

## МЕТОД ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОЛНОТЫ СГОРАНИЯ ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ПО НЕПОЛНЫМ ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТА

М. Е. Топчиян

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, topch@hydro.nsc.ru  
Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Проведен анализ принципиальной возможности приближенного восстановления химического состава при горении водородовоздушной смеси в конце тракта гиперзвукового прямого воздушного реактивного двигателя по неполным данным эксперимента (измерениям концентрации радикала  $\text{OH}$  и температуры) в предположении детального химического равновесия по реакциям обмена. В этом приближении получена замкнутая алгебраическая система уравнений, в которую входят концентрация радикала  $\text{OH}$  и температура. Создана программа для численного решения этой системы с целью приближенного определения полноты реакции по измерениям температуры и концентрации радикала  $\text{OH}$ . Для тестирования модели использованы результаты точного термодинамического расчета состояния Жуге и пересжатых волн для стехиометрической смеси водорода с воздухом и различных смесей с кислородом. В диапазоне давлений  $0.2 \div 500$  атм и температур  $2500 \div 3500$  К данный метод позволяет восстанавливать молекулярную массу и тепловыделение с точностью, достаточной для газодинамических расчетов.

Ключевые слова: водородовоздушная смесь, состав и энтальпия продуктов горения, полнота сгорания, химическое равновесие по реакциям обмена.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение полноты сгорания, теплового эффекта химических реакций и молекулярной массы продуктов при горении водорода в гиперзвуковом прямомоточном воздушном реактивном двигателе (ГПВРД) и других устройствах представляет собой важную и трудную задачу. В настоящее время хорошо измеряемой величиной является только давление. Измерение температуры среды в камерах сгорания моделей ГПВРД контактными методами затруднено, в частности, кратковременностью рабочих режимов в импульсных аэродинамических трубах. Методы, связанные с отбором проб (в том числе для масс-спектрометрического исследования), дают искаженное представление о составе продуктов сгорания. Зонды и другие устройства для отбора проб вносят возмущения в поток и искажают поле скоростей.

Численные расчеты с использованием трехмерных моделей и полной системы уравнений кинетики очень громоздки, дают ненадежные результаты и требуют тщательной верификации. Одна из причин состоит в том, что константы скоростей химических реакций и зависимости их от температуры и плотно-

сти (или давления) известны с невысокой точностью, имеют достаточно большой разброс у разных авторов и часто определены в области условий, не совпадающих с условиями в ГПВРД.

Перспективным направлением решения этой задачи является применение невозмущающих оптических методов измерения концентрации продуктов реакции.

В настоящее время в ИТФ СО РАН создается соответствующая лазерная аппаратура и развиваются методы невозмущающих оптических измерений концентрации радикала  $\text{OH}$  и температуры продуктов реакции [1]. Что касается остального химического состава, возникают почти непреодолимые трудности при попытках получить достоверную информацию, необходимую для определения энтальпии и молекулярной массы. В связи с этим становится актуальной задача создания методов частичного или полного восстановления состава смеси и полноты сгорания (теплового эффекта реакции) по ограниченной информации, полученной в ходе оптических измерений. Заметим, что для газодинамических задач, связанных с экономичностью двигателей, в точном и полном восстановлении химического состава нет необ-

ходимости. Достаточно в пределах точности, обеспечиваемой термодинамическими таблицами, знать молекулярную массу и энтальпию (теплосодержание) продуктов.

Горение в натуральных ГПВРД и их моделях неизбежно происходит за системой скачков, обеспечивающих сжатие газа в воздухозаборнике, и в этом смысле условия сжигания сближаются с таковыми при газовой детонации. Это дает основание использовать для тестирования результаты, полученные при исследовании газовой детонации.

### СИСТЕМА РЕАКЦИЙ

Рассмотрим горение смеси  $b_{\text{H}_2}^0 \text{H}_2 + b_{\text{O}_2}^0 \text{O}_2 + b_{\text{N}_2}^0 \text{N}_2$ . Стехиометрические коэффициенты  $b_i^0$  отвечают исходному составу. Основными продуктами реакции являются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{N}_2$ . В первом приближении, ввиду того что молярная доля оксида азота в продуктах реакции водорода с воздухом составляет доли процента, а молярные доли атомарного азота не превышают тысячных долей процента, будем считать азот инертным газом. Оксид азота в заметных количествах образуется главным образом при больших давлениях, и теплоемкость его двухатомных молекул примерно равна теплоемкости молекулярного азота. Количество остальных молекул, таких как  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , настолько мало, что их влияние на молекулярную массу и теплосодержание продуктов реакции заведомо меньше, чем влияние погрешности термодинамических таблиц [2].

Количество молей компонентов реагирующей смеси  $b_i$  подчиняется трем уравнениям атомарного баланса для водорода, кислорода и азота или инертной добавки:

$$2b_{\text{H}_2\text{O}} + 2b_{\text{H}_2} + b_{\text{H}} + b_{\text{OH}} = 2b_{\text{H}_2}^0,$$

$$b_{\text{H}_2\text{O}} + 2b_{\text{O}_2} + b_{\text{O}} + b_{\text{OH}} = 2b_{\text{O}_2}^0,$$

$$2b_{\text{N}_2} = 2b_{\text{N}_2}^0.$$

Следуя [3, 4], введем  $n = 2 \sum b_i^0$  — полное число всех атомов, участвующих в реакции (в ходе реакции  $n$  сохраняется), и «молярную долю» всех атомов:

$$y_0 = 2 \sum b_i^0 / \sum b_i = n / \sum b_i.$$

В расчете  $y_0$  становится дополнительным неизвестным, а его начальное значение определяется по формуле  $y_{00} = n / \sum b_i^0$ . Если в исходном

составе присутствуют только двухатомные молекулы, то  $y_{00} = 2$ . Легко показать, что отношение  $y_0/y_{00}$  равно обратному отношению молекулярных масс  $\mu_0/\mu$ .

Перейдем к парциальным давлениям с помощью соотношения  $p_i = pb_i / \sum b_i$ :

$$2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}} + p_{\text{OH}} = 2b_{\text{H}_2}^0 p / \sum b_i = 2b_{\text{H}_2}^0 p y_0 / n = C_{\text{H}} y_0 p, \quad C_{\text{H}} = 2b_{\text{H}_2}^0 / n; \quad (1)$$

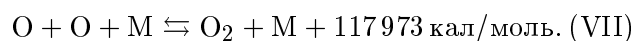
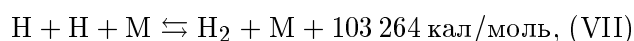
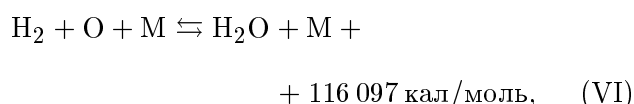
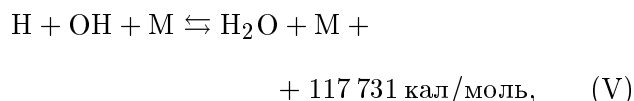
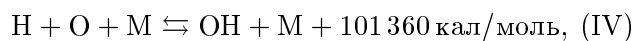
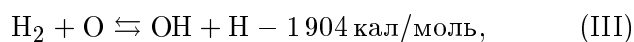
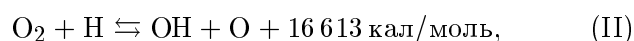
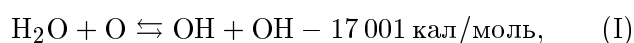
$$p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{O}_2} + p_{\text{O}} + p_{\text{OH}} = (2b_{\text{O}_2}^0 / n) p y_0 = C_{\text{O}} y_0 p, \quad C_{\text{O}} = 2b_{\text{O}_2}^0 / n; \quad (2)$$

$$2p_{\text{N}_2} = (2b_{\text{N}_2}^0 / n) p y_0 = C_{\text{N}} y_0 p, \quad C_{\text{N}} = 2b_{\text{N}_2}^0 / n; \quad (3)$$

$$\sum p_i = p. \quad (4)$$

Эти уравнения (атомарного баланса и закон Дальтона) выполняются точно на протяжении всей зоны химической реакции и вне ее, ибо отражают закон сохранения вещества и уравнение состояния идеального газа.

Выпишем использованную в [5], но несколько измененную систему реакций, в которых могут присутствовать указанные вещества, вместе с теплотами реакций, вычисленными из [2]:



Экспериментальные и теоретические исследования [6–8] показывают, что при достаточно высоких температурах горючей смеси

скорости реакций обмена (I)–(III) намного превышают скорости реакций рекомбинации (IV)–(VIII). Последние идут лишь при участии третьих тел и именно они главным образом отвечают за энерговыделение. Суммарный тепловой эффект реакций (I)–(III) по абсолютной величине на порядок меньше, чем в реакциях рекомбинации, и даже может быть эндотермичным [9] вследствие частичной диссоциации исходной смеси. Реакции обмена не изменяют молекулярную массу смеси. Это позволяет при расчете движения газа по истечении периода индукции (зарождение и цепное развитие обменных реакций) полагать реакции (I)–(III) квазиравновесными [5]. Аналогичное предположение принималось и в ряде других работ (см., например, [10]). В этом случае для парциальных давлений реагентов должны выполняться следующие соотношения:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{O}}}{p_{\text{OH}}^2} = \frac{k_{\text{pOH}}^2}{k_{\text{pH}_2\text{O}}} = k_1(T), \quad (5)$$

$$\frac{p_{\text{O}_2}p_{\text{H}}}{p_{\text{O}}p_{\text{OH}}} = \frac{k_{\text{pOH}}}{k_{\text{pO}_2}} = k_2(T), \quad (6)$$

$$\frac{p_{\text{H}_2}p_{\text{O}}}{p_{\text{H}}p_{\text{OH}}} = \frac{k_{\text{pOH}}}{k_{\text{pH}_2}} = k_3(T). \quad (7)$$

Константы равновесия

$$k_{\text{pH}_2} = \frac{p_{\text{H}}p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}}, \quad k_{\text{pO}_2} = \frac{p_{\text{O}}p_{\text{O}}}{p_{\text{O}_2}},$$

$$k_{\text{pOH}} = \frac{p_{\text{O}}p_{\text{H}}}{p_{\text{OH}}}, \quad k_{\text{pH}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}}^2p_{\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

вычисляются точно по термодинамическим таблицам.

Итак, мы получили семь соотношений, связывающих семь парциальных давлений компонентов и параметр  $y_0$ . Если в эксперименте измерять температуру и парциальное давление одного из компонентов среды (например, радикала OH), с помощью этих алгебраических уравнений можно восстановить остальной состав смеси в точке измерения. Если в результате измерений наряду с температурой и давлением будет получена информация о концентрациях нескольких компонентов химического состава, возможна перекрестная верификация и корректировка метода.

### УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ЗАДАННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАДИКАЛА OH

Соотношение кислорода, азота и всего остального (в основном аргона) в воздухе определяется составом атмосферы, поэтому соотношение между константами  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{O}}$  и  $C_{\text{N}}$  можно представить через один параметр — коэффициент избытка окислителя  $\alpha$ . В богатых смесях  $\alpha < 1$ , в бедных —  $\alpha > 1$ . Исходный состав горючей смеси при этом будет соответствовать химической формуле  $2\text{H}_2 + \alpha(\text{O}_2 + 3.728\text{N}_2 + 0.0444\text{Ar})$ . В рамках приближения рассматриваемой задачи азот можно считать инертным газом и объединить его с аргоном. Этот компонент мы будем описывать как азот с числом молей  $b_{\text{N}_2}^0 = 3.7724$  и молекулярной массой  $\mu_{\text{N}_2} = 28.1564$ .

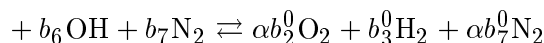
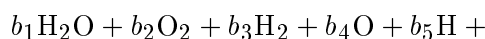
Поскольку в исходном состоянии все рассматриваемые газы двухатомные, то  $n = 2 \sum b_i^0 = 4 + 2\alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0) = 4 + 9.5448\alpha$ , а константы  $C_i$  определяются по формулам:

$$C_{\text{H}} = 2b_{\text{H}_2}^0/n = 4/[4 + 2\alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)],$$

$$C_{\text{O}} = 2b_{\text{O}_2}^0/n = 2\alpha/[4 + 2\alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)],$$

$$C_{\text{N}} = b_{\text{N}_2}^0/n = 7.5448\alpha/[4 + 2\alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)].$$

Итак, рассматривается реакция вида



(числа молей веществ  $b_i$  пронумерованы в порядке их написания).

Поскольку парциальное давление радикала OH считается известным (определенным из опыта) —  $p_6 = p_{\text{OH}}$ , оно переносится в правую часть уравнений, которые после перехода к молярным долям по соотношению  $y_i = p_i/p$  приобретают вид:

уравнения атомарного баланса —

$$\text{водород: } 2y_1 + 2y_3 + y_5 - C_{\text{H}}y_0 = -y_{\text{OH}}, \quad (8)$$

$$\text{кислород: } y_1 + 2y_2 + y_4 - C_{\text{O}}y_0 = -y_{\text{OH}}, \quad (9)$$

$$\text{азот: } 2y_7 - C_{\text{N}}y_0 = 0; \quad (10)$$

закон Дальтона —

$$\sum_{i \neq 6}^7 y_i = 1 - y_{\text{OH}}; \quad (11)$$

уравнения химического равновесия по реакциям обмена —

$$y_1 = k_1(T) \frac{y_6^2(\text{OH})}{y_4} = K_1 \frac{1}{y_4}, \quad K_1 = k_1(T) y_{\text{OH}}^2, \quad (12)$$

$$y_2 = k_2(T) \frac{y_6(\text{OH}) y_4}{y_5} = K_2 \frac{y_4}{y_5},$$

$$K_2 = k_2(T) y_{\text{OH}}, \quad (13)$$

$$y_3 = k_3(T) \frac{y_6(\text{OH}) y_5}{y_4} = K_3 \frac{y_5}{y_4},$$

$$K_3 = k_3(T) y_{\text{OH}}. \quad (14)$$

В результате получена замкнутая система из семи алгебраических уравнений для семи неизвестных (шесть парциальных давлений и  $y_0$ ). Давление среды  $p$ , температура  $T$  и молярная доля радикала  $\text{OH}$  считаются известными из эксперимента и являются константами задачи, как и коэффициент избытка окислителя, определяемый условиями эксперимента. Выраженные в молярных долях все переменные при любых начальных условиях лежат внутри интервала  $[0, 1]$ , что облегчает контроль сходимости при численных расчетах.

### СОКРАЩЕНИЕ ЧИСЛА УРАВНЕНИЙ

Для сокращения числа уравнений выразим  $y_1, y_2, y_3, y_7$  и  $y_0$  через  $y_4$  и  $y_5$ . Из уравнений баланса и равновесия по реакциям обмена получаем:

$$y_1 = \frac{C_{\text{H}}}{2} y_0 - \frac{y_{\text{OH}}}{2} - K_3 \frac{y_5}{y_4} - \frac{y_5}{2} = K_1 \frac{1}{y_4},$$

$$y_2 = \frac{C_{\text{O}}}{2} y_0 - \frac{y_{\text{OH}}}{2} - K_1 \frac{1}{y_4} - \frac{y_4}{2} = K_2 \frac{y_4}{y_5}, \quad (15)$$

$$y_3 = K_3 \frac{y_5}{y_4},$$

$$y_7 = \frac{C_{\text{N}}}{2} y_0.$$

Подстановка  $y_i$  в закон Дальтона дает

$$y_0 = [2 - (1/2)y_{\text{OH}} - y_3 - y_4 - (3/2)y_5] \times \\ \times [2 + \alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)] / [1 + \alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)].$$

Заменяя  $y_3$  выражением из (15), окончательно получаем:

$$y_0 = [2 - (1/2)y_{\text{OH}} - K_3 y_5 / y_4 - y_4 - (3/2)y_5] \times \\ \times [2 + \alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)] / [1 + \alpha(1 + b_{\text{N}_2}^0)]. \quad (16)$$

Подстановка в уравнения атомарного баланса величин  $y_1, y_2, y_3$  и  $y_0$  приводит к двум нелинейным алгебраическим уравнениям относительно  $y_4$  и  $y_5$ . Запишем их в виде функций, обращающихся в нуль в точке решения:

$$f_{\text{H}} = \frac{C_{\text{H}}}{2C_{\Sigma}} y_4 + \frac{K_1}{y_4} + \\ + \left(1 + \frac{C_{\text{H}}}{2C_{\Sigma}}\right) \frac{K_3 y_5}{y_4} + \frac{1}{2} \left(1 + 3 \frac{C_{\text{H}}}{2C_{\Sigma}}\right) y_5 - \\ - \frac{C_{\text{H}}}{C_{\Sigma}} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{C_{\text{H}}}{2C_{\Sigma}}\right) y_{\text{OH}}, \quad (17)$$

$$f_{\text{O}} = \left(1 + \frac{C_{\text{O}}}{C_{\Sigma}}\right) y_4 + \frac{K_1}{y_4} + \\ + \frac{2K_2 y_4}{y_5} + \frac{C_{\text{O}}}{C_{\Sigma}} \frac{K_3 y_5}{y_4} + \frac{3}{2} \frac{C_{\text{O}}}{C_{\Sigma}} y_5 - \\ - \frac{2C_{\text{O}}}{C_{\Sigma}} + \left(1 + \frac{C_{\text{O}}}{2C_{\Sigma}}\right) y_{\text{OH}}. \quad (18)$$

Последние два члена в правой части этих функций представляют собой константы, определяемые начальным составом и молярной долей радикала  $\text{OH}$ , измеряемой в эксперименте, относительно которых можно рассматривать невязки, задавая точность выполнения уравнений. Для решения системы (17), (18) использовался метод Ньютона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ВЕРИФИКАЦИЯ МЕТОДА

После вычисления  $y_4$  и  $y_5$ , удовлетворяющих этим уравнениям, остальные молярные доли можно определить из системы (15).

Молекулярная масса определяется по соотношению  $\mu = \sum_{i=1}^7 \mu_i y_i$  или  $\mu = \mu_0 y_0 / y_{00}$  (последнее вытекает из определения  $y_0$ ).

Если не пользоваться табличными значениями энтальпии, выделившееся на единицу массы тепло можно вычислить по приближенной формуле из [5]:

$$Q = E_d(1/\mu_0 - 1/\mu),$$

$$Q_{\max} = E_d(1/\mu_0 - 1/\mu_{\max}), \quad (19)$$

где обобщенная энергия диссоциации смеси (см. [5])  $E_d$  для водородных смесей с хорошей точностью равна 110 ккал/моль. Здесь и далее  $\mu_{\max}$  и  $\mu_{\min}$  — молекулярные массы реагирующей смеси для полностью рекомбинированного и диссоциированного составов [5].

С использованием термодинамических таблиц полная удельная энтальпия вычислялась с помощью молекулярной массы и восстановленных молярных долей по обычной формуле

$$\frac{I}{\mu} = \sum_{i=1}^7 \frac{I_i y_i}{\mu},$$

где полная  $I$  — молярная энтальпия.

Разработанная на языке «BASIC» программа обеспечивает получение результатов за 2 с.

Приведем пример выдачи программы «FLAME» для условий проведенного в ИТФ СО РАН эксперимента [1] по измерению температуры и концентрации ОН в пламени предварительно перемешанных смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Печатаются исходные параметры, состав в молярных долях, молекулярные массы, безразмерный тепловой эффект, полнота сгорания  $Q/Q_{\max}$  (%), удельные и молярные энтальпии.

Ввиду отсутствия в литературе соответствующих надежных экспериментальных и расчетных данных об изменении химического состава в ходе реакции горения, для тестирования использовались результаты расчета состояния Жуге и (для расширения диапазона)

пересжатых волн для стехиометрической смеси водорода с воздухом и смесей водорода с кислородом (в том числе сильно обогащенных и разбавленных). С этой целью температура и молярная доля радикала ОН, полученные в [3, 4] при точном термодинамическом расчете, подставлялись в приведенные выше формулы и рассчитывался равновесный состав смеси. Сопоставлялись молярные доли, молекулярные массы, полные удельные энтальпии (МДж/кг) и безразмерная теплота реакции  $q = Q/c_0^2$  ( $c_0$  — скорость звука). При сравнении использовались данные расчетов состояний Жуге для водородовоздушной смеси стехиометрического состава (табл. 1) при начальных температурах  $T_0 = 223.15, 298.15$  и  $1000$  К и давлениях  $p_0 = 0.01, 0.1, 1, 10$  и  $100$  атм (сверху вниз),  $\mu_0 = 21.004$  г/моль,  $\mu_{\min} = 14.556$  г/моль,  $\mu_{\max} = 24.643$  г/моль,  $Q_{\max} = 773.3$  кал/г, а также параметры химического равновесия при давлениях и температурах, соответствующих условиям Жуге и в пересжатых волнах для смесей разного состава ( $\alpha = 0.5, 1.0, 6.0$ ) при  $T_0 = 298.15$  К (табл. 2). Во всех таблицах первая строка из пары получена точным расчетом термодинамического равновесия, вторая — с использованием настоящей модели. Жирным шрифтом выделены данные, к которым модель расчета теплового эффекта, предложенная в [5], не может применяться.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенных таблиц следует, что в диапазоне давлений  $0.2 \div 500$  атм и температур  $2500 \div 3500$  К данный метод позволяет восстанавливать состав и тепловыделение

**CALCULATION OF HYROGEN/AIR or OXYGEN MIXTURE COMPOSITION**  
**DATE 01-11-2006**  
**INITIAL TEMPERATURE To=298.15 PRESSURE Po= 1.000 atm**  
**INITIAL COMPOSITION (molar fraction)H2= .66667, O2=.33333, N2=.00000**  
**INITIAL COMPOSITION (Number of moles) H2=2.00, O2= 1.00, N2= .00000**  
**FLAME TEMPERATURE, PRESSURE and COMPOSITION (molar fractions)**

| T   | P     | H2O    | O2     | H2     | O      | H      | OH     | N     |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 3090  | 1.000 | .94470 | .00858 | .02618 | .00061 | .00144 | .01857 | .0000 |
| <b>MUmax. MU. MU0. Mumin= 18.0164 17.674 12.011 6.005</b> |       |        |        |        |        |        |        |       |
| <b>q= 42.586 96.13% H/MU, H/MU0= 7.953504 .7098 MJ/kg</b> |       |        |        |        |        |        |        |       |
| <b>H, H0= 33597, 2038 cal/mole</b>                        |       |        |        |        |        |        |        |       |

Таблица 1

Верификация метода по точным расчетам равновесных состояний Чепмена — Жуге смесей водорода с воздухом стехиометрического состава

| $T$ , К   | $p$ , атм | $\mu$ ,<br>г<br>моль | $q$ ,<br>МДж<br>кг | $\frac{\Delta q}{q}$ ,<br>% | $e$ ,<br>МДж<br>кг | $\frac{\Delta e}{e}$ ,<br>% | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | O       | H       | OH      | N <sub>2</sub> | NO       | N                   |
|---|-----------|----------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|----------------|----------------|---------|---------|---------|----------------|----------|---------------------|
| Начальная температура перед детонационной волной $T_0 = 223.15$ К |           |                      |                    |                             |                    |                             |                  |                |                |         |         |         |                |          |                     |
| 2 576.7   | 0.1805    | 23.568               | 19.91              | 0.25                        | 3.9108             | 0.16                        | 0.26695          | 0.01434        | 0.04400        | 0.00585 | 0.01714 | 0.02361 | 0.61449        | 0.00524  | 0.0 <sub>5</sub> 11 |
|   |           | 23.651               | 19.87              |                             | 3.9172             |                             | 0.27241          | 0.01558        | 0.04047        | 0.00573 | 0.01545 |         | 0.62699        | —        | —                   |
| 2 759.4   | 1.9173    | 23.843               | 21.82              | 0.68                        | 4.2195             | 0.17                        | 0.28348          | 0.01041        | 0.03664        | 0.00338 | 0.00974 | 0.02050 | 0.62135        | 0.007063 | 0.0 <sub>5</sub> 15 |
|   |           | 23.924               | 21.67              |                             | 4.2268             |                             | 0.28933          | 0.01172        | 0.03249        | 0.00331 | 0.00846 |         | 0.63343        | —        | —                   |
| 2 926.0   | 20.177    | 24.098               | 23.60              | 1.44                        | 4.5033             | 0.19                        | 0.30086          | 0.00676        | 0.02780        | 0.00159 | 0.00462 | 0.01572 | 0.62799        | 0.00715  | 0.0 <sub>5</sub> 15 |
|   |           | 24.170               | 23.26              |                             | 4.5119             |                             | 0.30622          | 0.00802        | 0.02341        | 0.00157 | 0.00382 |         | 0.64093        | —        | —                   |
| 3 060.8   | 209.76    | 24.304               | 25.05              | 2.23                        | 4.7346             | 0.21                        | 0.31652          | 0.00384        | 0.01897        | 0.00059 | 0.00179 | 0.10443 | 0.63377        | 0.00637  | 0.0 <sub>5</sub> 11 |
|   |           | 24.362               | 24.48              |                             | 4.7446             |                             | 0.32176          | 0.00490        | 0.01487        | 0.00058 | 0.00138 |         | 0.64609        | —        | —                   |
| 3 158.1   | 2 153.5   | 24.448               | 26.09              | 3.03                        | 4.8992             | 0.51                        | 0.32858          | 0.00191        | 0.01175        | 0.00018 | 0.00058 | 0.00604 | 0.63822        | 0.00502  | 0.0 <sub>6</sub> 6  |
|   |           | 24.494               | 25.30              |                             | 4.9140             |                             | 0.33281          | 0.00268        | 0.00834        | 0.00017 | 0.00041 |         | 0.64956        | —        | —                   |
| $T_0 = 298.15$ К  |           |                      |                    |                             |                    |                             |                  |                |                |         |         |         |                |          |                     |
| 2 568.6   | 0.1340    | 23.467               | 14.20              | 1.48                        | 3.9012             | 0.15                        | 0.26107          | 0.01537        | 0.04648        | 0.00677 | 0.01978 | 0.02499 | 0.61184        | 0.00636  | 0.0 <sub>5</sub> 11 |
|   |           | 23.558               | 14.41              |                             | 3.9069             |                             | 0.26675          | 0.01664        | 0.04291        | 0.00663 | 0.01786 |         | 0.62450        | —        | —                   |
| 2 757.8   | 1.4273    | 23.753               | 15.66              | 0.95                        | 4.2206             | 0.16                        | 0.27752          | 0.01139        | 0.03950        | 0.00407 | 0.01165 | 0.02225 | 0.61885        | 0.00736  | 0.0 <sub>5</sub> 17 |
|   |           | 23.832               | 15.81              |                             | 4.2274             |                             | 0.28370          | 0.01277        | 0.03521        | 0.00398 | 0.01016 |         | 0.63210        | —        | —                   |
| 2 934.5   | 15.073    | 24.024               | 17.05              | 0.18                        | 4.5218             | 0.19                        | 0.29537          | 0.00758        | 0.03073        | 0.00201 | 0.00578 | 0.01796 | 0.62580        | 0.00765  | 0.0 <sub>5</sub> 18 |
|   |           | 24.093               | 17.02              |                             | 4.5302             |                             | 0.30055          | 0.00913        | 0.02661        | 0.00206 | 0.00502 |         | 0.63876        | —        | —                   |
| 3 189.8   | 1 620.0   | 24.413               | 19.09              | 1.52                        | 4.9608             | 0.23                        | 0.32561          | 0.00227        | 0.01364        | 0.00025 | 0.00079 | 0.00719 | 0.63697        | 0.00566  | 0.0 <sub>6</sub> 9  |
|   |           | 24.643               | 18.80              |                             | 4.9720             |                             | 0.33026          | 0.00315        | 0.00983        | 0.00024 | 0.00056 |         | 0.64878        | —        | —                   |
| $T_0 = 1000$ К  |           |                      |                    |                             |                    |                             |                  |                |                |         |         |         |                |          |                     |
| 2 571.4   | 0.0377    | 22.669               | 3.038              | 4.21                        | 3.9418             | 0.05                        | 0.21759          | 0.02186        | 0.06208        | 0.01543 | 0.04362 | 0.03450 | 0.59836        | 0.00749  | 0.0 <sub>5</sub> 22 |
|   |           | 22.828               | 3.166              |                             | 3.9439             |                             | 0.22583          | 0.02338        | 0.05798        | 0.01486 | 0.03923 |         | 0.60486        | —        | —                   |
| 2 800.5   | 0.4095    | 23.002               | 3.573              | 3.30                        | 4.3291             | 0.07                        | 0.23230          | 0.01780        | 0.05838        | 0.01107 | 0.03081 | 0.03463 | 0.59802        | 0.00960  | 0.0 <sub>5</sub> 42 |
|   |           | 23.162               | 3.691              |                             | 4.3321             |                             | 0.24172          | 0.01960        | 0.05298        | 0.01082 | 0.02687 |         | 0.61385        | —        | —                   |
| 3 041.5   | 4.4288    | 23.361               | 4.151              | 1.95                        | 4.7398             | 0.10                        | 0.25088          | 0.01348        | 0.05191        | 0.00714 | 0.01929 | 0.03206 | 0.60653        | 0.01142  | 0.0 <sub>5</sub> 67 |
|   |           | 23.499               | 4.232              |                             | 4.7447             |                             | 0.26122          | 0.01548        | 0.04518        | 0.00685 | 0.01613 |         | 0.62338        | —        | —                   |
| 3 276.7   | 47.448    | 23.719               | 4.729              | 0.27                        | 5.1447             | 0.14                        | 0.27253          | 0.00922        | 0.04257        | 0.00374 | 0.01026 | 0.02653 | 0.61549        | 0.01226  | 0.0 <sub>5</sub> 81 |
|   |           | 23.860               | 4.742              |                             | 5.1519             |                             | 0.28313          | 0.01122        | 0.03495        | 0.00360 | 0.00811 |         | 0.63262        | —        | —                   |
| 3 482.2   | 501.35    | 24.035               | 5.245              | 1.46                        | 5.5021             | 0.17                        | 0.29463          | 0.00553        | 0.03153        | 0.00155 | 0.00447 | 0.01907 | 0.62409        | 0.01161  | 0.0 <sub>5</sub> 71 |
|   |           | 24.154               | 5.168              |                             | 5.5117             |                             | 0.30453          | 0.00730        | 0.02388        | 0.00150 | 0.00328 |         | 0.64051        | —        | —                   |

Таблица 2

Верификация метода по точным расчетам равновесных состояний смесей водорода с воздухом и кислородом различного состава

| $T, K$  | $p, \text{атм}$ | $\frac{\mu, \text{г}}{\text{моль}}$ | $\frac{q, \text{МДж}}{\text{кг}}$ | $\frac{\Delta q}{q}, \%$ | $\frac{e, \text{МДж}}{\text{кг}}$ | $\frac{\Delta e}{e}, \%$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{O}_2$ | $\text{H}_2$ | $\text{O}$ | $\text{H}$ | $\text{OH}$ | $\text{N}_2$ | $\text{NO}$ | $\text{N}$ |
|---|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------|--------------|------------|------------|-------------|--------------|-------------|------------|
| Смесь $\text{H}_2 + \text{воздух}$ (стехиометрия по $\text{O}_2$ ),<br>$p_0 = 0.1 \text{ атм}$ , $\mu_0 = 21.004 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\min} = 14.556 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\max} = 24.643 \text{ г/моль}$ , $Q_{\max} = 773 \text{ кал/г}$ |                 |                                     |                                   |                          |                                   |                          |                      |              |              |            |            |             |              |             |            |
| 2612.0  | 0.7747          | 23.95                               | 16.72                             | 0.55                     | 3.9565                            | 0.19                     | 0.29126              | 0.00992      | 0.03267      | 0.00276    | 0.00824    | 0.01731     | 0.62484      | 0.00554     | 0.051      |
|   |                 | 24.01                               | 16.63                             |                          | 3.9641                            |                          | 0.29573              | 0.01099      | 0.02946      | 0.00272    | 0.00732    |             | 0.63660      | —           | —          |
| 2757.8  | 1.4273          | 23.75                               | 15.66                             | 0.37                     | 4.2204                            | 0.17                     | 0.27753              | 0.01139      | 0.03950      | 0.00407    | 0.01165    | 0.02225     | 0.61885      | 0.00736     | 0.052      |
|   |                 | 23.84                               | 15.81                             |                          | 4.2274                            |                          | 0.28370              | 0.01277      | 0.03521      | 0.00398    | 0.01016    |             | 0.63210      | —           | —          |
| 3503.0  | 8.7965          | 21.73                               | 3.799                             | 99                       | 5.6470                            | 0.26                     | 0.16073              | 0.01947      | 0.08289      | 0.02620    | 0.06533    | 0.05844     | 0.55892      | 0.02099     | 0.0464     |
|   |                 | 22.28                               | <b>7.583</b>                      |                          | 5.6321                            |                          | 0.18842              | 0.02267      | 0.07119      | 0.02252    | 0.04785    |             | 0.58990      | —           | —          |
| 3896.1  | 10.805          | 20.18                               | -6.487                            | —                        | 6.4528                            | 1.23                     | 0.09528              | 0.01975      | 0.09254      | 0.05141    | 0.12190    | 0.06998     | 0.51500      | 0.02759     | 0.0326     |
|   |                 | 21.78                               | <b>4.751</b>                      |                          | 6.3732                            |                          | 0.16153              | 0.02324      | 0.07862      | 0.03031    | 0.06107    |             | 0.57656      | —           | —          |
| Смесь $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,<br>$p_0 = 1.0 \text{ атм}$ , $\mu_0 = 8.013 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\min} = 4.006 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\max} = 10.016 \text{ г/моль}$ , $Q_{\max} = 2750 \text{ кал/г}$                                   |                 |                                     |                                   |                          |                                   |                          |                      |              |              |            |            |             |              |             |            |
| 3248.0  | 9.5092          | 9.500                               | 21.73                             | 3.8                      | 13.042                            | 0.06                     | 0.44324              | 0.00090      | 0.45699      | 0.00240    | 0.06967    | 0.02680     |              |             |            |
|   |                 | 9.509                               | 20.91                             |                          | 13.034                            |                          | 0.44378              | 0.00090      | 0.45678      | 0.00239    | 0.06955    |             |              |             |            |
| 3433.4  | 17.910          | 9.399                               | 20.57                             | 3.9                      | 13.960                            | 0.07                     | 0.42951              | 0.00125      | 0.45200      | 0.00344    | 0.08003    | 0.03375     |              |             |            |
|   |                 | 9.412                               | 19.76                             |                          | 13.950                            |                          | 0.43029              | 0.00125      | 0.45173      | 0.00344    | 0.07983    |             |              |             |            |
| 3832.0  | 42.701          | 9.032                               | 15.68                             | 1.6                      | 16.014                            | 0.20                     | 0.380716             | 0.00286      | 0.43408      | 0.00816    | 0.11784    | 0.05604     |              |             |            |
|   |                 | 9.066                               | 15.44                             |                          | 15.926                            |                          | 0.38274              | 0.00280      | 0.43358      | 0.00847    | 0.11707    |             |              |             |            |
| Смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ,<br>$p_0 = 1.0 \text{ атм}$ , $\mu_0 = 12.01 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\min} = 6.005 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\max} = 18.016 \text{ г/моль}$ , $Q_{\max} = 3055 \text{ кал/г}$                                   |                 |                                     |                                   |                          |                                   |                          |                      |              |              |            |            |             |              |             |            |
| 3506.6  | 9.6837          | 14.71                               | 24.51                             | 6.1                      | 9.5635                            | 0.7                      | 0.56004              | 0.04786      | 0.15575      | 0.03500    | 0.07564    | 0.12571     |              |             |            |
|   |                 | 14.95                               | 26.09                             |                          | 9.5003                            |                          | 0.57193              | 0.04929      | 0.15119      | 0.03426    | 0.07189    |             |              |             |            |
| 3682.1  | 18.791          | 14.52                               | 22.93                             | 8.6                      | 10.158                            | 0.7                      | 0.53621              | 0.04791      | 0.16149      | 0.03827    | 0.08066    | 0.13546     |              |             |            |
|   |                 | 14.78                               | 24.90                             |                          | 10.084                            |                          | 0.54977              | 0.04943      | 0.15647      | 0.03732    | 0.07622    |             |              |             |            |
| 4023.3  | 44.781          | 13.84                               | 17.19                             | 20                       | 11.367                            | 1.0                      | 0.45974              | 0.04939      | 0.17732      | 0.05134    | 0.10391    | 0.15831     |              |             |            |
|   |                 | <b>14.23</b>                        | <b>20.71</b>                      |                          | 11.249                            |                          | 0.48122              | 0.05128      | 0.17072      | 0.04903    | 0.09556    |             |              |             |            |
| Смесь $\text{H}_2 + 3\text{O}_2$ ,<br>$p_0 = 1.0 \text{ атм}$ , $\mu_0 = 24.504 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\min} = 12.252 \text{ г/моль}$ , $\mu_{\max} = 28.005 \text{ г/моль}$ , $Q_{\max} = 2619 \text{ кал/г}$                                 |                 |                                     |                                   |                          |                                   |                          |                      |              |              |            |            |             |              |             |            |
| 2651.7  | 13.762          | 27.71                               | 15.67                             | 0.7                      | 3.5827                            | 0.3                      | 0.26837              | 0.69747      | 0.00101      | 0.00655    | 0.00040    | 0.02619     |              |             |            |
|   |                 | 27.75                               | 15.55                             |                          | 3.5816                            |                          | 0.26837              | 0.69888      | 0.00101      | 0.00655    | 0.00040    |             |              |             |            |
| 2462.2  | 7.3005          | 27.82                               | 16.24                             | 1.9                      | 3.2853                            | <0.1                     | 0.27428              | 0.70357      | 0.00059      | 0.00370    | 0.00019    | 0.01768     |              |             |            |
|   |                 | 27.84                               | 15.94                             |                          | 3.2847                            |                          | 0.27428              | 0.70437      | 0.00059      | 0.00369    | 0.00019    |             |              |             |            |
| 4087.9  | 102.91          | 24.59                               | -1.313                            | —                        | 6.0057                            | 0.2                      | 0.15405              | 0.53935      | 0.01335      | 0.12637    | 0.02099    | 0.14588     |              |             |            |
|   |                 | 25.50                               | <b>5.193</b>                      |                          | 5.9604                            |                          | 0.15597              | 0.56772      | 0.01269      | 0.12481    | 0.01969    |             |              |             |            |

с точностью, вполне приемлемой для определения полноты сгорания. Отклонения  $\Delta q/q$  и  $\Delta e/e$ , где  $e = I/\mu$ , для смесей с воздухом идут в сторону завышения, а для смесей с участием кислорода — занижения по сравнению с точным расчетом.

Замена приближенной формулы (19) полиномом, определяющим зависимость полной энтальпии от температуры, дает, как и следовало ожидать, более точный результат при вычислении теплового эффекта с помощью удельной энтальпии  $I/\mu$ . Работа в этом направлении будет продолжена. Предполагается поиск экспериментальных данных для проведения более глубокой верификации предложенного метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Бояршинов Б. Ф., Федоров С. Ю.** Измерение методом ЛИФ температуры и концентрации радикала OH при горении водорода и этанола // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 5. С. 16–20.
2. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ** / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2.
3. **Топчиян М. Е.** Детонационные волны в газах. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т гидродинамики СО АН СССР. Новосибирск, 1974.
4. **Николаев Ю. А., Топчиян М. Е.** Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 393–404.
5. **Николаев Ю. А.** Модель кинетики химических реакций при высоких температурах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 4. С. 73–76.
6. **Hamilton C. W., Schott G. L.** Post-induction kinetics in shock initiated H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> reaction // 11th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1967. P. 635–644.
7. **Browne W. G., White D. R., Smookler G. R.** A study of chemical kinetics of shock heated H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> mixtures // 12 Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1968. P. 557–567.
8. **Schott G. L.** The chain-branching and initiation rates measured by spatially integrated light emission during reflected shock-wave ignition // Ibid. P. 569–578.
9. **Солоухин Р. И.** Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963.
10. **Tarver C. M.** Chemical energy release in one-dimensional detonation waves in gaseous explosives // Combust. Flame. 1982. V. 46. P. 111–133.

*Поступила в редакцию 20/II 2007 г.,  
в окончательном варианте — 20/IX 2007 г.*