cp/R_{[2]}$	4.4768	5.6921	6.3754	6.7778	7.0235	7.1823	7.2911	7.3700	7.4302	7.4784
$Cp/R_{ГОСТ}$	4.4770	5.6922	6.3746	6.7745	7.0147	7.1654	7.2646	7.3326	7.3811	7.4161
Сравнение	0.9999	0.9999	1.0001	1.0004	1.0012	1.0023	1.0036	1.0051	1.0066	1.0084
H_2O	Относительная теплоёмкость C_p паров воды по ГОСТ и [2] и их соотношение									
$Cp/R_{[2]}$	4.0422	4.3645	4.8423	5.2882	5.6786	6.0126	6.2946	6.5303	6.7261	6.8885
$Cp/R_{ГОСТ}$	4.0395	4.3678	4.8103	5.2638	5.6520	5.9542	6.1818	6.3520	6.4820	6.5818
Сравнение	1.0006	0.9992	1.0066	1.0046	1.0047	1.0098	1.0182	1.0280	1.0376	1.0465

С использованием возможностей EXCEL построено визуальное сравнение протекания теплоёмкостей при постоянном давлении для трёх компонентов продуктов сгорания углеводородов в зависимости от температуры при расчёте по ГОСТ и по справочнику [2] (рис. 1). Количественное сравнение указанных выше величин приведено в табл. 5.

Можно видеть, что методика расчёта параметров состояния продуктов стехиометрического сгорания углеводородов по

формулам ГОСТ Р 8.662-2009 даёт возможность определения свойств в требуемом для термодинамических расчётов параметров цикла Брайтона диапазоне температур от 300 до 2400 К с точностью до десятых долей % для азота и двуокиси углерода. Имеется заметное отличие изобарной теплоёмкости по расчёту и данным источника [2] для паров воды при $T > 2000$ К, что требует дальнейших исследований.

Библиографический список

1. ГОСТ Р 8.662-2009. Газ природный. Термодинамические свойства газовой фазы. Методы расчётного определения для целей транспортировки и распределения газа на основе фундаментального уравнения состояния AGA8. ISO 20765-1:2005. М.: Стандартиформ, 2010. 38 с.

2. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырёх томах. Т. 1, кн. 1. М.: Наука, 1978. 497 с.

Информация об авторе

Михеенков Евгений Леонтьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика

С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: Eu-gene.mikh@gmail.com. Область научных интересов: термодинамика циклов тепловых машин, теплопередача.

COMMON PROPERTIES OF HYDROCARBON COMBUSTION PRODUCTS AND BRAYTON CYCLE

© 2015 E. L. Mikheenkov

Samara State Aerospace University, Samara, Russian Federation

The energy released in the process of combustion of substances is the source of thermal energy in cycles of heat engines, while the combustion products are working media in the expansion processes. The composition of all combustibles is their common property - they are all hydrocarbons, i.e. their molecules consist of carbon and hydrogen atoms. This article will examine only the products of stoichiometric combustion – the oxidation of fuel components in the environment of atmospheric air. Products of combustion are mixtures of oxides of the constituent elements and the basic element of air - nitrogen. It is the combustion products that determine the expansion processes in the most common cycle of power plant operation- the Brayton cycle. The possibility of accurate calculation of combustion products' properties in a fairly broad range of temperatures is required. One of the methods of calculating the properties of the major constituents of hydrocarbon stoichiometric combustion is presented in the paper.

Heat engines, power plants, fuel, thermodynamics of combustion, computational methods, calorific efficiency, combustion products, maximum temperatures.

References

1. GOST R 8.662-2009. Natural gas. Thermodynamic properties of the gas fazy. Metody calculation for the purposes of determining the transport and distribution of gas on the basis of the fundamental equation of state AGA8. ISO 20765-1:2005. Moscow: Standartinform, 2010. 38 p. (In Russ.)
2. Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. et al. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie v chetyre khtomakh. T. 1, kn. 1* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book in four volumes. V. 1, Book 1]. Moscow: Nauka Publ., 1978. 497 p.

About the author

Mikheenkov Eugene Leontievich, Candidate of Science (Engineering), Associate Professor of the Department of Heat Engineering and Heat Engines, Samara State Aerospace University, Samara, Russian Federation. E-mail: Eugene.mikh@gmail.com. Area of Research: thermodynamics of heat engine cycles, heat transfer.