



УДК 662.6(03)

Р.А. Кафиатуллин, Е.В. Сагадеев, В.В. Сагадеев, В.И. Сагадеев

РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА МЕТАНА, ВХОДЯЩИХ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТОПЛИВА

Теплота сгорания, являющаяся важнейшей характеристикой как органического топлива, так и составляющих его индивидуальных компонентов, дает представление о том, какое количество теплоты можно получить при полном сжигании 1 кг твердого, жидкого или 1 м³ газообразного топлива [1].

Применительно к индивидуальным компонентам органических топлив, в термохимии вместо теплоты сгорания используется термин энтальпии сгорания, которую обычно относят к стандартным условиям - температура 298.15 К (25 °С) и давление 101325 Па (760 мм рт. ст.) [2,3]. В термохимии принято, что теплота, поглощаемая системой, имеет положительное значение, а теплота, выделяемая системой - отрицательное [3]. При изобарно-изотермических (обычных) условиях тепловой эффект процесса (горения) равен изменению энтальпии системы [2,3]. Поэтому фигурирующие далее в статье энтальпии сгорания соединений имеют отрицательное значение. В теплотехнике же, наоборот, принято, что теплота сгорания соединений имеет положительное значение [1].

Углеводороды ряда метана являются основными компонентами газообразного минерального топлива [1, 4]. Теплота сгорания многих индивидуальных углеводородов этого ряда определена экспериментально (таблица 1). Однако такие данные есть далеко не для всех соединений и в ряде случаев точность определения теплоты сгорания может быть невысокой. Поэтому важно иметь способы теоретического расчета теплоты сгорания веществ. Существующие к настоящему времени в литературе эмпирические способы расчета теплоты сгорания дают результаты, которые далеко не всегда удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [2]. Расчет энтальпий сгорания индивидуальных органических соединений возможен также по закону Гесса [2,3], а высшую теп-

лотворную способность топлива можно рассчитать по уравнению Менделеева [1].

Решение задачи расчета энтальпий сгорания соединений в общем виде (строго, не эмпирически) достаточно затруднительно [7]. Но, как показывает практика, расчет термохимических характеристик индивидуальных органических соединений вполне возможен с использованием правила аддитивности, которое для различных целей применяется давно и успешно [8]. Построение аддитивной схемы основано на предположении, что значение термохимической характеристики Y может быть представлено в виде суммы парциальных вкладов (инкрементов), приходящихся на отдельные химические фрагменты молекулы:

$$Y = m_1X_1 + m_2X_2 + \dots + m_iX_i, \quad (1)$$

где m_i - число фрагментов i-го вида в молекуле;

X_i - инкремент, описывающий групповой вклад i-го фрагмента.

Значения инкрементов рассчитываются из накопленных массивов экспериментальных данных с применением статистических методов.

Для расчета энтальпий сгорания органических соединений, в частности, углеводородов ряда метана, была использована аддитивная схема (уравнение 1), основанная на химическом строении соединений. Был применен метод групповых вкладов (схема по атомам с учетом первого окружения). Исходя из экспериментальных литературных данных, приведенных в таблице 1, был впервые рассчитан набор групповых вкладов в стандартную энтальпию сгорания (таблица 2). Значение каждого группового вклада является постоянным независимо от того, в линейной, разветвленной или циклической молекуле находится данная группа. В таблице 2 для каждого инкремента также приведены статистические параметры их определения -

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные энтальпии сгорания и теплотворные способности углеводородов

Соединение	Формула	Стандартная энтальпия сгорания		Теплотворная способность			
		кДж/моль		высшая		низшая	
		экспер.	расчет	кДж/м ³		кДж/м ³	
				экспер.	расчет	экспер.	расчет
Метан	CH ₄	-890.4 ^a	-	39731.0 ^b	39748.0	35807.0 ^b	35826.0
Этан	C ₂ H ₆	-1559.8 ^a	-1559.8	69622.0 ^b	69634.0	63727.0 ^b	63750.0
Пропан	C ₃ H ₈	-2220.0 ^a	-2212.1	99077.0 ^b	98754.0	91211.0 ^b	90909.0
Бутан	C ₄ H ₁₀	-2876.7 ^a	-2864.4	128407.0 ^b	127874.0	118595.0 ^b	118068.0
и-Бутан	C ₄ H ₁₀	-2868.7 ^a	-2858.1	-	127593.0	-	117788.0

^a Данные работы [2], ^b данные работы [5], ^в данные работы [6].



Таблица 2

Групповые вклады X_i для расчета энтальпий сгорания углеводородов (кДж/моль) и статистические параметры их определения

Групповой вклад	X_i	n	σX_i
C-(C)(H) ₃	-779.9	3	0.005
C-(C) ₂ (H) ₂	-652.3	6	0.08
C-(C) ₃ (H)	-518.4	4	0.09
C-(C) ₄	-398.9	3	0.25

число реперных точек n и стандартное отклонение σX_i . Как видно из таблицы, воспроизводимость параметров изменяется в пределах от 0.005 до 0.25 кДж/моль. Обозначения групповых вкладов даны согласно символике Бенсона-Басса [8], в соответствии с которой для группы атомов вначале записывают ее центральный атом (углерод, в данном случае), а затем в скобках - его окружение. Так, запись C-(C)(H)₃ означает, что атом углерода связан с тремя атомами водорода и другим атомом углерода, т.е. это метильная группа CH₃, связанная с углеродом; C-(C)₂(H)₂ означает атом углерода, связанный с двумя атомами углерода и двумя атомами водорода, т.е. CH₂-группу в середине углеродной цепи и т.д. [8].

На основе полученных данных, по групповым вкладам (таблица 2) были рассчитаны энтальпии сгорания всех углеводородов в таблице 1. Как следует из таблицы, полученные расчетные значения энтальпий сгорания соединений находятся в хорошем соответствии с аналогичными экспериментальными данными.

В теплотехнике, при использовании в качестве топлива индивидуальных соединений, вместо стандартной энтальпии сгорания используется термин высшей или низшей теплотворной способности [1]. Исходя из расчетных значений энтальпий сгорания углеводородов, были вычислены высшие теплотворные способности соединений в кДж/м³ (таблица 1).

Низшие теплотворные способности углеводородов были рассчитаны по разнице между их высшей теплотворной способностью и теплотой, затраченной на парообразование воды, выделившейся в ходе реакции горения углеводородов [9]. Значение последней вычислялось по соотношению:

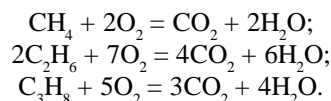
$$Q_{\text{пар}} \text{ H}_2\text{O} = k \cdot 43.9, \quad (2)$$

где k - число молей образующейся воды;

43.9 - теплота парообразования воды (298.15 К), кДж/моль [10].

Число молей k образовавшейся воды рассчитывалось в каждом конкретном случае исходя из стехиометрических коэффициентов реальных или гипотети-

ческих химических уравнений реакций горения углеводородов:



Так, при сжигании одного моля метана получается два моля воды, этана - три моля, пропана - четыре моля и т.д. Было принято, что горение углеводородов шло до CO₂ и H₂O без образования недоокисленных продуктов сгорания [11].

Таким образом, были рассчитаны высшие и низшие теплотворные способности всех углеводородов ряда метана, приведенных в таблице 1. Установлено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных характеристик для всех соединений.

Выводы:

По аддитивной схеме, исходя из химической структуры соединений, рассчитаны теплоты сгорания углеводородов ряда метана. Показано хорошее совпадение экспериментальных данных и полученных расчетных значений теплот сгорания соединений.

Литература

- Щеголев М.М., Гусев Ю.Л., Иванова М.С. Котельные установки. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1972. 383 с.
- Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
- Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. 624 с.
- Горелочные устройства промышленных печей и топков (конструкции и технические характеристики) Справочник. / А.А. Винтовкин, М.Г. Ладыгичев, В.Л. Гусовский, Т.В. Калинова. М.: Интермет Инжиниринг, 1999. 560 с.
- Бузников Е.Ф., Роддатис К.Ф., Спейшер В.А. Перевод котлов ДКВ и ДКВР на газообразное топливо. М-Л.: Энергия, 1964. 192 с.
- Равич М.Б. Упрощенная методика теплотехнических расчетов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 304 с.
- Алемасов В.Е., Дрегаллин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. В 10 т. Т. 1. -М.: Изд-во АН СССР, 1971. 266 с.
- Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
- Белосельский Б.С., Соляков В.К. Энергетическое топливо. М.: Энергия, 1980. 168 с.
- Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 1. М.: Изд-во сов. энцикл., 1988. 623 с.
- Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. М.: Энергия, 1976. 487 с.