

ОБЩИЙ МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА И ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. Е. Алемасов,
А. П. Тишин, А. Ф. Дрегалин
(Казань)

Для расчета характеристик процесса горения — температуры, состава и свойств продуктов сгорания — необходима надежная информация о свойствах индивидуальных веществ, продуктов сгорания, механизме и скоростях химических реакций, организации процесса горения.

Отсутствие многих данных, стремление получить простую расчетную схему вынуждают принимать ряд упрощающих допущений при математическом описании процесса горения. Важнейшими из них и общепринятыми являются допущения об идеальности (в смысле уравнения состояния) индивидуальных веществ и смеси в целом, установлении энергетического, химического и фазового равновесия, полноте выделения тепла и адиабатности процесса горения. Точная количественная оценка погрешностей в расчетах вследствие этих допущений в настоящее время затруднительна. Применительно к химическим топливам, температура горения которых порядка 2000—4000°K, приближенный учет неидеальности кинетических явлений показывает, что действительный процесс горения близок к идеальному в смысле упомянутых допущений.

Ниже приводится математический метод расчета характеристик процесса горения, разработанный авторами применительно к горению высокоэнергетических химических топлив. Дана количественная оценка влияния неидеальности индивидуальных веществ и смеси в целом.

Равновесный состав и свойства продуктов сгорания при $p, T = \text{const}$

Основу расчета процесса горения, теплофизических и других свойств продуктов сгорания составляет определение равновесного состава и его производных при различных условиях. В большинстве практически интересных случаев задача сводится к определению равновесного состава, производных при известных температуре и давлении.

Система уравнений термодинамического равновесия включает в себя l уравнений диссоциации, m уравнений сохранения вещества, одно уравнение закона Дальтона. Наиболее удобно в качестве базисных компонент использовать атомы. В этом случае вид системы не зависит от конкретного набора молекулярных компонент. Примем для простоты, что в продуктах сгорания, состоящих из l различных молекул и m атомов общим числом q , вещество r (молекула r) и вещество s (атом s) находятся в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. Система уравнений термодинамического равновесия выглядит так:

уравнения диссоциации неконденсированных молекулярных веществ

$$\ln p_i - \sum_j a_{ij} \ln p_j + \ln K_j^{\circ} = 0, \quad (1)$$

$$1 \leq j \leq l, j \neq r, i = 1, 2, 3, \dots, m;$$

уравнения сохранения вещества

$$\ln \left(\sum_j a_{ij} n_j + n_i + \delta_{is} n_{sz} + a_{ir} n_{rz} \right) - \ln M_T - \ln b_{iT} = 0, \quad (2)$$

$$1 \leq i \leq m, \delta_{is} = 0 \text{ при } i \neq s, \delta_{is} = 1, i = s;$$

уравнение закона Дальтона

$$\ln \sum_q p_q - \ln p = 0; \quad (3)$$

уравнение диссоциации газовой фазы молекулярного конденсированного вещества

$$\ln p_r^H - \sum_i a_{ir} \ln p_i + \ln K_r^0 = 0. \quad (4)$$

Масса рассматриваемой системы равна $\mu_T M_T$ кг. В соответствии с этим можно записать равенство

$$\mu_T M_T = \mu N.$$

Так как молекулярный вес топлива μ_T и средний молекулярный вес $\mu(p, T)$ не зависят от M_T , то

$$M_T \sim N.$$

Следовательно, выбором числа молей топлива M_T можно обеспечить любое значение суммарного числа молей газовой фазы продуктов сгорания N , в том числе

$$N = p. \quad (5)$$

Из последнего равенства следует также

$$n_q = p_q,$$

поэтому в уравнениях (1) и (2) одни и те же неизвестные.

Наиболее употребительным методом решения системы нелинейных уравнений (1) — (4) является метод Ньютона. В соответствии с этим методом запишем:

$$\begin{aligned} \Delta_j - \sum_{i, i \neq s} a_{ij} \Delta_i &= -\delta_j; \\ \sum_{j, j \neq r} a_{ij} n_j \Delta_j + (1 - \delta_{is}) n_i \Delta_i + \delta_{is} n_{sz} \Delta_{sz} + \\ + a_{ir} n_{rz} \Delta_{rz} - B_i \Delta_M &= -\delta_i B_i; \\ \sum_{q, q \neq r, s} p_q \Delta_q &= -\delta_p \sum_q p_q; \\ \sum_{i, i \neq s} a_{ir} \Delta_i &= \delta_r, \end{aligned}$$

где $B_i = \sum_j a_{ij} n_j + n_i + \delta_{is} n_{sz} + a_{ir} n_{rz}$; $\delta_j, \delta_i, \delta_p$ — значения функций при подстановке в них неизвестных предыдущего $(k-1)$ -приближения.

Суммирование в линеаризованных уравнениях неполное, поскольку парциальные давления молекулы r и атома s равны давлению насыщенных паров этих веществ и являются известными функциями температуры.

Уточнение неизвестных — логарифмов чисел молей $\ln n_q$ и $\ln n_{qz}$, $\ln M_T$ — производится по обычной формуле

$$x^{(k)} = x^{(k-1)} + \Delta x.$$

Система уравнений (1) — (4) обычно решается на ЭВМ. Процесс последовательных приближений заканчивается при выполнении неравенства

$$\sum_i |\delta_i| + |\delta_p| \leq \omega,$$

где ω — наперед заданная константа точности.

Для нахождения производных вида $(\partial \ln n_q / \partial \ln T)_p$, $(\partial \ln n_q / \partial \ln p)_T$ следует соответственно продифференцировать систему (1) — (4) и подставить вычисленные значения n_q , n_{qz} .

Например, для определения логарифмических производных по температуре система линейных уравнений выглядит так:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p - \sum_{i, i \neq s} a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p &= - \frac{d \ln K_j^0}{d \ln T} + a_{sj} \frac{d \ln p_s^H}{d \ln T}, \\ \sum_{j, j \neq r} a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_p + (1 - \delta_{is}) n_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right)_p + \\ + \delta_{is} n_{sz} \left(\frac{\partial \ln n_{sz}}{\partial \ln T} \right)_p + a_{ir} n_{rz} \left(\frac{\partial \ln n_{rz}}{\partial \ln T} \right)_p - B_i \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p &= \\ = - a_{ir} p_r^H \frac{d \ln p_r^H}{d \ln T} - \delta_{is} p_s^H \frac{d \ln p_s^H}{d \ln T}, \\ \sum_{q, q \neq r, s} p_q \left(\frac{\partial \ln p_q}{\partial \ln T} \right)_p &= - p_r^H \frac{d \ln p_r^H}{d \ln T} - p_s^H \frac{d \ln p_s^H}{d \ln T}, \\ \sum_{i, i \neq s} a_{ir} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p &= \frac{d \ln K_r^0}{d \ln T} - a_{sr} \frac{d \ln p_s^H}{d \ln T} + \frac{d \ln p_r^H}{d \ln T}. \end{aligned}$$

Правые части записанных уравнений являются известными функциями температуры. Аналогичным образом может быть записана система линейных уравнений для определения производных по давлению.

Основные термодинамические свойства продуктов сгорания для сплошной среды можно найти по обычным соотношениям. Важнейшие из них:

равновесная теплоемкость при $p = \text{const}$

$$c_p = \frac{\sum_q n_q \left[C_{pq}^0 + \frac{I_q^0}{T} \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \sum_{(qz)} n_{qz} \left[C_{qz}^0 + \frac{I_{qz}^0}{T} \left(\frac{\partial \ln n_{qz}}{\partial \ln T} \right)_p \right] - \frac{I}{T} \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p}{\mu_T M_T}, \quad (6)$$

равновесная теплоемкость при $v = \text{const}$

$$c_v = c_p - \frac{R_0}{\mu} \frac{\left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right]^2}{1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T}, \quad (7)$$

равновесная скорость звука

$$a^2 = \frac{c_p}{c_v} \frac{R_0 T}{\mu \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]} \quad (8)$$

В предположении постоянства состава ($n_q, n_{q^*}, \mu = \text{const}$) при бесконечно малом изменении температуры и давления можно определить из (6) — (8) как частный случай замороженные свойства:

$$c_{pf}, c_{vf}, a_f^2.$$

Наиболее трудная задача при расчетном получении коэффициентов переноса смеси (вязкости η , теплопотери λ , диффузии D) — подобрать потенциалы взаимодействия между компонентами при их столкновении. Продукты сгорания топлив исходного состава (C — H — O — N)-элементы содержат порядка двадцати разноименных молекул и атомов. Поэтому без привлечения эмпирических моделей взаимодействия в настоящее время задачу решить нельзя. Наиболее удобными и широко применяемыми являются потенциалы типа Леннарда — Джонса и Стокмейера, подробный перечень параметров которых приведен в работах [2—5].

Температура горения многих топлив обычно значительно выше той, при которой экспериментально определены параметры указанных потенциалов. Для многих веществ (атомы, свободные радикалы) они вообще неизвестны или применение упомянутых потенциалов необоснованно. Все это вносит элемент неопределенности в рассчитываемые свойства переноса. Предварительные расчеты величин η, λ для продуктов сгорания топлив состава (C — H — O — N)-элементов показывают, что одновременное изменение потенциальных параметров $\sigma, \epsilon/k$ на $\Delta\sigma\%$ и $\Delta\epsilon/k\%$ приводит к соответствующим изменениям $\Delta\eta\%$ и $\Delta\lambda\%$, порядок которых можно определить по формуле

$$\Delta\eta\% \approx \Delta\lambda\% \approx 2\Delta\sigma\% + 0,1\Delta\epsilon/k\%.$$

Учитывая это, следует признать невозможным в настоящее время расчетное определение переносных свойств продуктов сгорания высокоэнергетических химических топлив с погрешностью ниже 20—30%. Поэтому в расчетах горения оправдано применение приближенных формул, обеспечивающих необходимую математическую точность по сравнению со строгими формулами кинетической теории [3].

Адиабатическая температура горения T_{ip}, T_{iv}

В случае изобарного горения ($p_i = \text{const}$) температуру T_{ip} можно найти решением уравнения

$$I(p_i, T_{ip}) - I_T = 0.$$

Применяя метод Ньютона, найдем поправку, уточняющую значение температуры ($r-1$)-приближения,

$$\Delta T = \frac{I_T - I[p, T_{ip}^{(r-1)}]}{c_p}.$$

Значение температуры следующего приближения r равно:

$$T_{ip}^{(r)} = T_{ip}^{(r-1)} + \Delta T.$$

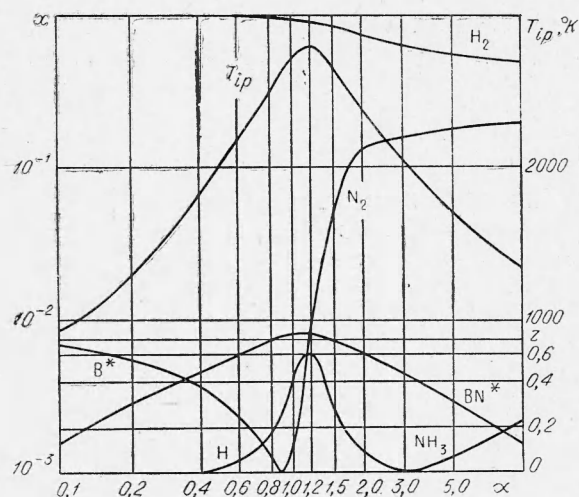
Определение температуры горения при постоянном объеме $v = \text{const}$ осуществляется аналогично. Методом Ньютона решается уравнение

$$E(v, T_{iv}) - E_T = 0,$$

а уравнение закона Дальтона заменяется условием постоянства объема (плотности ρ)

$$\ln M_T - \ln T - \ln \frac{\mu_T}{R_0 \rho} = 0.$$

В качестве примера на рисунке представлены температура T_{ip} , молярные x_i и весовые z_i доли продуктов сгорания условно выбранного топлива $B_5H_9 + N_2H_4$ в зависимости от коэффициента избытка N_2H_4 α ($p_i = 10 \cdot 10^5$ р). Величины x_i и z обозначены формулами химических веществ, конденсированные вещества обозначены звездочкой.



Горение в неизобарных условиях

Большой практический интерес представляет расчет горения в неизобарных условиях, например в скоростной цилиндрической камере сгорания ЖРД. Для определения параметров на выходе из камеры сгорания в этом случае используются уравнения импульсов, энергии и неразрывности:

$$p_1 + \rho_1 w_1^2 = p_i + \rho_i w_i^2, \quad I(p_i, T_i) + \frac{w_i^2}{2} - I_T = 0,$$

$$\rho_i w_i = \frac{F_K}{F_i} \rho_K w_K.$$

Система записанных уравнений решается совместно с системой (1)–(4). Начальные значения неизвестных p_i , ρ_i , w_i определяются по газодинамическим соотношениям, параметры потока в критическом сечении — расчетом изэнтропного расширения до $M=1$. Техника совместного решения систем уравнений описана в работе [1].

Состав и свойства смеси реальных газов

Одним из общепринятых допущений при теоретическом определении равновесного состава и свойств многокомпонентных реагирующих смесей является допущение о справедливости уравнения состояния идеального газа каждого индивидуального вещества и всей смеси в целом. Однако в ряде приложений современной техники, использующей результаты тер-

модинамических расчетов горения, упомянутое допущение не очевидно и нуждается в количественной оценке.

С целью расчетного определения области, в которой справедливо уравнение состояния идеального газа, а также для количественной оценки возможных отклонений температуры T_{ip} и свойств продуктов сгорания от их значений для идеальной смеси, разработан общий метод определения состава термодинамических функций и свойств реагирующей смеси реальных газов.

Расчетную систему уравнений можно получить из следующих соображений. Пусть состояние системы характеризуется давлением p и температурой T . Соответствующий равновесный состав представлен числами молей n_q (мольными долями x_q). Предположим, что от нашего состояния p, T можно перейти в произвольное состояние с замороженным химическим равновесием $x_q = \text{const}$. В этом случае для идеальных (верхний индекс нуль) и реальных смесей при заданных p и T с учетом (5) справедливо

$$n_q = p_q^0.$$

Система уравнений для определения равновесного состава (гомогенная смесь) имеет следующий вид:

$$\ln n_j - \sum_i a_{ij} \ln n_i + \ln K_j^0 - \frac{1}{R_0 T} \int_0^p [(v_0 - v_j) - \sum_i a_{ij} (v_0 - \bar{v}_i)] dp, \quad (9)$$

$$\ln \left(\sum_j a_{ij} n_j + n_i \right) - \ln M_T - \ln b_{iT} = 0, \quad (10)$$

$$\ln \sum_q n_q - \ln p = 0. \quad (11)$$

Эта система решается методом последовательных приближений. В качестве нулевого приближения используется состав идеального газа.

Дифференцирование системы (9)–(11) по логарифму температуры или давления дает возможность определить частные производные вида $(\partial \ln n_q / \partial \ln T)_p$, $(\partial \ln n_q / \partial \ln p)_T$, необходимые для расчета равновесных свойств. Температуры горения T_{ip} и T_{iv} находятся соответствующим решением уравнения энергии.

Важным моментом в термодинамике реального газа является выбор соответствующего уравнения состояния. Согласно рекомендациям справочника [2], для расчета горения химических топлив можно использовать уравнение состояния вида

$$p V = N R_0 T \left(1 + \frac{p}{R_0 T} \sum_{i,j} x_i x_j B_{ij} \right).$$

При высоких температурах надежные данные по вириальным коэффициентам B_{ij} для многих продуктов сгорания химических топлив практически отсутствуют. Поэтому основной путь их определения — теоретические расчеты, связанные с использованием тех или иных моделей взаимодействия. Как и при определении коэффициентов переноса, применение потенциалов Леннарда — Джонса и Стокмейера предполагает обычно экстраполяцию за пределы экспериментальных данных, поэтому расчетными методами возможно лишь установить порядок отклонений

Величина	Давление, бар					
	150			250		
	идеальная	амага	реальная	идеальная	амага	реальная
T_{ip}	3822	3822	3822	3904	3902	3902
$I \cdot 10^{-3}$	-733,6	-733,6	-733,6	-733,6	-733,6	-733,6
$s \cdot 10^{-3}$	10,60	10,59	10,59	10,43	10,42	10,42
μ	25,22	25,23	25,23	25,42	25,42	25,44
z	1,000	1,011	1,011	1,000	1,018	1,017
$\alpha_{\gamma} \cdot 10^3$	0,4765	0,4727	0,4731	0,4527	0,4467	0,4474
$\beta_T \cdot 10^3$	6,995	6,924	6,927	4,187	4,118	4,121
$c_p \cdot 10^{-3}$	6,525	5,519	6,520	6,121	6,111	6,113
$c_{pf} \cdot 10^{-3}$	1,977	1,978	1,978	1,984	1,985	1,985
k	1,190	1,191	1,191	1,190	1,191	1,192
a	1196	1208	1208	1204	1225	1225
$\eta \cdot 10^4$	1035	1036	1036	1051	1051	1051
λ_f	0,033	0,033	0,033	0,034	0,034	0,034
λ	1,104	1,102	1,102	1,047	1,044	1,044
HCO	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
CO	0,2439	0,2436	0,2435	0,2397	0,2392	0,2392
CO ₂	0,2005	0,2009	0,2010	0,2081	0,2089	0,2090
H ₂	0,0461	0,0458	0,0458	0,0441	0,0437	0,0437
OH	0,0802	0,0801	0,0802	0,0783	0,0782	0,0782
H ₂ O	0,3346	0,3352	0,3352	0,3421	0,3431	0,3431
O ₂	0,0542	0,0539	0,0539	0,0516	0,0511	0,0511
H	0,0204	0,0203	0,0203	0,0180	0,0178	0,0178
O	0,0192	0,0198	0,0198	0,0178	0,0176	0,0176

реальных (в смысле уравнения состояния) свойств от идеальных. Это оправдывает применение при оценке влияния реальности упрощающих предположений, например допущение об аддитивности мольных объемов (закон Амага).

Серия расчетов горения, выполненных для ряда химических топлив, показывает, что при температурах выше 2500°K даже при давлениях ~ 300 бар влияние реальности на характеристики продуктов сгорания невелико и им можно пренебречь. В качестве примера это показано в таблице (система единиц СИ), в которой приведены характеристики продуктов сгорания керосина в жидком кислороде при коэффициенте избытка кислорода $\alpha=0,9$.

Характеристика программ расчета на ЭВМ

Описанные здесь методы расчета горения и характеристик продуктов сгорания реализованы в программах для ЭВМ различных типов. Наиболее общей является программа, составленная для ЭВМ типа М-20 (М-220, БЭСМ-3М, БЭСМ-4). Программа позволяет производить расчет горения топлив, содержащих в своем составе десять произвольных элементов из следующих: О, Н, Cl, F, Br, J, S, N, P, C, Si, Pb, Hg, Zr, В, Al, Be, Mg, Ca, Li, Na, K. Перечень определяемых расчетом величин аналогичен приведенному в таблице. Программа расчета горения для ЭВМ «Урал-2», «Урал-4» составлена для топлив произвольного состава класса C — H — F — O — Cl — N-элементов.

Термодинамические функции индивидуальных веществ [2] аппроксимированы полиномами седьмого порядка, интегралы столкновений — полиномами четвертого и пятого порядков.

Поступила в редакцию
28/1 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегаллин, А. З. Хамидуллин. Тр. КИАИ, 1965, 88, 3.
2. Л. В. Гурвич, Г. А. Зацкурзов и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
4. R. S. Brokaw. Report NASA, 1961, R—81.
5. R. A. Svehla. Report NASA, 1962, R—132.

УДК 536.46+662.311.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ МЕТАНА

Т. А. Андреева, Р. С. Тюльпанов, В. В. Болдырев,
В. А. Бунев, В. М. Меламед, Р. П. Митрофанова
(Новосибирск)

Специфическое свойство солей натрия и калия гасить пламена известно и широко используется в практике для тушения пожаров, предотвращения воспламенения рудничных газов, гашения дульного пламени на срезе при выстреле орудия. Различные исследователи ингибирования горения метано-воздушных смесей обнаружили [1, 2], что размеры частиц порошка и его физико-химическая природа — свойства, определяющие эффективность ингибитора. Такие параметры пламен, как скорость, температура и давление, сильно будут влиять на явление ингибирования [3]. Хотя исследователи использовали различную технику и имеются разногласия в оценке эффективности ингибиторов, попытка сравнения возможна. Сведения о промотирующих добавках очень ограничены.

По интенсивности воздействия на пламя различные порошкообразные материалы (при одной и той же концентрации добавки и дисперсности частиц) можно разделить на две группы: химические и термические. Действие последних (например, SiO_2 , SiO , MgCO_3) связано с тепловыми эффектами: скорость горения снижается за счет потерь тепла на нагревание частиц и отвода тепла излучением [2].

Действие же таких веществ, как KBr , K_2SO_4 , K_2CO_3 , не может быть объяснено потерями тепла на нагрев и разложение соли, так как было показано, что при введении этих довольно сложных ингибиторов температура пламени не менялась или слабо увеличивалась ($\sim 50^\circ\text{C}$) [4]. Решающим обстоятельством в данном случае является либо обрыв цепей основной химической реакции на продуктах разложения солей щелочных металлов [1, 3, 4], либо рекомбинации носителей цепи на поверхности частиц [2]. Единой точки зрения по вопросу о механизме дей-