

УДК 621.43.057

ДОСЛІДЖЕННЯ СТЕХІОМЕТРИЧНОЇ СУМІШІ «ПОВІТРЯ–ПАЛИВО»  
ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ЧАСТИНА 1. АЛКАНИ

А. О. Запорожець, канд. тех. наук, мол. наук. співроб.

Інститут технічної теплофізики НАН України

lektron2007@gmail.com

*Розглянуто доцільність врахування нестачі/надлишку повітря для оптимізації процесу горіння. Розраховано стехіометричне масове співвідношення повітряно-паливної суміші алканів. Наведено можливість застосування отриманих даних на об'єктах комунальної та промислової енергетики.*

**Ключові слова:** горіння, оптимізація, коефіцієнт надлишку повітря, паливо; алкани, стехіометрична суміш.

*The accounting of air shortage/excess for combustion optimization process are considered. Stoichiometric mass air-fuel ratio for alkanes are calculated. Given the possibility of using obtained data in the communal and industrial power.*

**Keywords:** combustion, optimization, air excess factor, fuel, alkanes, stoichiometric composition.

**Вступ**

Вибір оптимального режиму спалювання паливних речовин у камерах згорання може здійснюватися тільки на базі достовірної та оперативної інформації про склад димових газів, що відходять, продуктів хімічного недопалу палива та концентрації надлишкового кисню.

Якість спалювання палива визначається аналізом відпрацьованих газів.

При спалюванні паливних матеріалів у димових газах присутні продукти повного ( $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ ) та неповного ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ) згорання, азот ( $\text{N}_2$ ) і кисень ( $\text{O}_2$ ) повітря, що надходить у зону горіння. Також можлива наявність токсичних газових домішок ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та ін.), що утворюються в процесі згорання недостатньо очищеного палива.

При спалюванні паливних матеріалів важливо правильно регулювати надходження повітря до камери згорання (двигуна чи печі).

Якщо повітря буде надходити мало, то кількість кисню для повного згорання палива буде недостатньою, і частина паливних матеріалів, що утворюються в камері згорання, буде надходити в атмосферу.

Очевидно, що таке спалювання призводить до надмірної витрати паливних ресурсів та погіршення екологічної ситуації (як локально, так і в масштабах великих територій).

Для того щоб забезпечити процес повного згорання палива, потрібно підводити достатню кількість повітря, при цьому надлишок повітря в камері згорання також недопустимий. У такому випадку велика кількість тепла витрачається на нагрівання повітря, що не бере участі у хімічному процесі горіння через недостатнє перемішування з паливом. Повітря не встигає зреагувати з вуглеводнем паливної речовини і виходить через газовідводи у вільному стані. Таким чином, постає потреба у введенні коефіцієнта надлишку повітря (КНП)  $\alpha$ , що визначається відношенням кількості повітря, що надійшло до камери згорання, до теоретично необхідного:

$$\alpha = M / M_{\text{теор}}$$

де  $M$  — дійсна маса повітря, що подається до камери згорання на 1 кг палива;  $M_{\text{теор}}$  — теоретично розрахована маса повітря.

На практиці КНП залежить від виду палива, що використовується, способу його спалювання, конструкції камери згорання та визначається на основі дослідних даних. Проте важливість урівноваження процесу горіння також призводить до актуалізації проблеми теоретичного розрахунку стехіометричного складу повітряно-паливної суміші (ППС), при якому  $\alpha = 1$  (рис. 1). Відхилення від стехіометричного складу в бік нестачі чи надлишку повітря призводить до утворення збагаченої чи збідненої суміші відповідно.

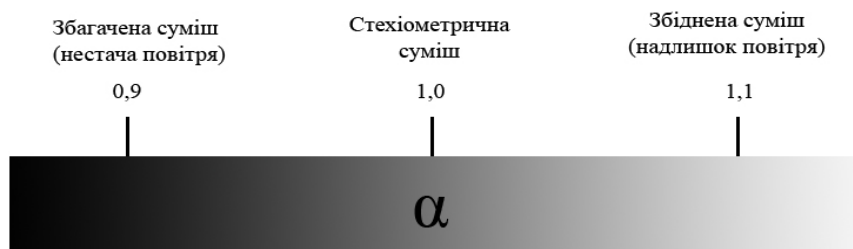


Рис. 1. Показова схема зміни складу повітряно-паливної суміші від КНП

Збагачення суміші (при  $\alpha < 1$ ) викликає збільшення вмісту CO і HC у димових газах, збільшення витрат палива та неефективної роботи камери згоряння, а збіднення — збільшення вмісту HC та NO<sub>x</sub> (також спостерігається зниження рівнів викидів NO<sub>x</sub> внаслідок зниження температури робочого процесу).

#### Аналіз досліджень та публікацій

Уперше взаємозв'язок між вмістом відпрацьованих газів та складом ППС зафіксував Б. Алева [1]. Він опублікував діаграми, що відображали кількісне відношення повітря/паливо залежно від концентрації вихлопних газів. Працю Б. Алеви продовжив Р. Спіндт [2], який фактично вивів формулу для розрахунку КНП, урахувавши концентрації CO, CO<sub>2</sub>, HC та O<sub>2</sub> у вихідних газах.

Наступним кроком у підвищенні достовірності розрахунку стехіометричної суміші «повітря–паливо» стала робота В. Холла [3], який запропонував не враховувати вміст кисню у повітрі при розрахунку КНП.

Подальший розвиток наряду пов'язаний із працями таких учених, як В. Сімонс [4] та Й. Бретшнайдер [5], які ввели коефіцієнт рівноваги між складовими ППС під час визначення КНП відпрацьованих газів. Робота Бретшнайдера дозволила теоретично визначати КНП для кисневмісних паливних речовин з початковим вмістом NO<sub>x</sub> та H<sub>2</sub>O.

На сьогодні існує велика кількість практичних розробок, що дають змогу визначити КНП відпрацьованих газів для різних типів машин у режимі реального часу [6-8]. Однак варто приділити увагу теоретичному розрахунку стехіометричної суміші «повітря–паливо» для органічних сполук, зокрема вуглеводнів.

#### Постановка завдання

Мета статті — теоретичне дослідження стехіометрії «повітря–паливо» алканів. В основі аналізу покладено перші 10 членів гомологічного ряду, що дає змогу широко розкрити потенціал застосування даного виду палива в комунальній та промисловій енергетиці, теплоенергетиці, при розробці енергозберігаючих технологій.

#### Характеристика алканів

Вуглеводні — це органічні сполуки, до складу яких входять тільки два елемента: вуглець і водень (рис. 2). Загальна формула: C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

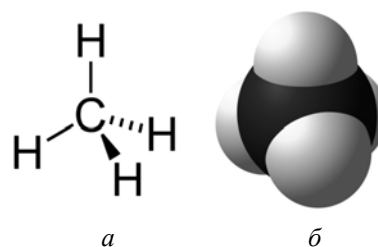


Рис. 2. Приклад звичайного вуглеводню — метану:  
а — хімічна структура; б — 3D-модель

Вуглеводні мають важливе наукове і практичне значення. По-перше, загальні уявлення про властивості та будову цих речовин є основою для дослідження органічних сполук інших класів, оскільки молекули будь-яких інших органічних речовин містять вуглеводневі фрагменти. По-друге, знання властивостей вуглеводнів дозволяє зрозуміти виняткову цінність цих сполук як вихідної сировини для синтезу найрізноманітніших органічних речовин, що широко використовуються людиною.

Вуглеводні у великій кількості містяться в земній корі в складі нафти, бурого і кам'яного вугілля, природного газу, сланців, торфу тощо. Запаси цих речовин не безмежні, проте дотепер вони використовуються переважно як паливо (котельні, теплові електростанції, двигуни внутрішнього згоряння) і лише незначна частина застосовується у вигляді сировини для хімічної промисловості. Так, до 85 % усієї видобутої нафти йде на виробництво паливо-мастильних матеріалів і лише близько 15 % використовується як хімічна сировина. Тому перспективним завданням є пошук та розробка нових технологій, що дозволять користуватися вуглеводневими сполуками максимально ефективно та раціонально.

Алкани — аліфатичні (ациклічні) вуглеводні, в яких атоми вуглецю зв'язані між собою простими (одинарними) зв'язками в нерозгалужені або розгалужені ланцюги.

Алкани мають загальну формулу C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, де *n* — число атомів вуглецю.

У молекулах алканів усі атоми пов'язані сигма-зв'язками, у формуванні яких беруть участь гібридні  $sp^3$ -орбіталі атома вуглецю, які перекриваються з  $s$ -орбіталами атомів водню чи  $sp^3$ -орбіталами сусідніх атомів вуглецю.

Сигма-зв'язки напрямлені під кутами  $109,5^\circ$  один до одного. Молекула метану має форму тетраедра, інші алкани мають зигзагоподібно форму з кутами  $109,5^\circ$  між атомами вуглецю (рис. 3). Температури плавлення та кипіння алканів наведено в табл. 1.

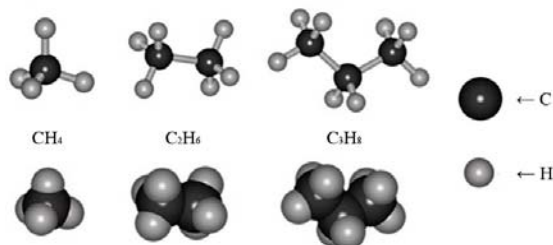


Рис. 3. Матеріальні моделі алканів: кулестрижневі (зверху) та масштабні (знизу)

Таблиця 1

#### Фізичні властивості алканів

№	Назва	Хімічна формула	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$d_4^{20}$
1	Метан	$CH_4$	-182,5	-161,6	0,416
2	Етан	$C_2H_6$	-182,8	-88,6	0,546
3	Пропан	$C_3H_8$	-187,6	-42,1	0,585
4	Бутан	$C_4H_{10}$	-138,3	-0,5	0,600
5	Пентан	$C_5H_{12}$	-129,8	+36,1	0,626
6	Гексан	$C_6H_{14}$	-95,3	+68,7	0,659
7	Гептан	$C_7H_{16}$	-90,6	+98,5	0,638
8	Октан	$C_8H_{18}$	-56,8	+125,7	0,703
9	Нонан	$C_9H_{20}$	-53,6	+150,8	0,718
10	Декан	$C_{10}H_{22}$	-29,7	+174,0	0,730

Як видно, зі збільшенням довжини ланцюга вуглеводню обидві температури монотонно зростають.

Перші чотири вуглеводні є газами за стандартних умов, ряд  $C_5H_{12}$ — $C_{16}H_{34}$  — рідини з густинами від 0,63 до 0,76 г/мл.

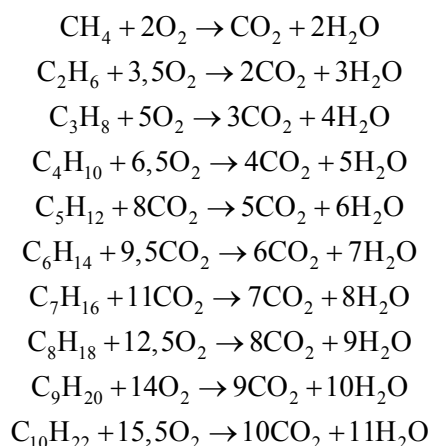
Починаючи з  $C_{17}H_{34}$  вуглеводні знаходяться у твердому стані.

Всі алкани — неполярні речовини, практично нерозчинні у воді.

Хімічні властивості алканів визначаються тим, що вуглеводень в їх складі є насиченим валентно і координаційно, тому реакції приєднання для алканів неможливі.

Хімічні перетворення алканів пов'язані здебільшого із заміщенням атомів водню на інші функціональні групи.

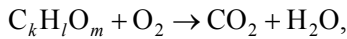
За стандартних та близьких до них умов алкани не окиснюються водними розчинами навіть таких сильних окиснювачів, як  $KMnO_4$  чи  $K_2Cr_2O_7$ , але при нагріванні їх сумішей з повітрям всі алкани легко із великим виділенням теплоти згоряють, перетворюючись на воду та вуглекислий газ:



Саме ці реакції визначають головний напрямок використання алканів: метан є основним компонентом побутового газу, суміш бутану з пропаном — побутового балонного газу. Рідкі алкани складають основу моторного палива: дизельного палива, бензину, гасу.

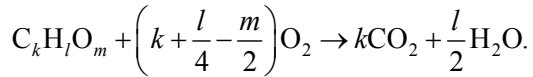
#### Результати дослідження

Стехіометрична суміш — це суміш, склад якої забезпечує повне згоряння палива без залишку надлишкового кисню, тому:



де  $k, l, m$  — кількість атомів вуглецю, водню та кисню відповідно.

Після врівноваження кількості молей вуглецю, водню та кисню отримаємо збалансоване рівняння повного згоряння палива:



Таким чином, для забезпечення стехіометричної суміші кількість молей кисню (на 1 моль палива) дорівнює:

$$N_{ст} = k + \frac{l}{4} - \frac{m}{2}.$$

Виходячи з означення КНП, описаного у вступі, можемо записати:

$$\alpha = \frac{M}{M_{теор}} = \frac{N}{N_{ст}} = \frac{N}{k + \frac{l}{4} - \frac{m}{2}},$$

де  $N$  — теоретично необхідна кількість молей кисню для забезпечення стехіометричного складу повітряно-паливної суміші.

Згідно з працею [9], визначимо стехіометричний масовий вміст повітря (на одиницю маси палива) в суміші:

$$AF = \frac{M_{пов}}{(ka + lb + mc)} \cdot \frac{\alpha}{[O_2]} \cdot \left(k + \frac{l}{4} - \frac{m}{2}\right),$$

де  $a, b, c$  — атомні маси вуглецю, водню та кисню відповідно;  $M_{пов}$  — молярна маса повітря;  $[O_2]$  — масовий вміст кисню в повітрі.

На рис. 4 подано теоретичні залежності зміни стехіометричної маси повітря від КНП для метану, етану, пропану, бутану та пентану. Як видно, залежність є лінійною та характеризує необхідну кількість повітря для забезпечення повної реакції горіння палива в камерах згоряння (при  $\alpha = 1$ ). У табл. 2 наведено розрахований стехіометричний масовий склад повітряно-паливної суміші для перших десяти членів гомолічного ряду алканів.

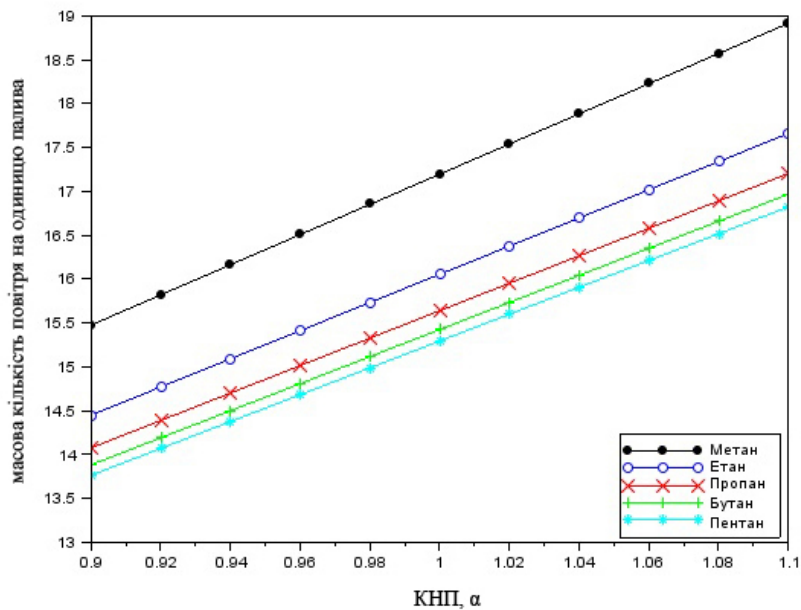


Рис. 4. Теоретична залежність зміни витрат повітря на одиницю палива від коефіцієнта  $\alpha$

Таблиця 2

Стехіометричний масовий склад повітряно-паливної суміші алканів

№	Назва	Хімічна формула	Стехіометричне співвідношення «повітря–паливо»
1	Метан	$CH_4$	17,20:1
2	Етан	$C_2H_6$	16,06:1
3	Пропан	$C_3H_8$	15,64:1
4	Бутан	$C_4H_{10}$	15,43:1
5	Пентан	$C_5H_{12}$	15,30:1
6	Гексан	$C_6H_{14}$	15,21:1
7	Гептан	$C_7H_{16}$	15,14:1
8	Октан	$C_8H_{18}$	15,10:1
9	Нонан	$C_9H_{20}$	15,06:1
10	Декан	$C_{10}H_{22}$	15,03:1

## Висновки

Згоряння палива з використанням теоретичної кількості повітря є ідеальним випадком, до якого намагаються наблизитися при технічній розробці агрегату.

Під час спалювання палива в топках і печах на горіння надходить більше, а іноді й менше повітря. Відношення реальної кількості повітря, що надходить у зону горіння, до теоретично розрахованого називається коефіцієнтом надлишку повітря.

У роботі розглянуто режим спалювання паливних речовин у камерах згоряння (двигуни, топки котлів тощо) з урахування стехіометричного складу повітряно-паливної суміші. Показано, що відхилення процесу горіння від оптимального ( $\alpha = 1$ ) призводить до підвищення рівнів CO, HC, NO<sub>x</sub> у димових газах, збільшення витрат палива та неефективної роботи теплового агрегату.

На прикладі перших десяти членів гомологічного ряду алканів розраховано стехіометричне масове співвідношення «повітря–паливо». Отримані результати можуть застосовуватися при регулюванні режимів горіння в двигунах внутрішнього згоряння автомобілів, топках котлоагрегатів та побутових приладах, що працюють із використанням газоподібних та рідких вуглеводнів (алканів).

Наразі здійснюється подальше вивчення стехіометрії вуглеводнів, велика увага приділяється їх застосуванню в комунальній та промисловій енергетиці.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *D'Alleva B. A.* Procedure and Charts for Estimating Exhaust Gas Quantities and Compositions. — General Motors Research Laboratories Report, GMR 372, May 15, 1960.
2. *Spindt R. S.* Air Fuel Ratios form Exhaust Gas Analysis. — SAE 650507, Society of Automotive Engineers, 1965.
3. *Holl W. H.* Variables for Emission Test Data Analysis. — Paper 730533, Society of Automotive Engineers, 1973.
4. *Simons W.* Berechnungen zur Bestimmung der Luftzahl bei Ottomotoren. — MTZ Motortechnische Zeitschrift, № 46. — 1985. — P. 257–259.
5. *Brettschneider J.* Berechnung des Luftverhältnisses  $\lambda$  von Luft-Kraftstoff-Gemischen und des Einflusses von Meßfehlern auf  $\lambda$ . — Bosch Technische Berichte, № 6. — 1979. — P. 177–186.
6. *Patent № 5585547 USA*, IPCG01N 27/26. Oxygen sensor probe for boiler / Ki S. Kim, Han S. Song, Geun C. Yum, Dae J. Ko (Rep. of Korea) — № 369537; fil. 5.01.1995; publ. 17.12.1996. — 8 p.
7. *Patent № 7756591 B2 USA*, IPC G05B 13/02. System for optimizing oxygen in a boiler / J. Jia, S. Piche, H. Beaver (USA) — № 11/680084; fil. 25.04.2006; publ. 13.07.2010. — 22 p.
8. *Patent № 8230825 B2 USA*, IPC F22B 37/42. Boiler control system / Warren G. Knorr, Jr (USA) — № 12/045,294; fil. 10.03.2008; publ. 31.07.2012. — 14 p.
9. *Patent № 6209385 B1 USA*, IPC G01M 15/00. Method and system for determining air/fuel ratio of an engine's combustion process from its exhaust emissions / William M. Silvis, Ann Arbor (USA) — № 08/671,516; fil. 27.06.1996; publ. 3.04.2001. — 11 p.

Стаття надійшла до редакції 20.05.2014.