

УДК 532+541.11

Левтеров А.М., Маринин В.С., Умеренкова К.Р.

Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины

## РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОГАЗА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА ДЛЯ ТРАНСПОРТА

У статті викладено оригінальний метод та результати розрахунку теплофізичних властивостей біогазу, що використовується у якості палива для транспортних поршневих двигунів.

В статье приведен оригинальный метод и результаты расчета теплофизических свойств биогаза, используемого в качестве топлива для транспортных поршневых установок.

In the paper a unique method and results are presented for thermophysical properties of biogas for vehicular piston installations.

$D$  – массовая плотность;  
 $\tilde{D}$  – параметр приведения для массовой плотности;  
 $E$  – параметр приведения для температуры;  
 $f_0$  – свободная энергия системы ТС;  
 $f$  – свободная энергия;  
 $G$  – энергия Гиббса;  
 $I$  – групповой интеграл;  
 $k$  – постоянная Больцмана;  
 $M$  – молярная масса компонента;  
 $N$  – число частиц;  
 $N_A$  – число Авогадро;  
 $p$  – давление;  
 $\tilde{P}$  – параметр приведения для давления;  
 $R = R_0/M$ ;  
 $R_0$  – универсальная газовая постоянная;  
 $T$  – температура;  
 $v$  – молярный объем;  
 $z$  – фактор сжимаемости;  
 $\beta = 1/(kT)$ ;

$\epsilon, \sigma$  – параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия;

$\mu$  – химический потенциал;

$\rho = N_A/v$  – плотность числа частиц.

**Индексы верхние :**

\* – приведенные величины.

**Индексы нижние :**

1 – первый порядок теории возмущений;

2 – второй порядок теории возмущений;

$L$  – жидкость;

$S$  – насыщенный пар;

$V$  – пар.

АМТ – альтернативные моторные топлива;

БГ – биогаз;

ДВС – двигатель внутреннего сгорания;

ЛД – Леннард-Джонс;

МТВ – модифицированная теория возмущений;

ПГ – природный газ;

ТС – твердые сферы.

**Состояние проблемы.** Рост темпов использования альтернативных топлив для тепловых преобразователей энергии неизбежен и является следствием объективного процесса сокращения мировых запасов нефти и необходимости снижения уровня загрязнения окружающей среды как самими нефтяными топливами, так и вредными составляющими продуктов их сгорания. Одним из достаточно распространенных видов альтернативного топлива для транспортных двигателей рассматривается

биогаз, получаемый различными способами из биомассы, которая в большинстве случаев представляет собой отходы жизнедеятельности человека и является возобновляемым ресурсом. При использовании БГ в качестве топлива для транспорта решаются задачи частичного замещения им нефтяного топлива, существенного снижения токсичности отработавших газов транспортных двигателей, рациональной утилизации отходов, улучшения экологии среды обитания. Об этом свиде-

тельствуем опыт многих стран и публикации в научно-технической литературе [1-5].

Процессы получения, кондиционирования, транспортирования и использования БГ в поршневых двигателях далеки от совершенства, одной из причин чего является отсутствие простого, удобного в пользовании метода описания изменяющихся во времени теплофизических свойств этого вида топлива.

Методам расчета парожидкостного равновесия и теплофизических свойств посвящена весьма обширная литература, в том числе и справочная. Анализ изложенных в литературе методов [6-8] показал, что:

- описание термодинамических свойств жидкостей, газов и их смесей, а также фазовых превращений, базируется на применении термодинамического метода исследования физических свойств и агрегатных состояний тел и осуществляется путем построения эмпирических уравнений, применимых для ограниченных областей состояний;

- для расчетов необходим большой объем исходной информации о свойствах компонентов и их смесей.

**Постановка задачи.** Одним из важных условий успешного использования БГ является создание современных инженерных методов расчета парожидкостного равновесия и термодинамических свойств многокомпонентных смесей. Эти методы расчета должны удовлетворять одновременно таким требованиям, как точность и возможность применения в широком диапазоне давлений, температур и составов.

**Метод и результаты расчета.** В ИПМаш НАН Украины разработана методика определения термодинамических свойств и фазовых равновесий реальных многокомпонентных смесей углеводородов – ПГ и БГ [9]. Эта методика основана на оригинальной статистико-механической модификации термодинамической теории возмущений. Многокомпонентные углеводородные смеси рассматриваются как совокупность частиц различных размеров, взаимодействие между которыми описывается

стандартным потенциалом ЛД.

Метод теории возмущений основан на использовании достаточно простых модельных систем (для свойств которых известны точные аналитические выражения) в качестве нулевых приближений. Тот факт, что структурные свойства реальных систем (ПГ и БГ) определяются главным образом отталкивательным взаимодействием [10], позволяет учесть вклады межмолекулярных сил притяжения путем их статистического усреднения по состояниям базисной системы (с отталкивательным взаимодействием). В качестве нулевого приближения МТВ используется система твердых сфер (ТС) с постоянным диаметром [9]. Это упрощает расчеты теплофизических характеристик, получаемых на основе выражения для свободной энергии исходной системы  $F=N_f$ :

$$\beta f = \beta f_0 + \frac{\rho^*}{T^*} \left( I_1 + \frac{I_2}{T^*} \right), \quad (1)$$

где  $T^*=kT/\varepsilon$ ;  $\rho^*=\rho\varepsilon^3$ .

Быстрая сходимость рядов МТВ типа (1) позволяет ограничиться малым количеством членов в дополнение к нулевому: для термических величин – первого порядка ( $I_1$ ); для калорических и смешанных – второго порядка ( $I_2$ ).

Фактор сжимаемости  $z$ , входящий в уравнение состояния  $p(v, T) = (N_A kT/v)z(v, T)$ , равен

$$z = p^* / (T^* \rho^*) = \rho^* \left( \partial(\beta f) / \partial \rho^* \right)_{T^*}, \quad (2)$$

где  $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$ ,  $\rho^* = N_A \sigma^3/v$ .

В рамках предложенной схемы теории возмущений получены аналитические выражения, описывающие термодинамические свойства и фазовые равновесия жидкость-пар ЛД-системы, моделирующей реальные системы – ПГ и БГ.

Равновесие фаз обеспечивается равенством давлений  $p$  и химических потенциалов  $\mu$  сосуществующих фаз:

$$\begin{cases} p(\rho_L^*, T^*) = p(\rho_V^*, T^*); \\ \beta\mu(\rho_L^*, T^*) = \beta\mu(\rho_V^*, T^*), \end{cases} \quad (3)$$

где  $\beta\mu = G/NkT$ .

Детальные расчеты проведены путем чис-

ленного решения системы уравнений (3). При этом  $p^* = T^* \rho^* z$ , а химический потенциал равен  $\beta\mu = \beta f + z$ .

Для описания  $p, D, T$  – соотношений и равновесий жидкость–пар компонентов ПГ и БГ применена изложенная выше модифицированная схема теории возмущений в ее первом порядке. Соотношения между параметрами состояния  $T^*, \rho^*, p^*$ , ЛД–системы и температурой, массовой плотностью и давлением ( $T, D, p$ )

для компонента с молярной массой  $M$  и параметрами  $\varepsilon, \sigma$  имеют вид

$$\begin{cases} T^* = kT / \varepsilon = T / E, \\ \rho^* = \rho \sigma^3 = D / \tilde{D}, \\ p^* = p \sigma^3 / \varepsilon = p / \tilde{P}, \end{cases} \quad (4)$$

где  $E = \varepsilon/k, \tilde{D} = M / (N_A \sigma^3), \tilde{P} = RE\tilde{D}$ .

Плотности жидкой и паровой фаз на линии

Табл. 1. Экспериментальные и расчетные значения молярных объемов углеводородных смесей

Состав смеси. Молярные доли компонентов, %	$T, K$	$P, MPa$	$V_{\text{эксп}},$ м <sup>3</sup> /кмоль	Расчет по МТВ	
				$V_{\text{расч}},$ м <sup>3</sup> /кмоль	Погрешность, %
$CH_4=72,27$ $C_2H_6=4,551$ $C_3H_8=2,474$ $n-C_5H_{12}=5,205$ $C_7H_{16}=3,65$ $C_{10}H_{22}=2,814$ $N_2=3,02$ $CO_2=3,015$ $H_2S=3,001$	338,71	22,62	0,09469	0,096	1,38
$CH_4=77,43$ $C_2H_6=5,74$ $C_3H_8=2,99$ $n-C_5H_{12}=4,66$ $C_7H_{16}=3,59$ $C_{10}H_{22}=2,63$ $H_2S=2,96$	338,71	21,75	0,1003	0,1004	0,09
$CH_4=80,97$ $C_2H_6=5,66$ $C_3H_8=3,06$ $n-C_5H_{12}=4,57$ $C_7H_{16}=3,3$ $C_{10}H_{22}=2,44$	366,45	21,63	0,1134	0,1134	0,00
Средняя погрешность, $\bar{\delta} = \Sigma  \delta / N , \%$					0,49

Табл. 2. Термодинамические свойства биогаза. Состав в мольных долях (метан – 0,400, углекислый газ – 0,550, вода – 0,020, сероводород – 0,020, водород – 0,005, азот – 0,005)

Плотность (кг/м <sup>3</sup> )					
Температура (К)	Давление (МПа)				
	0,100	1,000	3,000	5,000	10,000
273,15	1,40	14,58	47,99	90,17	510,83
500,00	0,77	7,69	23,27	39,11	79,66
1000,00	0,38	3,82	11,41	18,95	37,51
1500,00	0,26	2,55	7,60	12,62	24,97
2000,00	0,19	1,91	5,71	9,47	18,77
2500,00	0,15	1,53	4,57	7,59	15,05
Энтальпия (кДж/кг)					
Температура (К)	Давление (МПа)				
	0,100	1,000	3,000	5,000	10,000
273,15	274,15	267,18	250,01	229,18	54,59
500,00	560,59	557,93	552,04	546,23	532,05
1000,00	1403,89	1403,40	1402,35	1401,35	1399,07
1500,00	2434,82	2434,97	2435,34	2435,72	2436,78
2000,00	3792,38	3792,85	3793,89	3794,94	3797,62
2500,00	6497,93	6498,58	6500,02	6501,47	6505,11
Энтропия (кДж/кг·К)					
Температура (К)	Давление (МПа)				
	0,100	1,000	3,000	5,000	10,000
273,15	6,478	5,861	5,536	5,354	4,657
500,00	7,232	6,626	6,330	6,187	5,983
1000,00	8,380	7,777	7,488	7,353	7,167
1500,00	9,212	8,610	8,322	8,188	8,004
2000,00	9,985	9,383	9,095	8,961	8,779
2500,00	11,173	10,572	10,284	10,150	9,968
Коэффициент теплового расширения (1/К)					
Температура (К)	Давление (МПа)				
	0,100	1,000	3,000	5,000	10,000
273,15	3,712	4,124	5,406	7,782	16,797
500,00	2,010	2,051	2,142	2,234	2,459
1000,00	1,003	1,005	1,009	1,012	1,020
1500,00	0,668	0,668	0,668	0,667	0,665
2000,00	0,501	0,501	0,500	0,499	0,496
2500,00	0,401	0,401	0,400	0,399	0,397

Продолжение табл. 2

Изобарная теплоемкость (кДж/кг·К)					
Температура (К)	Давление (МПа)				
	0,100	1,000	3,000	5,000	10,000
273,15	1,122	1,158	1,276	1,510	3,967
500,00	1,409	1,418	1,438	1,460	1,516
1000,00	1,911	1,913	1,918	1,922	1,932
1500,00	2,239	2,240	2,241	2,243	2,248
2000,00	3,512	3,512	3,513	3,514	3,517
2500,00	8,139	8,140	8,140	8,141	8,142
Изохорная теплоемкость (кДж/кг·К)					
Температура (К)	Давление (МПа)				
	0,100	1,000	3,000	5,000	10,000
273,15	0,856	0,853	0,847	0,840	0,888
500,00	1,146	1,146	1,147	1,148	1,150
1000,00	1,649	1,649	1,649	1,649	1,650
1500,00	1,977	1,977	1,977	1,977	1,977
2000,00	3,250	3,250	3,250	3,250	3,250
2500,00	7,877	7,877	7,877	7,877	7,877

насыщения определяются из условий равенства давлений и химических потенциалов фаз:

$$\begin{cases} p(D_L, T) - p(D_V, T) = 0; \\ \mu(D_L, T) - \mu(D_V, T) = 0, \end{cases} \quad (5)$$

а плотность вещества  $D(p, T)$ , кг/м<sup>3</sup> в однофазной области в термодинамическом состоянии  $p$ , МПа и  $T$ , К – из уравнения

$$p(D, T) - p = 0. \quad (6)$$

Зависимости ортобарических плотностей  $D_L(T)$ ,  $D_V(T)$ , давления насыщенного пара  $p_S(T) = p(D_L, T)$ , плотностей  $D(p, T)$  по изобарам и изотермам находятся из решения системы нелинейных уравнений (5) и из уравнения (6).

В табл. 1 полученные расчетным путем значения молярного объема углеводородной смеси, соответствующей возможному составу ПГ и БГ, сравниваются с экспериментальными данными, приведенными в [11]. Погрешность расчета показывает хорошее согласие экспери-

ментальных и расчетных значений.

### Выводы

Совокупность приведенных результатов показывает, что в целом описание термодинамических свойств смесей может быть успешно проведено в рамках разработанного метода. По всему комплексу свойств этот метод имеет значительные преимущества перед существующими модельными и эмпирическими методами.

При использовании метода необходимо минимальное количество исходных данных (давление, температура, состав смеси).

Метод применим для обширного класса веществ и их смесей в широком диапазоне состояний.

Получаемые в результате расчетов характеристики могут быть использованы для анализа и оценки качества протекания процессов рабочих циклов ДВС, включая стадии подачи топлива к дозирующим устройствам и смесиобразования. Результаты такого анализа облегчают определение конструктивных парамет-

тров элементов и систем, а также оптимизацию процессов, которые имеют место в топливных аккумуляторах, коммуникациях, дозирующих устройствах и цилиндрах двигателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Маляренко В.А.* Розвиток біоенергетики – важливий шлях підвищення сільгоспвиробника / В.А. Маляренко, О.І. Яковлев, І.Г. Жданов // Энергоснабжение, энергетика, энергоаудит. – 2006. – № 12. – С. 8-20.

2. *Lelf Ohlsson* Forstudieprojekt dvs mojligheter till produktion dv biodrivmedel i Gavleors lan / Ohlsson Lelf // Gavle Dala Energikontor. – 2006. – № 5. – Р. 1-4.

3. *Кириллов Н.Г.* Биогаз – ресурс возобновляемой энергии / Н.Г. Кириллов // Информационный бюллетень. – 2002. – № 2(10). – 35 с.

4. *Девид Уайлв.* Шведский путь в постнефтяное будущее / Девид Уайлв // Sweden Today. – 2006. – № 7. – С. 5-11.

5. *Амитан В.Н.* Биотехнологический ком-

плекс для получения биоудобрений, биогаза и биодобавок из биомассы / В.Н. Амитан // Энергосбережение. – 2004. – № 7. – С. 26-27.

6. *Рид Р.* Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

7. *Гуревич Г.Р.* Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей / Г.Р. Гуревич, А.И. Брусиловский. – М.: Недра, 1984. – 264 с.

8. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.

9. *Маринин В.С.* Теплофизика альтернативных энергоносителей. – Харьков: Форт, 1999. – 212 с.

10. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400 с.

11. *Jarborough L.* Vapor-liquid equilibrium data for multicomponent mixture containing hydrocarbon and non-hydrocarbon components // AIChE J. – 1972. – Vol. 17, № 2. – P. 129–133.

*Получено 29.04.2010 г.*