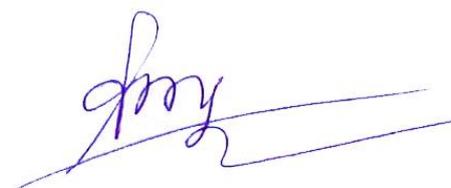


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)» (МАИ)

*На правах рукописи*



**Зыонг Минь Дык**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОФАЗНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
РЕАГИРУЮЩИХ ТЕЧЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Специальность 1.1.9. – Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., с. н. с.

В.Ю. Гидаспов

**Москва – 2022**

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
Глава 1. Термодинамический анализ многофазных реагирующих систем	21
1.1. Термодинамические системы и термодинамические равновесие .....	21
1.2. Применение принципа экстремума химических потенциалов для моделирования равновесного состояния многофазных реагирующих систем ..	26
1.3. Метод расчета параметров равновесного состояния и состава многофазных реагирующих систем .....	30
1.4. Построение и тестирование алгоритма для термодинамического моделирования многокомпонентных высокотемпературных реагирующих систем совершенного газа .....	37
1.5. Влияние давления сгорания и коэффициента избытка воздуха на состав продуктов сгорания углеводородных топлив .....	42
Выводы.....	46
Глава 2. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с учетом свойств реального газа .....	47
2.1. Модель реального газа и уравнения состояния реального газа .....	47
2.2. Математическая модель и алгоритм расчета равновесного состава термодинамических систем реального газа.....	55
2.3. Построение и тестирование алгоритма для термодинамического .....	60
моделирования многокомпонентных высокотемпературных реагирующих систем реального газа .....	60
Выводы.....	66
Глава 3. Моделирование изоэнтропических реагирующих течений и равновесных адиабат.....	67
3.1. Математическое моделирование электродинамики при равновесном изоэнтропическом расширении .....	67

3.1.1. Введение .....	67
3.1.2. Подстановка задачи .....	68
3.1.3. Влияние давления и состава добавок на характеристики процесса ионизации.....	72
3.2. Численное моделирование равновесной ударной адиабаты при использовании уравнения состояния реального газа .....	77
3.2.1. Введение .....	77
3.2.2. Физико-математическая модель равновесной ударной адиабаты с использованием уравнения состояния реального газа .....	78
3.2.3. Построение равновесной адиабаты продуктов детонации метана в воздухе в широком диапазоне начальных параметров .....	84
3.2.4. Характеристика ударной адиабаты воздуха в зависимости от начального давления .....	92
Выводы.....	94
Глава 4. Задача о распаде произвольного разрыва в детонирующем газе..	96
4.1. Введение .....	96
4.2. Физико-математическая модель.....	96
4.1. Влияние свойств реального газа на распад произвольного разрыва в детонирующем газе .....	107
Выводы.....	115
Заключение .....	116
Литература .....	117

## Введение

В настоящее время в России и за рубежом в связи с созданием различных энергетических и технологических установок, исследованием детонации, атмосферными явлениями и т.д. проводятся интенсивные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования многофазных высокотемпературных реагирующих течений, в которых заметное внимание уделяется происходящим в них химическим превращениям. Одним из наиболее часто используемых методов исследования является термодинамический метод моделирования химически реагирующих систем.

Термодинамическим методом изучают свойства вещества, связанные с тепловым движением и характеризующиеся макроскопическими параметрами на основе общих законов, называемых началами термодинамики, без выяснения микроскопических механизмов изучаемых явлений. Термодинамика основывается на трех началах. Первое является выражением закона сохранения энергии в тепловых процессах. Второе начало характеризует направление развития этих процессов. Третье начало накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению абсолютного нуля термодинамической температуры.

Термодинамика предоставляет возможность абстрагироваться от реального физико-химического процесса и позволяет определить предельные достигаемые в нем характеристики. Это уникальная информация, которую трудно получить иным способом. Ее ценность для прогнозных исследований очевидна. Обладая такими данными, можно при сопоставлении различных технологических решений оценивать потенциал их совершенствования. Знание предельных характеристик физико-химических процессов представляет интерес для разработчиков перспективных технологий и служит обоснованием поиска новых средств повышения коэффициента полезного действия, увеличения выхода целевых продуктов, снижения образования вредных веществ.

Термодинамические исследования физических явлений могут быть осуществлены при помощи двух методов: метода циклов и метода термодинамических потенциалов. Метод циклов или круговых процессов возник первым. Его использовали в своих исследованиях еще Карно, Клаузиус и другие ученые [1, 2, 3, 4]. Суть этого метода заключается в том, что для установления какой-либо закономерности определенного явления подбирается подходящий обратимый цикл и к этому циклу применяются уравнения первого и второго начал термодинамики. Чаще всего используется цикл Карно. Недостатком метода циклов является то, что всякий раз приходится подбирать подходящий цикл, а сам его выбор часто произволен.

Задача моделирования термодинамического равновесия заключается в определении химического и фазового состава, а также интересующих исследователя значений термодинамических параметров рабочего тела. Объектом исследования равновесного состояния является термодинамическая система - условно выделенная материальная область, взаимодействие которой с окружающей средой сводится к обмену веществом и энергией.

Рассмотрение кинетических и тепло-массообменных процессов при повышенных температурах, как правило, уже на этапе постановки задачи моделирования приводит к значительным трудностям. В детальных расчетных схемах они обычно связаны с математическими сложностями и отсутствием необходимых замыкающих исходных данных, а в упрощенных моделях - чрезмерной схематизацией процесса. В связи с этим большую популярность приобрели именно термодинамические методы моделирования. Они предполагают, что рабочее тело в рассматриваемых процессах образует условно замкнутую, изолированную систему, в которой установилось локальное фазовое и химическое равновесие. В таком приближении состояние системы определяется лишь содержанием в ней химических элементов и значением двух параметров состояния.

Правомерность использования термодинамически равновесного приближения оправдывается высоким уровнем концентрации энергии в

рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, которые за времена существенно меньшие чем интересуют исследователей приводят среду в состояние локального равновесия.

Равновесный состав термодинамической системы обычно определяют либо на основании закона действия масс, либо из условия экстремума одной из характеристических термодинамических функций. Первый способ часто называют методом констант равновесия [5], второй - методом минимизации термодинамического потенциала [6].

Расчетные методы, непосредственно использующие закон действующих масс для представления условий равновесия с помощью уравнений констант равновесия [7, 8, 9], имеют исторический приоритет и чаще всего используются при описании относительно несложных систем. Прежде всего, это связано с конкретным характером самих уравнений констант равновесия, которые оперируют непосредственно с искомыми величинами - концентрациями компонентов химически равновесного состава. Широко известны и применяются также обобщенные алгоритмы, ориентированные на исследование произвольных систем. В них для построения системы независимых уравнений используется формализованная запись соотношений закона действующих масс через реакции атомизации [10].

Появление вычислительных машин в середине XX века позволило реализовать первые алгоритмы для моделирования равновесного состояния термодинамических систем, основой которых послужил метод констант равновесия [11, 12]. Первая программа, получившая широкое применение в расчетах равновесного термодинамического состояния химических высокотемпературных систем, была разработана в США в 1962 году Зелезником, Гордоном и Маком-Брайд [13].

Сейчас при исследованиях термодинамических свойств многофазных реагирующих течений применяется, главным образом, метод термодинамических потенциалов (метод характеристических функций), предложенный Гиббсом [14]. Основу метода составляет определение с помощью основного уравнения

термодинамики функций состояния системы, вид которых зависит от выбора независимых переменных. Посредством этих функций и их производных могут быть явно выражены все термодинамические свойства системы. При этом первые производные определяют термические свойства, а вторые - калорические. Найденные функции называются характеристическими [15].

Работа Гиббса являлась в основном теоретической, и ее значение для физической химии было полностью осознано только после того, как широкая применимость выводов Гиббса была продемонстрирована многочисленными экспериментальными исследованиями. Здесь можно упомянуть, например, работы Б. Розебома, который привлек внимание ученых к правилу фаз [16]. В это же время Планк, ван Лаар, Дюгем и ван дер Ваальс ясно показали всю важность понятия химического потенциала и в некотором отношении завершили работу Гиббса [17].

С тех пор область применимости химической термодинамики Гиббса была существенно расширена. Так, введение Г. Н. Льюисом понятий летучести и активности позволило придать термодинамическому описанию реальных газов и реальных растворов ту же формальную простоту, которой характеризуются в этом отношении идеальные газы и идеальные растворы [18].

В СССР, начиная с 50-х годов прошлого века, под руководством ряда ученых Академии Наук бы выполнен проект по созданию необходимой базы данных о термических константах и термодинамических свойствах индивидуальных веществ, входящих в состав топлив и продуктов сгорания, примененной для расчета состава и свойств высокотемпературных смесей. Его результатами являются фундаментальные справочные издания. Информация о термических свойствах компонентов топлива и продуктов сгорания в исходном (стандартном) состоянии содержится в Справочнике «Термические константы веществ» [19]. Сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в широком диапазоне температур были представлены в 1956 году трехтомным Справочником «Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания» [6].

Комплекс этих взаимно согласованных и органически связанных справочников имел и имеет огромное предназначение — обеспечить науку и

промышленность данными, необходимыми для исследования высокотемпературных процессов и для проектирования установок и аппаратов, использующих в качестве рабочих тел сложные смеси продуктов сгорания. Было найдено широкое применение термодинамических данных в научно-исследовательских и проектных работах институтов, конструкторских бюро, предприятий и высших учебных заведений, а также при подготовке специалистов по термодинамике, теплофизике, химическому и энергетическому машиностроению, двигателестроению [20, 21].

Широкое применение термодинамических методов в изучении высокотемпературных реагирующих течений было продиктовано работой по разработке ракетных двигателей, при создании которых было необходимо определение равновесного состава продуктов сгорания топлив различного вида. Эффективностью применения методов термодинамического моделирования для анализа рабочих процессов в камере сгорания ракетных двигателей стимулировано их использование в других областях науки и техники – в металлургии [22], геохимии [23, 24, 25, 26], энергетике [27, 28, 29] и др [30].

Методы расчета равновесного состава и свойств термодинамических систем в приближении идеального газа были достаточно подробно изучены в работах [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Там же приводятся обзоры существующих алгоритмов и программ для ЭВМ, а также баз данных по термодинамическим свойствам веществ.

Для нахождения равновесного состояния равновесной термодинамической системы были примерены различные методы такие, как оптимизация первого и второго порядка, методы линейного и геометрического программирования [38, 39], кинетический метод, вариационные принципы механики и т.д.

В работах [40, 41, 42] было рассмотрено применение методов обобщённого линейного программирования для решения сложных многофазных задач. Суть предлагаемого подхода заключается в замене нелинейных слагаемых в системе уравнений кусочно-линейной функцией. Важной особенностью алгоритма является то, что в процессе расчета равновесного состава автоматически определяется фазовый состав термодинамической системы. Метод линейного

программирования отличается надежностью вычислений и простотой реализации. В отличие от большинства используемых для этой цели алгоритмов условной минимизации, не требуется проводить подбор специальных штрафных функций и коэффициентов, ограничивающих длину шага при переходе от одной итерации к другой. Методы линейного программирования себя хорошо зарекомендовали в практике термодинамических вычислениях на этапе определения начального приложения для применения алгоритмов решения задачи нелинейной оптимизации с ограничениями [32].

Методы оптимизации первого порядка позволяют определить приближенные значения равновесных концентраций веществ [34], однако в окрестности экстремума термодинамических функций их эффективность резко падает. К числу наиболее эффективных вычислительных методов для расчета равновесного состава в окрестности решения являются методы оптимизации второго порядка [32], которые предполагают использование, как первых, так и вторых производных оптимизируемой функции.

Одной из главных задач расчета термодинамического равновесия является определение фазового состава термодинамической системы. Прежде чем рассчитать равновесный состав необходимо определить, какие фазы системы являются стабильными при заданных условиях. Задача определения перечня стабильных фаз является основной и при построении фазовых диаграмм [43]. Однако число компонентов при построении фазовых диаграмм, как правило, относительно невелико, поэтому методы, применяемые для их построения в общем случае непригодны для анализа фазового состава сложных термодинамических систем, число независимых компонентов в которых может составлять несколько десятков, а число продуктов химических реакций может достигать нескольких сотен [44].

В работе [45] была описана процедура анализа устойчивости фаз, при которых необходимо принимать во внимание главные критерии баланса масс химических элементов, условий термодинамической стабильности фаз и правила фаз Гиббса. Задача расчета равновесия состоит из 2-х этапов: определение фазового

состава и расчет равновесного химического состава для данной комбинации стабильных фаз.

Для решения задачи об определении фазового составе в работе [6] В. А. Худяковым было предложено использовать метод “больших молекул”. В соответствии с этим подходом, частицы вещества в конденсированном состоянии рассматриваются как большие молекулы, состоящие из достаточно большого количества обычных молекул. Предполагается, что вещество, состоящее из больших молекул, образует отдельную газовую фазу. Дальнейшее развитие метода больших молекул получило в работах [22, 46], в которых условия равновесия для отдельных конденсированных фаз было заменено аппроксимирующим уравнением экспоненциального вида. Такой прием позволяет приближенно определить фазовый состав равновесного термодинамической системы на первом этапе решения. На втором этапе производится точный расчет, в котором в математической модели отсутствуют неравенства для определения фазового состава.

Система уравнений, описывающая равновесное состояние термодинамических систем является нелинейной. Для поиска ее решения целесообразно использовать метод Ньютона с параметрами релаксации. Суть метода заключается в линеаризации исходной системы уравнений с использованием разложения в ряд Тейлора относительно начального приближения решения [41, 47].

Назыровой Р. Р. в своих работах [48, 49, 50, 51] были проанализированы сложности, на которые наталкивается решение систем линейных уравнений, формируемых методом Ньютона. Были сформулированы математические методы расчета термодинамических и теплофизических свойств многокомпонентных смесей равновесно реагирующих веществ, обеспечивающие решение экстремальных задач с использованием вариационных принципов механики с существенно более высокими скоростями вычислений и надежностью результатов расчетов. На основе математического и функционального анализа математических моделей многокомпонентных смесей равновесно реагирующих веществ автором

были сформулированы критерии разрешимости задач, оценки сходимости решения и адекватности результатов расчетов исходным положениям термодинамики.

Б.М. Кагановичем, С.П. Филипповым и Е.Г. Анциферовым была поставлена задача, актуальная с практической точки зрения, а именно нахождение точек с экстремальным содержанием интересующих исследователя результатами химического процесса, расположенных в термодинамически доступной зоне реагирующей системы. Был разработан и реализован на ЭВМ новый класс термодинамических моделей, названных моделями экстремальных промежуточных состояний. Детальное их изложение и анализ приведены в [52, 53]. Новые модели значительно расширили возможности и сферу применения термодинамического анализа. Прежде всего, это касается прогнозных технологических исследований в энергетике [54, 55].

Широкий диапазон областей применения термодинамических методов вызывает необходимость тщательного подбора применяемых моделей, используемых для исследования равновесных состояний систем. Наиболее распространенной из них является идеальная модель, в основу которой положены допущения о том, что поведение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа и все растворы являются идеальными [14].

Однако существует множество практически важных задач, для решения которых необходимо использовать более сложные модели.

Действующие национальные и международные программы изучения свойств газов и жидкостей, связанные с задачами традиционной техники, ограничивают исследования свойств областью умеренных параметров  $T < 3500\text{K}$ ,  $p < 30\text{МПа}$ . В последние десятилетия появились и начали интенсивно развиваться технологические процессы, в которых применяются более высокие давления и температуры рабочих тел. Условно эти процессы можно разделить на статические и динамические. Статические процессы, как правило, ограниченные из-за технологических возможностей давлением 1—2 МПа, широко используются современной химической технологией как средство ускорения реакций и

увеличения выхода продукта. Несколько большие параметры нужны при синтезе новых неорганических материалов. Динамические процессы связаны с использованием энергии взрыва и изучением, в первую очередь теоретическим, последствий развития ударно-волновых процессов [56, 57, 58].

Многие геофизические и астрофизические проблемы требуют знания свойств воды, аммиака, оксидов углерода, гелия и других газов до давлений 200-300 ГПа. При этих давлениях исходная система теряет молекулярные свойства, происходит образование плазмы и металлизация, однако большинство процессов, характерных для флюидной фазы Земли и других планет, ограничены десятками гигапаскалей [59, 60]. Таким образом, не останавливаясь на всех областях применения веществ при повышенных температурах и давлениях, отметим, что исследование процессов, происходящих с ними, и конструирование соответствующего оборудования требуют реальной физической модели вещества, справедливой в широком интервале параметров состояния [61, 62].

Большинство известных методов расчета состава и параметров равновесного состояния реальных термодинамических систем можно разделить на две группы - комбинированные и прямые.

Комбинированные методы опираются на принцип теории возмущений, согласно которому каждый реальный параметр можно представить в виде суммы, состоящей из значения параметра в невозмущенном состоянии, и значения возмущения [63, 64]. В качестве невозмущенного удобно выбрать состояние идеальной системы с тем же содержанием элементов, что и у реальной, и характеризующееся теми же значениями пары термодинамических параметров, что и реальная система. В работе [65] был рассмотрен вопрос, связанный с выбором параметра релаксации в процессе итерационного расчета с целью обеспечения хорошей сходимости алгоритма. Самым главным достоинством комбинированных методов является возможность использования хорошо отлаженных процедур расчета равновесного состава для идеальных газов. Для реализации вычислительного алгоритма моделирования реальных систем эти методы получают более широкое применение, поскольку на основе решения идеального

газа могут быть внедрены уравнения реального газа различного вида, что позволяет сделать решение более универсальным.

Прямые методы отличаются непосредственным расчетом равновесного состава и параметров реальных систем. Для решения системы нелинейных уравнений, описывающей равновесное состояние смеси реальных газов осуществляется полная линеаризация, включая избыточные термодинамические системы [66, 67]. Достоинством прямых алгоритмов является то, что они не требуют организации множества итерационных циклов в алгоритме. Однако в модели реального газа уравнение состояния обычно обладает довольно сложным видом, из-за чего расчетная система уравнений становится очень громоздкой, что осложняет реализацию алгоритма и увеличивает время вычислений.

Важное значение при использовании термодинамических методов в решении задач моделирования реагирующих течений имеет подбор данных. В работах [6, 68, 69] этому вопросу уделяется большое и оправданное внимание. От точности, надежности и полноты данных зависят как корректная постановка задачи, так и сам полученный результат. В работах [41, 70, 71, 72] достаточно подробно описаны существующие термодинамические справочники, принципы их построения, типы рассматриваемых в них систем и т.д. Эта ее особенность очень полезна с практической точки зрения, так как в настоящее время стало трудно ориентироваться среди большого количества издаваемых термодинамических справочников, бюллетеней и приложений.

В настоящее время развитие термодинамических методов осуществляется по следующим направлениям:

- разработка более совершенных моделей для термодинамических характеристик неидеальных систем;
- теоретический расчет термодинамических параметров для различных процессов, в т.ч. высокоэнергетических течений;
- определение экспериментальных данных;

- создание баз данных, которые могут быть использованы для обоснования новых моделей и критической переоценки имеющихся данных при появлении новых экспериментальных результатов;
- одновременное развитие вычислительной техники и усовершенствование методов расчета равновесных состояний;
- усовершенствование больших компьютерных баз данных, с помощью которых данные легко извлекать и использовать в качестве основы для расчета;
- объединение программ для описания равновесия с программами для решения кинетических задач различных типов;
- дальнейшее развитие методов оптимизации проектирования химических установок и приборов с единственным локализованным состоянием равновесия.

Таким образом, в настоящее время крайне важна работа над расширением возможностей применения термодинамического метода при постановке и решении научно-технических задач, в т.ч. исследование многофазных высокотемпературных реагирующих течений, в которых без учета химически реагирующих процессов невозможно получить достоверные результаты. Развитие вычислительной техники в настоящее время позволяет усложнять имеющиеся модели и исследовать все более тонкие аспекты высокоэнергетических газовых течений. Используемые алгоритмы и вычислительные модели должны обеспечивать выполнение ряд законов сохранения и начал термодинамики, гарантировать переход изучаемой системы в состояние термодинамического равновесия, при условии не уменьшения энтропии.

**Цель диссертационной работы** состоит в том, чтобы построить и апробировать физико-математическую и вычислительную модели течений многокомпонентного газа с учетом протекания равновесных химических превращений и образования конденсированных компонентов, обеспечивающую непрерывный переход от модели совершенного газа к реальному.

**Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:**

- построение вычислительной модели для расчета равновесного состава многокомпонентной смеси совершенных газов при заданных парах термодинамических величин, а также равновесных ударных адиабат и изоэнтропических течений, с учетом возможного образования конденсированных компонентов;

- построение вычислительной модели для расчета равновесного состава многокомпонентной смеси газов, описываемых термическим уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения (модель реального газа) при заданных парах термодинамических величин, а также равновесных ударных адиабат и изоэнтропических течений, с учетом возможного образования конденсированных компонентов;

- проведение верификации и валидации моделей равновесных расчетов путем решения тестовых задач, сравнением с результатами других авторов и экспериментальными данными; определение областей применимости моделей совершенного и реального газов;

- разработка вычислительного алгоритма решения задачи о распаде разрыва в горючем газе для случаев, когда продукты сгорания описываются моделями совершенного и реального газов и являются термодинамически равновесными.

**Основными защищаемыми положениями и результатами являются:**

1. Вычислительные модели и алгоритмы для расчета течений многокомпонентного совершенного и реального газа с учетом равновесного протекания химических превращений и образования конденсированных компонентов.

2. Результаты численного моделирования равновесных многофазных течений, для случая, когда газовая фаза описывается моделью многокомпонентного совершенного газа. Обнаружена немонотонная зависимость от давления концентрации сажи в составе продуктов сгорания керосина в воздухе при избытке горючего в адиабатических условиях. Показано, что при добавлении небольшого (менее 1 %) количества щелочных металлов в камеру сгорания, при изоэнтропическом расширении продуктов сгорания водорода с кислородом

наблюдается повышение на 2-3 порядка концентрации электронов, а также понижение степени ионизации при увеличении давления в камере сгорания.

3. Результаты численного моделирования равновесных течений многокомпонентного газа с использованием вириального уравнения состояния и однофлюидной модели смешения. Расчетным путем получено отличие на 1-5% скорости детонации Чепмена-Жуге при повышенных давлениях от результатов, полученных по модели совершенного газа для разбавленных метано-кислородных горючих смесей. Рассчитанные распределения параметров течения на детонационных адиабатах для продуктов сгорания метано-воздушных смесей в широком диапазоне начальных данных.

4. Вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва на границе между инертным и горючим газом, для случаев, когда продукты сгорания находятся в состоянии термодинамического равновесия и описываются моделями смесей совершенных и реальных газов. Параметры, при которых происходит смена конфигураций решения задачи о распаде разрыва на границе инертный газ - горючая смесь: водород-кислород и метан-воздух. Количественные отличия параметров течения, при использовании моделей совершенного и реального газов. Зависимость коэффициента сжимаемости от начального давления.

**Научная новизна исследования состоит в:**

- разработке вычислительных моделей для расчета равновесного состава многокомпонентной смеси газов, описываемых термическим уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения при заданных парах термодинамических величин, а также равновесных ударных адиабат и изоэнтропических течений, с учетом возможного образования конденсированных компонентов;

- выявлении влияния вида уравнения состояния, описывающего исходную смесь и продукты сгорания на достигаемые термодинамически равновесные параметры при расчете детонационных адиабат, параметров детонации Чепмена-

Жуге и изоэнтропически равновесных течений для смесей водород- кислород, метан-кислород-азот-инертный газ;

- разработке вычислительного алгоритма решения задачи о распаде произвольного разрыва для случая, когда слева и справа от начального разрыва и результирующего контактного разрыва газовая смесь может быть как замороженная, так и равновесная и описываться как уравнением состояния совершенного газа, так и реального;

- получении количественных характеристик, описывающих влияния уравнения состояния продуктов сгорания на реализующиеся при решении задачи о распаде произвольного разрыва параметры течения, для газовых пар: гелий – смесь водорода с кислородом, аргон – смесь метана с воздухом.

**Практическая значимость** исследований состоит в том, что разработанные физико-математические модели и вычислительные алгоритмы могут использоваться для анализа течений с равновесными химическими превращениями в технологических и энергетических установках.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Физико-математическая и вычислительная модели для расчета равновесного состава многокомпонентной многофазной смеси, для случая, когда газовая фаза описывается термическим уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения при заданных парах термодинамических величин, а также равновесных ударных адиабат и изоэнтропических течений.

2. Количественные оценки влияния вида уравнения состояния, описывающего исходную газовую смесь и продукты сгорания на достигаемые термодинамически равновесные параметры при расчете детонационных адиабат, параметров детонации Чепмена-Жуге и равновесных изоэнтропических течений для смесей водород- кислород, метан-кислород-азот-инертный газ.

3. Вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва для случая, когда слева и справа от начального разрыва и результирующего контактного разрыва газовая смесь может быть как

замороженная, так и равновесная и описываться как уравнением состояния совершенного газа, так и уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения.

4. Количественные характеристики, описывающие влияние уравнения состояния продуктов сгорания на реализующиеся при решении задачи о распаде произвольного разрыва параметры течения, для газовых пар: гелий – смесь водорода с кислородом, аргон – смесь метана с воздухом, для случая равновесного состояния продуктов сгорания.

**Достоверность результатов** обеспечивается строгостью используемых математических постановок и физико-математических моделей, устойчивостью и сходимостью применяемых численных методов, тестированием вычислительных алгоритмов, а также согласованием результатов численного моделирования с результатами экспериментальных и расчетно-теоретических исследований других авторов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на научных семинарах, российских и международных конференциях. Среди них: XXI – XXII Международные конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (Алушта, 2019, 2021 гг), XIII - XIV Международные конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (Алушта, 2020, 2022), XIX Международные конференции «Авиация и космонавтика» (Москва, 2020).

**Публикации.** Основные положения диссертационного исследования опубликованы в 10 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и в международные реферативные базы данных Web of Science.

В статьях автором разработаны физико-математические и вычислительные модели, а также проведено численное моделирование. Постановка задач и анализ результатов произведен соавторами совместно.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет

128 страниц, включая 47 рисунков и 13 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

Во введении приводится обзор литературы, обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, перечислены новизна, практическая ценность и положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассматриваются модели термодинамики для совершенного газа. Приводятся основные вычислительные алгоритмы расчета термодинамических параметров, химического и фазового составов в состоянии термодинамического равновесия. Приводятся результаты тестирования разработанных алгоритмов.

Во второй главе рассматриваются особенности при моделировании равновесного термодинамического состояния химически реагирующих систем с учетом свойств реального газа. Описаны алгоритмы моделирования термодинамически равновесных состояний с применением вириального уравнения состояния в соответствии с теорией Больцмана и кинетической теорией газов для жестких сферических молекул. Проведена проверка достоверности полученных результатов, путем сравнения с данными в опубликованных в литературе.

В третьей главе исследуется течение при изоэнтропическом расширении с учетом равновесных химических превращений. Произведено исследование влияния добавок щелочных металлов в топливо на процесс ионизации продуктов сгорания в движущемся потоке. Рассматриваются особенности равновесных ударных адиабат в горючих и негорючих смесях при использовании уравнений состояния совершенного и реального газов.

В четвертой главе приводится вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва для случая, когда слева и справа от начального разрыва и результирующего контактного разрыва газовая смесь может быть, как замороженная, так и равновесная и описываться как уравнением состояния совершенного газа, так и уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения. Приводятся результаты решения модельных задач для топлив, включающих в качестве горючего водород и метан.

В заключении приводятся полученные в работе научные результаты, отражающие её новизну и практическую значимость.

# Глава 1. Термодинамический анализ многофазных реагирующих систем

## 1.1. Термодинамические системы и термодинамические равновесие

Расчет термодинамического равновесия произвольных многокомпонентных систем заключается в определении всех равновесных параметров, термодинамических свойств, а также химического и фазового состава. При достаточно высокой температуре, когда любые изменения состояния сопровождаются фазовыми, полиморфными и химическими превращениями, эта задача существенно более сложная, чем в постановке классической термодинамики. Однако благодаря тому, что фундаментальные термодинамические законы остаются справедливыми для любых систем, их правильное применение позволяет решить задачу расчета термодинамического равновесия в общем случае.

Предположительно всякая равновесная термодинамическая система состоит из одной или нескольких гомогенных подсистем, отделенных видимыми границами. Каждая из таких однородных частей называется фазой. По своим физическим свойствам различаются: газовая фаза, конденсированные фазы, образованные растворами твердых или жидких веществ; чистые однокомпонентные фазы, состоящие из одного единственного вещества в конденсированном состоянии. Газовая фаза и конденсированные растворы, в свою очередь, состоят из отдельных компонентов — индивидуальных веществ. В дальнейшем считается, что компонентами фаз являются химические соединения с кратным числом образующих их атомов. Вещества с дробными стехиометрическими коэффициентами, хотя для них иногда и приводятся термодинамические свойства как для простых соединений, не считаются первичными составляющими фаз.

В качестве компонентов газовой фазы рассматриваются молекулы, отдельные атомы, атомарные и молекулярные ионы и электронный газ. В состав конденсированных фаз включаются соединения в твердом (кристаллическом или

аморфном) и жидком состоянии. Индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются различными компонентами. В то же время, вещество, находящееся в кристаллическом, жидком или в различных полиморфных состояниях, рассматривается как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах фазовых превращений.

Исследуемые равновесные состояния являются предельными. Для того, чтобы их достичь, требуется обязательное существование механического и энергетического равновесия между рассматриваемыми термодинамическими системами и окружающей средой.

Кроме того, должно быть исключено влияние внешних гравитационных, электрических и магнитных полей. Только в отсутствие всех внешних воздействий можно говорить о внутреннем равновесии, подобно тому, как это имеет место в механике. Все рассматриваемые термодинамические системы подвергаются воздействию и гравитации, и электромагнитных силовых полей; теряют энергию в результате излучения. Но влияние перечисленных факторов сказывается только при очень больших напряженностях и температурах, не характерных для рассматриваемых приложений.

Отсутствие обмена теплом и работой означает постоянство полной внутренней энергии системы и исключает возможность возрастания энтропии вследствие диссипативных процессов и теплообмена. Таким образом, изучаемые материальные объекты относятся к числу не только замкнутых, но и изолированных. Для них установление химического и фазового равновесия является чисто внутренним процессом, в результате которого формируется химический и фазовый состав, однозначно связанный с остальными параметрами состояния.

Химический состав системы выражается числом молей  $\gamma_i$ , состоит из газовой фазы, включающей в себя  $N$  веществ ( $i=1,2,\dots,N$ ), и  $L$  конденсированных фаз ( $l=N+1,N+2,\dots,N+L$ ). Общий вектор химических концентраций обозначается

$\vec{\gamma} = (\gamma_1, \dots, \gamma_N, \gamma_{N+1}, \dots, \gamma_{N+L})$ . Суммы чисел молей всех химических веществ в системе и веществ в газовой фазе соответственно равны  $\gamma_\Sigma = \sum_{i=1}^{N+L} \gamma_i$  и  $\gamma = \sum_{i=1}^N \gamma_i$ .

Параметрами состояния системы или термодинамическими переменными называют все величины, характеризующие какое-либо свойство рассматриваемой системы. Ими являются давление  $p$ , температура  $T$ , объем  $v$ , энтропия  $S$ , энтальпия  $H$ , внутренняя энергия  $U$ , энергия Гиббса  $G$ , энергия Гельмгольца  $F$  и т.д. Функции  $U, H, F, G$  в термодинамике они носят название характеристических функций в переменных  $(S, v), (S, p), (T, v), (T, p)$  соответственно. Потенциал Гиббса удобен для применения в расчетах, т. к. он представляет характеристическую функцию в наиболее легко измеряемых термодинамических переменных, таких как давление, температура.

Первое начало термодинамики с использованием в качестве потенциалов термодинамических функции может быть записано в одной из эквивалентных форм:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdv + \sum_{i=1}^{N+L} \mu_i d\gamma_i \\
 dH &= dU + pdV + vdp = Tds + Vdp + \sum_{i=1}^{N+L} \mu_i d\gamma_i \\
 dF &= dU - TdS - SdT = -SdT - pdv + \sum_{i=1}^{N+L} \mu_i d\gamma_i \\
 dG &= dH - TdS - SdT = -SdT + vdp + \sum_{i=1}^{N+L} \mu_i d\gamma_i
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го вещества.

Будем считать, что газовая фаза всегда присутствует в системе, и представляет собой смесь совершенных газов, термодинамические свойства конденсированной фазы зависят только от температуры и, что занимаемым её объемом можно пренебречь, тогда выражение для потенциала Гиббса такой системы имеет вид [22]:

$$G(p, T, \vec{\gamma}) = \sum_{i=1}^N \gamma_i \left( RT \ln \frac{p\gamma_i}{p_0\gamma} + G_i^0(T) \right) + \sum_{l=N+1}^{N+L} \gamma_l G_l^0(T) \tag{1.2}$$

Здесь  $G_i^0(T), i=1, \dots, N+L$  - известная функция, температурная часть потенциала Гиббса  $i$ -го компонента,  $p_0=101325$  Па,  $T_0=298,15$ К;  $R=8,3144$  Дж/моль.К – универсальная газовая постоянная. Отсюда имеются:

$$v = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \vec{\gamma}} = \frac{RT\gamma}{p} \quad (1.3)$$

$$U = G - p \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \vec{\gamma}} - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \vec{\gamma}} = \sum_{i=1}^{N+L} \gamma_i \left( G_i^0(T) - T \frac{dG_i^0(T)}{dT} \right) + RT\gamma \quad (1.4)$$

Энтродпия окажется равной:

$$S(p, T, \vec{\gamma}) = \sum_{i=1}^N \gamma_i \left( S_i^0(T) - RT \ln \frac{p_i}{p_0} \right) + \sum_{l=N+1}^{N+L} \gamma_l S_l^0(T) \quad (1.5)$$

где  $S_i^0$  - стандартная энтропия  $i$ -го компонента при температуре  $T$  и давление  $p_0$ ,  $p_i = p\gamma_i / \gamma$  - парциальное давление  $i$ -го газообразного компонента системы.

При выше указанных допущениях внутреннюю энергию и полную энтальпию можно считать линейной, не зависящей от давления функцией концентраций компонентов:

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^N U_i(T)\gamma_i + \sum_{l=N+1}^{N+L} U_l(T)\gamma_l \\ H &= \sum_{i=1}^N H_i(T)\gamma_i + \sum_{l=N+1}^{N+L} H_l(T)\gamma_l \end{aligned} \quad (1.6)$$

где  $U_i(T) = \int_{T_0}^T C_{vi} dT + \Delta H_{fi}^0(T_0)$  - полная внутренняя энергия, которая включает в себя

«тепловую» и «химическую» составляющие и отсчитывается от температуры  $T_0$ ;

$H_i(T) = \int_{T_0}^T C_{pi} dT + \Delta H_{fi}^0(T_0)$  - энтальпия.

Для тепловой составляющей полной внутренней энергии в качестве точки отсчета часто принимается 0К, поскольку эта величина вычисляется методами статистической термодинамики [68]. «Химическую» составляющую полной энтальпии, мерой которой является энтальпия образования вещества  $\Delta H_{fi}^0(T_0)$ , чаще всего относят к температуре 298,15К из-за того, что эта величина, как правило, находится экспериментально. Чтобы оставаться в единой системе отсчета

энергий, полную внутреннюю энергию компонента обычно вычисляют следующим образом:

$$U_i(T) = \int_0^T C_{vi} dT + \Delta H_{fi}^{T_0} - \int_0^{T_0} C_{vi} dT = U_i^0(T) - U_i^0(T_0) + (\Delta H_f^{T_0})_i \quad (1.7)$$

$$H_i(T) = \int_0^T C_{pi} dT + \Delta H_{fi}^{T_0} - \int_0^{T_0} C_{pi} dT = H_i^0(T) - H_i^0(T_0) + (\Delta H_f^{T_0})_i \quad (1.8)$$

Отношение изобарной и изохорной теплоемкости для совершенного чистого газа  $C_{vi} = C_{pi} - R$ ; для конденсированных фаз  $C_{vi} = C_{pi}$

В [68, 73] содержатся коэффициенты полинома, аппроксимирующего температурную зависимость приведенной энергии Гиббса вещества. Для полинома выбрана следующая форма представления:

$$G^*(x) = f_1 + f_2 \ln(x) + f_3 x^{-2} + f_4 x^{-1} + f_5 x + f_6 x^2 + f_7 x^3, \quad x = 10^{-4} T \quad (1.9)$$

$$G^0(T) = \Delta H_f^{T_0} - (H_i^0(T) - H_i^0(T_0)) - T G^*(T)$$

где  $f_i, i = 0..6$  - числовые коэффициенты, индивидуальные для каждого вещества, которые могут быть вычислены, если известны зависимость теплоемкости от температуры, энтальпия образования и стандартная энтропия.

Коэффициенты этого многочлена позволяют вычислять также зависимость энтропии, энтальпии и удельной теплоемкости от температуры:

$$H(T) = \Delta H_f^{T_0} - (H_i^0(T) - H_i^0(T_0)) + 10^4 (f_2 x - 2 f_3 x^{-1} - f_4 + f_5 x^2 + 2 f_6 x^3 + 3 f_7 x^4) \quad (1.10)$$

$$S^0(T) = f_2 (1 + \ln x) - f_3 x^{-2} + 2 f_5 x + 3 f_6 x^2 + 4 f_7 x^3$$

$$C_p = f_2 + 2 f_3 x^{-2} + 2 f_5 x + 6 f_6 x^2 + 12 f_7 x^3$$

В справочниках [69, 68] для каждого вещества имеются данные о значениях полиномов в конкретном диапазоне температуры  $T_{\min} \leq T \leq T_{\max}$ . Для обеспечения работоспособности реализуемых алгоритмов, при выходе за диапазон температур  $T < T_{\min}$  или  $T > T_{\max}$  предполагается, что теплоёмкость остается постоянной и равна значению при температуре на ближайшей границе диапазона:

$$C_p(T) = C_p(T_s), \quad T < T_{\min} \text{ или } T > T_{\max} \quad (1.11)$$

Здесь  $T_2$  - обозначение температуры на границе диапазона (верхней или нижней). Тогда выражения для энтальпии и энтропии при  $T < T_{\min}$  или  $T > T_{\max}$  примут вид:

$$H(T) = H(T_2) + \int_{T_2}^T C_p dT = H(T_2) + C_p(T_2)(T - T_2)$$

$$S^0(T) = S^0(T_2) + \int_{T_2}^T \frac{C_p}{T} dT = S^0(T_2) + C_p(T_2) \ln \frac{T}{T_2}$$
(1.12)

Как видно из системы уравнений, значения температуры, давления и удельного объема вычисляются одновременно с концентрациями фаз и компонентов газовой фазы. Остальные свойства могут рассматриваться в качестве связанных, и ниже для них приводятся расчетные зависимости.

## 1.2. Применение принципа экстремума химических потенциалов для моделирования равновесного состояния многофазных реагирующих систем

Установление фазового и химического равновесия в любой системе является необратимым процессом. Для него характерно возрастание энтропии, выражаемое в соответствии со вторым началом термодинамики следующим соотношением:  $dS \geq \delta Q / T$  [14]. При соблюдении условий постоянства объема  $dv = 0$  и внутренней энергии  $dU = 0$  следует, что в состоянии равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума:

$$S(U, v, \vec{\gamma}) \rightarrow \max_{\vec{\gamma}}$$
(1.13)

При решении задачи определения максимума энтропии должно соблюдаться условие сохранения химических элементов:

$$\sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \gamma_i = \gamma_K^0, \quad K = 1, \dots, N_e, \quad \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N, \quad \gamma_i \geq 0, i = N, \dots, N + L$$
(1.14)

Здесь  $A_k^i$  - матрица состава, количество атомов  $k$ -ого элемента в  $i$ -ом веществе;  $\gamma_k^0$  - заданная мольно-массовая концентрация  $k$ -ого элемента. Необходимо отметить, что максимум (1.13) может достигаться на границе области

допустимых значений концентраций, в точках, в которых концентрации конденсированной фазы строго равны нулю.

В рассматриваемом случае, в рабочем теле соблюдается закон сохранения электрического заряда (условие электронейтральности рабочего тела), поэтому:

$$\sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \quad (1.15)$$

где  $A_e^i$  - электрический заряд  $i$ -го вещества.

Термическое уравнение состояния отражает связи между параметрами состояния системы и ее составом. В этой главе будем считать, что в рассматриваемом интервале параметров справедливо уравнение состояния совершенного газа:

$$pv = \gamma RT \quad (1.16)$$

При помощи метода неопределенных множителей Лагранжа задачу отыскания координат условного экстремума можно свести к решению системы нелинейных уравнений и неравенств (1.13)-(1.15). Функция Лагранжа имеет следующий вид:

$$\Lambda = S + \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K \left( \sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \gamma_i - \gamma_K^o \right) + \lambda_e \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i, \quad (1.17)$$

$$\gamma_i > 0, i = 1, \dots, N, \gamma_i \geq 0, i = N + 1, \dots, N + L$$

где  $\lambda_K, \lambda_e$  - неопределенные множители функции Лагранжа. Продифференцировав уравнение (1.16) по  $\gamma_i$  с учетом фундаментального соотношения Гиббса [74] и вогнутости функции энтропии в координатах  $(U, v, \vec{\gamma})$  получим:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \gamma_i} = -\frac{\mu_i}{T} + \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K'' A_K^i + \lambda_e'' A_e^i = 0, i = 1, \dots, N \quad (1.18)$$

и

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \gamma_l} = -\frac{\mu_l}{T} + \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K'' A_K^l \leq 0, l = N + 1, \dots, N + L \quad (1.19)$$

Причем (1.17) выполняется строгое равенство, конденсированное вещество присутствует в равновесном составе и неравенство, если его концентрация равна нулю. Для удобства система (1.17) - (1.18) переписывается в виде:

$$\mu_i - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i - \lambda_e A_e^i = 0, i = 1, \dots, N \quad (1.20)$$

и

$$\gamma_l \left( \mu_l - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) = 0, l = N + 1, \dots, N + L \quad (1.21)$$

Неизвестными в системе системы уравнений (1.19), (1.20) являются концентрации веществ  $\gamma_i$  ( $i=1, \dots, N+L$ ) и множители Лагранжа  $\lambda_K$  ( $k=1, \dots, N_e$ ),  $\lambda_e$  и пара термодинамических параметров  $(p, T)$ . Количество неизвестных  $N+L+N_e+3$ .

Исходя из отношений (1.1), легко получить:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial \gamma_i} \right)_{S, v, \gamma_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial \gamma_i} \right)_{S, p, \gamma_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial G}{\partial \gamma_i} \right)_{T, p, \gamma_{j \neq i}},$$

поэтому соотношения (1.20)-(1.21) являются универсальными и могут быть использованы для расчета равновесного состава произвольной термодинамической системы, независимо от того, какой парой термодинамических параметров характеризуется равновесное состояние. Эти уравнения совместно с (1.14)(1.15) образуют систему из  $N+L+N_e+2$  уравнений для решения которой дополнительно должно быть задано 2 термодинамических параметра. Этими параметрами могут быть любые величины из числа тех, что известны по условиям постановки общей проблемы моделирования.

Выбор задаваемых характеристик обусловлен только удобством описания условий равновесия системы с окружающей средой. Равновесие может задаваться не только значениями традиционных пар параметров  $(p, T)$  или  $(v, T)$ , но и другими комбинациями. Например, при определении параметров горения топливных смесей в заданном объеме может быть удобным задание состояния равновесия с помощью величин  $U$  и  $v$ . Для расчета состава продуктов сгорания углеводородных топлив, удобно задавать давление  $p$ , при котором осуществляется процесс сгорания и коэффициент избытка окислителя воздуха  $\alpha$ , по которым можно найти суммарную энтальпию системы  $H_K$ . Расчет характеристик адиабатического истечения продуктов сгорания из сопла удобно моделировать, задавая  $S$  и  $p$ . Такие рассуждения полностью согласуются с теоремой Дюгема, которая гласит:

«равновесное состояние закрытой системы, исходные массы которой известны, полностью определяется двумя независимыми переменными независимо от числа фаз в системе, числа компонентов и числа химических реакций» [5].

Тогда уравнения (1.20)-(1.21) могут быть записаны:

$$R \ln \frac{RT\gamma_i}{p_0V} + \frac{G_i^0(T)}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i - \lambda_e A_e^i = 0, i = 1, \dots, N \quad (1.22)$$

$$\text{или } \ln \gamma_i = \ln \left( \frac{p_0V}{RT} \right) + \frac{TS_i^0 - H_i^0}{RT} + \frac{\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \lambda_k}{R} + \frac{\lambda_e A_e^i}{R}, i = 1 \dots N$$

$$\left( \frac{G_l^0(T)}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \quad (1.23)$$

$$\text{или } \left( \frac{H_l(T) - TS_l}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L$$

Наличие в равновесном составе конденсированной фазы существенно усложняет разработку эффективного алгоритма для расчета равновесного состава [75]. В работе предлагается осуществлять расчет в два этапа. На первом этапе воспользоваться методом, больших молекул, предложенным В. А. Худяковым [6]. В соответствии с которым конденсированная фаза моделируется газом, каждая молекула которого включает  $B$  молекул, из которых состоит конденсированная фаза, с соответствующим изменением термодинамических свойств и матрицы состава и, соответственно, уравнения (1.23) заменяются на соотношения, аналогичные (1.22):

$$R \ln \frac{RT\gamma_l}{P_0V} + \frac{BG_l^0(T)}{T} - B \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l = 0, l = N + 1, \dots, N + L. \quad (1.24)$$

Из вида (1.24) очевидно, что, если конденсированная фаза отсутствует т.е.

$\delta = \frac{G_l^0(T)}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l > 0$ , то всегда может быть найдено  $\gamma_l < \frac{P_0V}{RT}$  такое, что выполняется равенство (1.23), причем чем  $\gamma_l$  уменьшается экспоненциально с ростом  $\delta$ . Если  $\delta < 0$ , то разница между химическими потенциалами жидкой убывает с ростом  $B$ . В [76] предложено считать, что

$$\gamma_l = \exp\left(-\frac{BG_l^0(T)}{T} + B\sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l\right), l = N + 1, \dots, N + L, \quad (1.25)$$

и рекомендовано выбирать  $B \sim 1000$ .

Осуществим в процессе решения замену переменных  $\gamma_i = \exp x_i$ ,  $i = 1, \dots, N + L$ , чтобы естественным путем удовлетворить условию неотрицательности концентраций компонентов фаз.

Исходя из вышесказанного, система уравнений, описывающая равновесное состояние термодинамической системы на первом этапе расчета, имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} R \ln \frac{RT\gamma_i}{p_0 v} + \frac{G_i^0(T)}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i - \lambda_e A_e^i = 0, i = 1, \dots, N \\ R \ln \frac{RT\gamma_l}{P_0 v} + \frac{BG_l^0(T)}{T} - B \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \\ pv = \gamma RT \\ \sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \gamma_i = \gamma_K^o, K = 1, \dots, N_e, \quad \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N, \gamma_i \geq 0, i = N, \dots, N + L \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \\ P_1 = C_1 \\ P_2 = C_2 \end{array} \right. \quad (1.26)$$

### 1.3. Метод расчета параметров равновесного состояния и состава многофазных реагирующих систем

Выше установленная система уравнений является нелинейной. Для поиска ее решения целесообразно использовать метод Ньютона с параметрами релаксации. Суть метода заключается в линеаризации исходной системы уравнений с использованием разложения в ряд Тейлора относительно начального приближения решения  $\vec{x}^0$ :

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + \sum_{i=1}^n (x_i - x_i^0) \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) \quad (1.27)$$

Нахождение решения системы уравнений (1.26) производится с помощью алгоритма, включающего два этапа.

Первый этап

1. Вместо удельного объема  $v$  вводится новая переменная  $y = \ln \frac{RT}{P_0 v}$ .

2. Выбирается начальное приближение  $(v_0, T_0, x_i^0|_{i=1, \dots, N+L})$ , путем решения задачи линейного программирования [48, 77] или хорошо проверенной рекомендации [47].

3. Уравнения (1.22)-(1.25) линеаризуются в соответствии с (1.27) и приводятся к виду:

$$x_i = \frac{H_i^0(T_0)}{RT_0^2}(T - T_0) - y - \frac{G_i^0(T_0)}{RT_0} + \frac{1}{R} \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i + \frac{1}{R} \lambda_e A_e^i, i = 1, \dots, N \quad (1.28)$$

$$x_l = \frac{BH_l^0(T_0)}{T_0^2}(T - T_0) - \frac{BG_l^0(T_0)}{T_0} + B \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i, i = N + 1, \dots, N + L \quad (1.29)$$

4. Функция  $e^{x_i}$  разлагается в ряд Тейлора в окрестности  $x_i^0$ , с использованием (1.28)-(1.29) получаем:

$$e^{x_i} = e^{x_i^0} \left( \frac{H_i^0(T_0)}{RT_0^2}(T - T_0) - y - \frac{G_i^0(T_0)}{RT_0} + \frac{1}{R} \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i + \frac{1}{R} \lambda_e A_e^i + 1 - x_i^0 \right) \quad (1.30)$$

$$e^{x_l} = e^{x_l^0} \left( \frac{BH_l^0(T_0)}{T_0^2}(T - T_0) - \frac{BG_l^0(T_0)}{T_0} + B \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i + 1 - x_l^0 \right) \quad (1.31)$$

5. Выполняется подстановка выражений (1.30)-(1.31) в уравнения баланса химического элемента (1.14) и электронейтральности (1.15). В результате, уравнения (1.14)- (1.15) образуют замкнутую систему линейных уравнений порядка  $N_e + 1$ . В результате решения которой находятся  $\lambda_K (K=1 \dots N_e)$ ,  $\lambda_e$ :

$$\sum_{i=1}^{N+L} A_K^i e^{x_i} = \gamma_K^0, K = 1, \dots, N_e \quad (1.32)$$

$$\sum_{i=1}^N A_e^i e^{x_i} = 0 \quad (1.33)$$

6. На следующем шаге определяются значения  $x_i$  выражениями (1.30)- (1.31) и вместе с найденными значениями  $\lambda_K, \lambda_e$  используются в качестве начального приближения на следующем шаге итераций после коррекции во избежание возможных выбросов за допустимые пределы.

7. Вычисления по пунктам (3)-(6) повторяются до тех пор, пока относительное максимальное отличие величин  $x_i$  между двумя последними шагами итерации не становится меньше допустимой малой величины  $\varepsilon$ .

8. Искомое содержание веществ в продуктах сгорания вычисляется из соотношений  $\gamma_i = \exp x_i, i=1,2,\dots,N+L$ .

Необходимо отметить, что если в качестве известных термодинамических параметров задаются не удельный объем ( $v$ ) и температура ( $T$ ), то систему (1.18)-(1.20) необходимо дополнить связями задаваемых параметров с  $v$  и  $T$ . Например, при расчете камеры сгорания считаются известными энтальпия ( $H_c$ ) и давление ( $p_c$ ) продуктов сгорания. В этом случае добавляются линейризованные калорическое и термическое уравнения состояния.

$$\sum_{i=1}^{N+L} e^{x_i^0} (C_{pi}(T_0)(T - T_0) + H_i^0(T_0) + H_i^0(T_0)(x_i - x_i^0)) - H_c = 0 \quad (1.34)$$

$$\sum_{i=1}^N e^{x_i^0} y - e^{-y_0} p_0 y_0 + \sum_{i=1}^N e^{x_i} - p_K e^{-y_0} = 0 \quad (1.35)$$

Построенный автором алгоритм для определения равновесного состояния системы позволяет задавать, кроме энтальпии, другие термодинамические параметры такие, как удельный объем ( $v_c$ ), внутренняя энергия ( $U_c$ ), энтропия ( $S_c$ ). В этих случаях дополнительные линейризованные уравнения обладают соответствующим видом:

$$\left( -\frac{1}{T_0} \right) T + y = y_0 - 1 \quad (1.36)$$

$$\sum_{i=1}^{N+L} e^{x_i^0} (C_{vi}(T_0)(T - T_0) + U_i^0(T_0) + U_i^0(T_0)(x_i - x_i^0)) - U_c = 0 \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^k \left( \frac{C_{pi}(T_0)}{T_0} e^{x_i^0} T - R e^{x_i^0} y + (S_i^0(T_0) - R(1 + x_i^0 + y_0) e^{x_i^0} x_i) + (S_i^0(T_0)(1 - x_i^0) \right. \\
& \left. - C_{pi}(T_0) + x_i^0 R(x_i^0 + y_0)) e^{x_i^0} \right) + \sum_{l=N+1}^{N+L} \left( \frac{C_{pl}(T_0)}{T_0} e^{x_l^0} T + S_l^0(T_0) e^{x_l^0} x_l \right. \\
& \left. + (S_l^0(T_0)(1 - x_l^0) - C_{pl}(T_0)) e^{x_l^0} \right) - S_c = 0
\end{aligned} \tag{1.38}$$

При реализации вычислительных алгоритмов необходимо обратить внимание на то, что для конденсированных фаз термодинамические функции  $H_i^0(T)$ ,  $S_i^0(T)$ ,  $C_{pi}(T)$  терпят разрыв [78] при температуре фазового перехода  $T_p$  (химический потенциал при этом остается непрерывной функцией). Из-за этого во многих случаях при переходе значения температуры через точку  $T=T_p$  происходит нарушение монотонного хода итерационного процесса, что может привести к несходимости алгоритма. Также возможна ситуация, например, при решении задачи расчета равновесного состава с заданным значение энthalпии ( $H_K$ ), когда

$$\sum_{i=1}^N \gamma_{1i} H_i(T_p - \delta) + \gamma_{1c} H_c(T_p - \delta) < H_K < \sum_{i=1}^N \gamma_{2i} H_i(T_p + \delta) + \gamma_{2c} H_c(T_p + \delta) \tag{1.39}$$

Здесь индексом “1” отмечены равновесные концентрации, найденные при  $T = T_p - \delta$ , индексом “2” – при  $T = T_p + \delta$ . В этом случае решением являются  $T=T_p$  и доля конденсированной фазы ( $0 < \xi < 1$ ), которая находится в твердом состоянии, такая что

$$H_K = \sum_{i=1}^N \gamma_i H_i(T_p) + \gamma_c (\xi H_c(T_p - \delta) + (1 - \xi) H_c(T_p + \delta)).$$

Необходимо отметить, что при использовании метода больших молекул, проблема прохождения точки фазового перехода решается введением вместо одного конденсированного вещества двух [79]: “твердая фаз” со свойствами вещества при  $T < T_p$  и фиксированной теплоемкостью  $C_p = C_{pc}(T_p - \delta) = const$  при  $T > T_p$  и “жидкая фаза ” со свойствами вещества при  $T > T_p$  и фиксированной теплоемкостью  $C_p = C_{pc}(T_p + \delta) = const$  при  $T < T_p$ . Общий алгоритм расчета в этом случае не меняется.

На первом этапе (используются приближенные уравнения (1.29)-(1.31)) система нелинейных уравнений решается с точностью до  $\varepsilon_1 = 10^{-3}$  и приближенно определяются фазовый состав продуктов сгорания.

*Второй этап* выполняется для нахождения точного решения. При существовании конденсированных фаз уравнение (1.23) приобретает следующий вид:

$$\frac{\mu_l}{T} - \sum_{K=1}^{N_c} \lambda_K A_K^l = 0 \quad (1.40)$$

В этом случае, в уточненную систему линейных уравнений вместо (1.13) (1.14) входят соответствующие линеаризованные уравнения:

$$-\frac{H_l^0(T_0)}{T_0^2}(T - T_0) + \frac{\mu_l(T_0)}{T_0} - \sum_{K=1}^{N_c} \lambda_K A_K^l = 0 \quad (1.41)$$

$$e^{x_i} = e^{x_i^0} x_i + (1 - x_i^0) e^{x_i^0} \quad (1.42)$$

Начальным приближением для второго этапа служит решение, полученное на первом этапе. Итерационный процесс заканчивается при выполнении условия  $\varepsilon_2 < 10^{-6}$ .

Исходя из системы уравнений, давление  $p$  и удельный объем  $v$  вычисляются одновременно с концентрациями фаз и компонентов газовой фазы. Остальные свойства могут рассматриваться в качестве связанных, и ниже для них приводятся расчетные зависимости.

Удельная теплоемкость (замороженная)  $C_{p\_замор.}$ , Дж/(моль.К). В приближении идеального газа и однокомпонентных несмешивающихся конденсированных фаз удельная теплоемкость при постоянном давлении равна:

$$C_{p\_замор.} = \sum_{i=1}^K C_{pi} \gamma_i + \sum_{l=N+1}^{K+L} C_{pl} \gamma_l \quad (1.43)$$

Показатель адиабаты (отношение удельных теплоемкостей)  $C_{p\_замор.}/C_{v\_замор.}$  — показатель адиабатического расширения только для идеального газа постоянного

состава. Для многокомпонентных газов, а тем более для гетерогенных смесей, эта величина может использоваться как условный показатель адиабаты:

$$k_{p\_замор.} = \frac{\sum_{i=1}^K C_{pi} \gamma_i + \sum_{l=N+1}^{K+L} C_{pl} \gamma_l}{\sum_{i=1}^K C_{vi} \gamma_i + \sum_{l=N+1}^{K+L} C_{vl} \gamma_l}. \quad (1.44)$$

Равновесная изобарная удельная теплоемкость  $C_p$ , Дж/(моль.К) – равновесная теплоемкость, включающая в себя удельные энергозатраты, связанные с изменением от температуры химического состава:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^{N+L} C_{pi} \gamma_i + \sum_{i=1}^{N+L} H_i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = C_{p\_замор.} + \sum_{i=1}^{N+L} H_i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p. \quad (1.45)$$

Равновесная изохорная удельная теплоемкость  $C_v$ , Дж/(моль.К) аналогично равна:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \sum_{i=1}^{N+L} C_{vi} \gamma_i + \sum_{i=1}^{N+L} U_i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v. \quad (1.46)$$

Нетрудно видеть, что равновесная удельная теплоемкость зависит от производных концентраций по температуре. Для нахождения этих величин требуется продифференцировать по температуре уравнения в системе (1.26), связывающие между собой концентрации и параметры равновесного состояния. В результате получают следующие линейные системы уравнений:

при  $p = const$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma_i}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p + \sum_{K=1}^{N_e} \gamma_i \frac{A_K^i}{R} \lambda_K + \gamma_i \frac{A_e^i}{R} \lambda_e + \frac{H_i \gamma_i}{RT^2}, i = 1 \dots N \\ \frac{H_l}{T^2} + \sum_{K=1}^{N_e} A_K^l \lambda_K = 0, l = N + 1 \dots N + L \\ \sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0, K = 1 \dots N_e \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0 \\ \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0 \end{array} \right. ; \quad (1.47)$$

при  $v=const$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = \sum_{K=1}^{N_e} \gamma_i \frac{A_K^i}{R} \lambda_K + \gamma_i \frac{A_e^i}{R} \lambda_e + \frac{H_i \gamma_i}{RT^2} - \frac{\gamma_i}{T}, i=1...N \\ \frac{H_l}{T^2} + \sum_{K=1}^{N_e} A_K^l \gamma_l = 0, l = N+1...N+L \\ \sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0, K=1...N_e \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0 \\ \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_v - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0 \end{array} \right. \quad (1.48)$$

Равновесные удельные теплоемкости газовой фазы при постоянном давлении  $C_{p\_газ}$ , Дж/(моль.К) и при постоянным объеме рассчитывается так же, как и теплоемкость всей системы:

$$C_{p\_газ} = \left( \frac{\partial \sum_{i=1}^N H_i \gamma_i}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^N C_{pi} \gamma_i + \sum_{i=1}^N H_i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{p=const} \quad (1.49)$$

Производные концентраций вычисляются заново в предположении, что газовая фаза химически не взаимодействует с веществом конденсированных фаз. Концентрации компонентов газовой фазы предварительно нормируются и приводятся к единице массы:

при  $p=const$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\gamma_i}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p + \sum_{K=1}^{N_e} \gamma_i \frac{A_K^i}{R} \lambda_K + \gamma_i \frac{A_e^i}{R} \lambda_e + \frac{H_i \gamma_i}{RT^2}, i=1...N \\ \sum_{i=1}^N A_K^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0, K=1...N_e \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0 \\ \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0 \end{array} \right. ; \quad (1.50)$$

при  $v=const$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = \sum_{K=1}^{N_e} \gamma_i \frac{A_K^i}{R} \lambda_k + \gamma_i \frac{A_e^i}{R} \lambda_e + \frac{H_i \gamma_i}{RT^2} - \frac{\gamma_i}{T}, i=1 \dots N \\ \frac{H_l}{T^2} + \sum_{K=1}^{N_e} A_K^l \gamma_l = 0, l = N+1 \dots N+L \\ \sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0, K = 1 \dots N_e \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0 \\ \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_v - \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0 \end{array} \right. \quad (1.51)$$

Равновесная скорость звука совершенного газа,  $a$ , м/с определяется для газовой части системы в предположении, что конденсированные соединения не влияют на процесс распространения слабых возмущений в рассматриваемой среде [80]:

$$a = \sqrt{\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s} = RT \gamma \frac{C_{p\_газ} \gamma + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_v}{C_{p\_газ} \gamma + T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p} \quad (1.52)$$

Значения  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_v$ ,  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$  в формуле (1.52) найдены решением систем (1.50)-(1.51).

В работе [6] были подробно рассмотрены методы расчета остальных термодинамических свойств реагирующей идеальной смеси. Также изложены расчетные формулы, основанные на термодинамике и химической термодинамике.

#### **1.4. Построение и тестирование алгоритма для термодинамического моделирования многокомпонентных высокотемпературных реагирующих систем совершенного газа**

Была выполнена программная реализация для расчета произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями, позволяющая моделировать

предельно равновесные состояния, которая реализует метод и алгоритм, описанные в предыдущем разделе. Автором написана программа на языке C#, к которой подключена обширная база данных свойств индивидуальных веществ, что делает ее пригодной для исследования произвольных по химическому составу композиций. База данных содержит информацию о термодинамических, термохимических и теплофизических свойствах более 2500 веществ, образованных из 79 химических элементов, основу которой составляют сведения из справочника [68].

Блок схема программы расчета равновесного состояния термодинамической системы показана на Рис. 1.1

В результате любого расчета определяются значения следующих параметров равновесного состояния системы: температура  $T$  (К), давление  $p$  (МПа, Па), удельный объем  $v$  (м<sup>3</sup>/кг), плотность  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>), газовая постоянная  $R$  (Дж/(кг.К)), внутренняя энергия  $U$  (кДж/кг), энтальпия  $H$  (или  $I$ ) (кДж/кг), энтропия  $S$  (Дж/(кг.К)), число молей  $M$  (моль/кг), молярная масса  $MM$  (г/моль), доля конденсированных веществ  $z$ , теплоемкости  $C_p$ ,  $C_v$  (кДж/(кг.К)), показатели адиабаты  $k$ , изобарический коэффициент объемного расширения  $\alpha_p$ , изохорический термический коэффициент давления  $\beta_v$ , изотермическая сжимаемость  $\gamma_T$ , скорость звука  $a$  (м/с), химический состав системы  $\vec{y}$ , стехиометрическое соотношение компонентов ( $K_{m0}$ ) и коэффициент избытка окислителя  $\alpha$  (для двухкомпонентных топлив).

Были проведены широкомасштабные расчетно-теоретические исследования различных химически реагирующих систем при разных условиях. Которые показали, что разработанные автором вычислительные алгоритмы обеспечивают совпадение с высокой точностью с результатами вычислений, выполненными по известным программам, получившим широкое распространение в РФ, таким, как АСТРА, Terra [81], Real [82]. В таблицах 1.1-1.3 представлены примеры результатов моделирования равновесных состояний химических систем для совершенного газа.

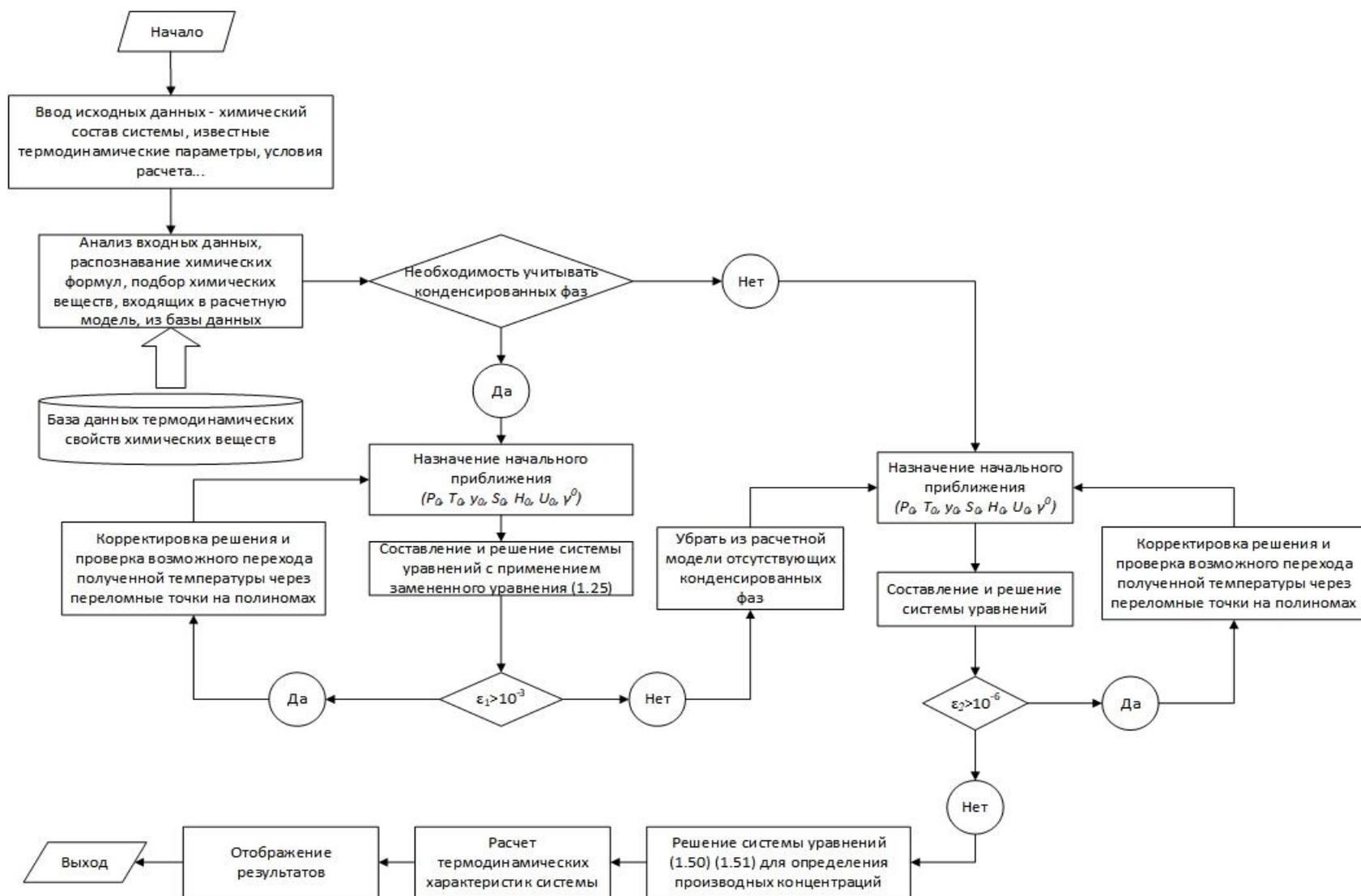


Рис. 1.1 - Блок схема программы расчета равновесного состояния термодинамической системы идеального газа

Таблица 1.1 – Результат моделирования равновесного состояния для химической системы

$C_{23.062}H_{30.357}O_{33.913}N_{9.638}Pb_{0.040}Ca_{0.169}$  при  $p = 6$  (МПа),  $H = -2375,35$  (кДж / кг) [83]

T=2 186,4159 К	p=6,0000 МПа	v=0,1306 м <sup>3</sup> /кг	Rho=7,6571 kg/м <sup>3</sup>
U=-3 158,9381 кДж/кг	I=-2 375,3469 кДж/кг	S=9 998,4579 Дж/кг.К	M=43,2676 моль/кг
M_gas=43,1045 моль/кг	z=0,0091	MM=23,1994 г/моль	MM_gas=22,9872 г/моль
Cp_fr=1,7710 кДж/кг.К	k_fr=1,2537	Cp=1,8285 кДж/кг.К	Cv=1,4686 кДж/кг.К
k=1,2451	Cpg_fr=1,7617 кДж/кг.К	kg_fr=1,2554	Cpg'=1,8089 кДж/кг.К
kg'=1,2484	R=361,6992 Дж/кг.К	T*alpha_P=1,0022	T*beta_v=1,0021
p*Gamma_T=1,0001	a=988,7749 м/с		
Химический состав:			
C=0,00000000 мол/кг	C2H=0,00000000 мол/кг	C2H2=0,00000007 мол/кг	C2H3=0,00000000 мол/кг
C2H4=0,00000000 мол/кг	CH3COH=0,00000000 мол/кг	CH3COOH=0,00000000 мол/кг	C2H5=0,00000000 мол/кг
C2H6=0,00000000 мол/кг	C2N2=0,00000000 мол/кг	C2O=0,00000000 мол/кг	C3HN=0,00000000 мол/кг
C3O2=0,00000000 мол/кг	CH=0,00000000 мол/кг	CH2=0,00000000 мол/кг	CH3=0,00000135 мол/кг
CH2OH=0,00000003 мол/кг	CH3O=0,00000000 мол/кг	CH4=0,00004479 мол/кг	CH3OH=0,00000008 мол/кг
HCO=0,00008259 мол/кг	CN-=0,00000000 мол/кг	CN=0,00000002 мол/кг	CNN=0,00000000 мол/кг
CO=19,63977790 мол/кг	CO2=3,42182709 мол/кг	COOH=0,00001253 мол/кг	Ca+=0,00000000 мол/кг
Ca=0,00000137 мол/кг	CaH=0,00000002 мол/кг	CaO=0,00000002 мол/кг	Ca=0,00550414 мол/кг
CaOH+=0,00000005 мол/кг	CaOH=0,00005525 мол/кг	H-=0,00000000 мол/кг	H=0,01236465 мол/кг
H2=7,91010862 мол/кг	H2CO=0,00009020 мол/кг	HCOOH=0,00007260 мол/кг	H2O=7,25334527 мол/кг
H2O2=0,00000002 мол/кг	HCCN=0,00000000 мол/кг	HCN=0,00038298 мол/кг	HN3=0,00000000 мол/кг
HNC=0,00000007 мол/кг	HNO=0,00000007 мол/кг	HNO2=0,00000000 мол/кг	HO2=0,00000000 мол/кг
N=0,00000002 мол/кг	N2=4,81815457 мол/кг	NCN=0,00000004 мол/кг	N2H2=0,00000000 мол/кг
N2H4=0,00000000 мол/кг	N2O=0,00000001 мол/кг	NCO=0,00000001 мол/кг	NH=0,00000055 мол/кг
NH2=0,00000597 мол/кг	NH3=0,00105060 мол/кг	NH2OH=0,00000000 мол/кг	NO=0,00005301 мол/кг
NO2=0,00000000 мол/кг	O-=0,00000000 мол/кг	O=0,00000167 мол/кг	O2=0,00000064 мол/кг
OH=0,00153673 мол/кг	OH-=0,00000000 мол/кг	Pb=0,03890079 мол/кг	Pb+=0,00000000 мол/кг
Pb2=0,00002184 мол/кг	Pb2O2=0,00000004 мол/кг	PbH=0,00075813 мол/кг	PbH4=0,00000000 мол/кг
PbO=0,00033970 мол/кг	PbO2=0,00000000 мол/кг	e-=0,00000004 мол/кг	CaO(c)=9,14694092 гр.

Таблица 1.2 – Результат моделирования равновесного состояния для двухкомпонентного топлива – окислитель  $N_2O_4$  + горючее ( $39,6\%Al+59,34\%N_2H_4+0,4\%Al_2O_3+0,18\%NH_3+0,18\%H_2O+0,3\%C_3H_4O_2$ ) при  $\alpha = 0,2; K_m = 1,396$  [6]

T=2 870,0167 К	p=5,0000 МПа	v=0,2251 м <sup>3</sup> /кг	Rho=4,4429 кг/м <sup>3</sup>
U=-532,8428 кДж/кг	I=592,5480 кДж/кг	S=11 012,3689 Дж/кг.К	M=52,6124 моль/кг
M_gas=47,1612 моль/кг	z=0,3842	MM=21,2039 г/моль	MM_gas=13,0569 г/моль
Ср_fr=2,3800 кДж/кг.К	k_fr=1,1973	Ср=14,4914 кДж/кг.К	Сv=11,5811 кДж/кг.К
k=1,2513	Сpg_fr=1,7619 кДж/кг.К	kg_fr=1,2863	Сpg'=2,3691 кДж/кг.К
kg'=1,2343	R=636,7872 Дж/кг.К	T*alpha_P=1,0727	T*beta_v=1,0683
p*Gamma_T=1,0035	a=1 168,4707 м/с		
Химический состав:			
Al+=0,00004321 мол/кг	Al=0,31791683 мол/кг	Al2=0,00160145 мол/кг	Al2C2=0,00000000 мол/кг
Al2O=1,43806620 мол/кг	Al2O2=0,00028938 мол/кг	Al2O3=0,00000000 мол/кг	AlC=0,00000006 мол/кг
AlC2=0,00000000 мол/кг	AlH=0,20521175 мол/кг	AlH2=0,00596089 мол/кг	AlH3=0,00002483 мол/кг
AlN=0,00030946 мол/кг	AlO-=0,00003187 мол/кг	AlO2-=0,00000000 мол/кг	AlO2=0,00000002 мол/кг
Al=0,00012854 мол/кг	Al=0,00000002 мол/кг	AlOH=0,08662763 мол/кг	C=0,00000001 мол/кг
C2H2=0,00000064 мол/кг	C2H3=0,00000000 мол/кг	C2H5=0,00000000 мол/кг	C2H6=0,00000000 мол/кг
CNC=0,00000000 мол/кг	CCN=0,00000000 мол/кг	C2N2=0,00000000 мол/кг	C2O=0,00000000 мол/кг
C3H=0,00000000 мол/кг	C3HN=0,00000000 мол/кг	CH=0,00000003 мол/кг	CH2=0,00000057 мол/кг
CH3=0,00001801 мол/кг	CH2OH=0,00000000 мол/кг	CH3O=0,00000000 мол/кг	CH4=0,00006028 мол/кг
CH3OH=0,00000000 мол/кг	HCO=0,00000486 мол/кг	CN-=0,00000038 мол/кг	CN=0,00000405 мол/кг
CNN=0,00000006 мол/кг	CO=0,09526341 мол/кг	CO2=0,00002126 мол/кг	COOH=0,00000000 мол/кг
H-=0,00000022 мол/кг	H=0,54044973 мол/кг	H2=28,89602724 мол/кг	H2CO=0,00000122 мол/кг
HCOOH=0,00000000 мол/кг	H2O=0,04615312 мол/кг	H2O2=0,00000000 мол/кг	H3O+=0,00000000 мол/кг
HA1O=0,00000552 мол/кг	HA1O2=0,00000247 мол/кг	HCCN=0,00000000 мол/кг	HCN=0,00271172 мол/кг
HN3=0,00000000 мол/кг	HNC=0,00000452 мол/кг	HNO=0,00000004 мол/кг	HNO2=0,00000000 мол/кг
HO2=0,00000000 мол/кг	N=0,00002203 мол/кг	N2=15,51843148 мол/кг	NCN=0,00000321 мол/кг
N2H2=0,00000008 мол/кг	N2H4=0,00000000 мол/кг	N2O=0,00000000 мол/кг	N3=0,00000000 мол/кг
NCO=0,00000000 мол/кг	NH=0,00016037 мол/кг	NH2=0,00039170 мол/кг	NH3=0,00495418 мол/кг
NH2OH=0,00000000 мол/кг	NH4+=0,00000000 мол/кг	NO=0,00001701 мол/кг	NO2=0,00000000 мол/кг
O-=0,00000000 мол/кг	O=0,00000297 мол/кг	O2=0,00000000 мол/кг	OH=0,00025591 мол/кг
OH-=0,00000000 мол/кг	e-=0,00001074 мол/кг	Al2O3(c)=268,87475141гр.	AlN(c)=115,34655500 гр.

В Таблица 1.3 представлено сравнение полученных термодинамических характеристик для химической системы с брутто-формула  $C_{23,062}H_{30,357}O_{33,913}N_{9,638}Pb_{0,040}Ca_{0,169}$  [83] с теми, полученными программой АСТРА, разработанной Б. Г. Трусовым [76].

Таблица 1.3

Параметры	Расчет	АСТРА	Параметры	Расчет	АСТРА
$T$ , К	2186,42	2186,26	$M$ , моль/кг	43,2676	43,2676
$p$ , МПа	6	6	$MM$ , г/моль	23,1994	23,1183
$v$ , м <sup>3</sup> /кг	0,1306	0,130556	$C_p$ , Дж/(кг.К)	1,8285	1,82716
$R$ , Дж/(кг.К)	361,992	361,609	$k$	1,2451	1,24523
$U$ , кДж/кг	-3158,94	-3158,69	$a$ , м/с	988,774	988,75
$H$ , кДж/кг	-2375,35	-2375,35	$z$ %	0,91469	0,91491
$S$ , Дж/(кг.К)	9998,46	10000,04			
Химический состав					
CO	19,63978	19,63410	CaO(c)	0,16333	0,16315
H2	7,91010	7,90702	Pb	0,0389	0,03887
H2O	7,25335	7,25150	H	0,01236	0,01243
N2	4,81815	4,81705	OH	0,00154	0,00155
CO2	3,42182	3,42177	NH3	0,00105	0,00104

### 1.5. Влияние давления сгорания и коэффициента избытка воздуха на состав продуктов сгорания углеводородных топлив

Углеводородные соединения в качестве топлива широко применяются в современных высокоэнергетических установках [84, 85, 86, 79, 87, 88]. Рассмотрение совокупности физико-химических, тепло-массообменных и термогазодинамических процессов при горении топлива с образование конденсированных частиц приводит к значительным вычислительным трудностям [89, 32, 90]. В связи с этим на практике часто используются термодинамические методы моделирования. Они предполагают, что рабочее тело в процессе горение образует замкнутую, изолированную систему, в которой установилось локальное термодинамическое равновесие. В настоящее время для отыскания термодинамического равновесия используются численные методы и

вычислительные алгоритмы, основанные на поиске экстремума термодинамических потенциалов.

Важным этапом при проведении равновесных расчетов является задание термодинамических свойств индивидуальных веществ. В состав продуктов сгорания углеводородного топлива в воздухе может входить около 150 возможных соединений химических элементов  $C, H, O, N, Ar$  [68]. В конденсированной фазе могут находиться сажа  $C(c)$  и перекись водорода  $H_2O_2(c)$ . В работе [68] информация о необходимых термодинамических функциях представлена в универсальном виде. Приводятся коэффициенты полиномов аппроксимирующих табличные данные для приведенного потенциала Гиббса, дифференцируя который могут быть вычислены зависимости от температуры энтальпии, теплоемкости, температурной части выражения для энтропии [91].

С помощью разработанного алгоритма были проведены расчеты параметров продуктов сгорания керосина (брутто-формула  $CH_{1,956}$ ; энтальпия – -1947,9 кДж/кг) в воздухе (брутто-формула  $N_{53,91}O_{14,48}Ar_{0,3204}C_{0,0145}$ ; энтальпия – 1,0460 кДж/кг [6]) [92]. Заданными считались энтальпия и давление.

Таблица 1.4

p (кН)	5000	кр*	500	100	50	25	10	5	2,5
T (K)	1841	1617	1113	848,8	792,6	735,8	658	597	536,1
	1842	1622	1113	850	793	736	657	596	535
C(c) (массовая доля)	0	0	0	0,002	0,01	0,016	0,02	0,03	0,031
	0	0	0	0,003	0,01	0,017	0,02	0,03	0,032
Состав газовой фазы (мольная доля в %)									
H2	8,06	8,57	10,85	11,34	16,09	9,66	7,47	5,28	3,07
	8,052	8,553	10,836	11,28	10,452	9,299	7,06	4,93	2,831
H2O	10,26	9,74	7,44	5,63	6,5	7,62	9,6	11,6	13,73
	10,224	9,724	7,42	5,659	6,431	7,436	9,31	11,1	12,988
N2	62,18	62,18	62,2	63,54	64,69	65,78	67,1	68,1	68,9
	62,263	62,263	62,278	63,275	63,324	63,438	63,7	64	64,137
CO	14,25	13,74	11,41	7,08	4,44	2,36	0,7	0,19	0,04
	14,209	13,709	11,382	6,976	4,285	2,228	0,64	0,17	0
CO2	4,51	5,02	7,34	10,77	11,96	12,74	12,9	12,4	11,69
	4,507	5,007	7,327	10,679	11,652	12,208	12,1	11,5	10,717
CH4	0	0	0,01	0,87	0,93	1,05	1,32	1,57	1,75
	0	0	0	0,812	0,852	0,943	1,17	1,38	1,505

Анализ результатов расчетов и данных справочника [6] подтверждает достоверность алгоритма. В Таблица 1.4 приведено сравнение параметров потока по сечениям изоэнтропического тракта движения, когда сгорает керосин в воздухе при избытке керосина  $\alpha = 0,6$  и давлении в камере сгорания  $p_k = 5 \text{ МПа}$ . Математическая модель для расчета процесса расширения в сопле Лавалья с использованием метода экстремума термодинамических функций описана в [80]. Параметры в выделенных строках табл. 1 получены вышеописанным алгоритмом, в невыделенных – данные из [6].

Различие концентраций веществ в продуктах сгорания, наблюдаемое при закритическом расширении может объясняться наличием в используемой математической модели существенно большего количества химических соединений чем в справочнике. В данных сечениях в состав продуктов сгорания входят еще другие вещества газовой фазы с заметной суммарной массовой долей (1,5-8%).

Было проведено исследование влияние давления ( $p = 1 \div 100$  атм.) на состав продуктов сгорания в адиабатическом реакторе при избытке горючего. Из полученных результатов в частности следует, что:

- конденсированная фаза (сажа) входит в состав продуктов сгорания при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha < 0.36$ ;

- при  $0.3 < \alpha < 0.36$  концентрация сажи с ростом давления монотонно возрастает (рис. 1.2), а при  $0.1 < \alpha < 0.25$  монотонно убывает (рис. 1.3). Это связано с ростом температуры продуктов сгорания с увеличением  $\alpha$  при фиксированном давлении (рис. 1.5).

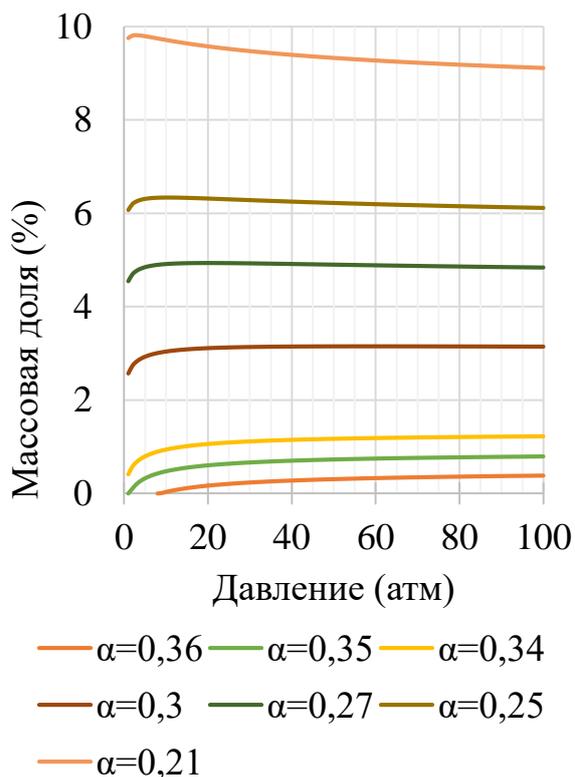


Рис. 1.2 – Содержание сажи в продуктах сгорания при  $\alpha > 0,2$

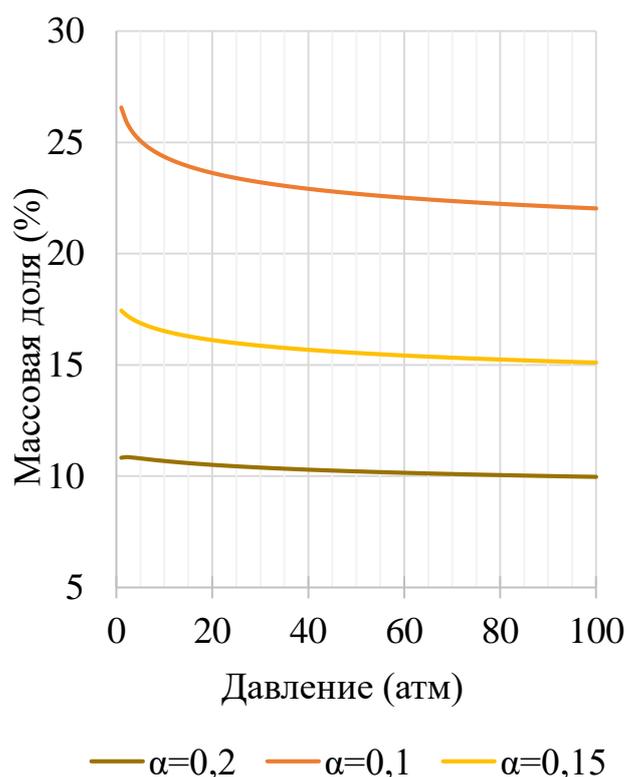


Рис. 1.3 – Содержание сажи в продуктах сгорания при  $\alpha \leq 0,2$

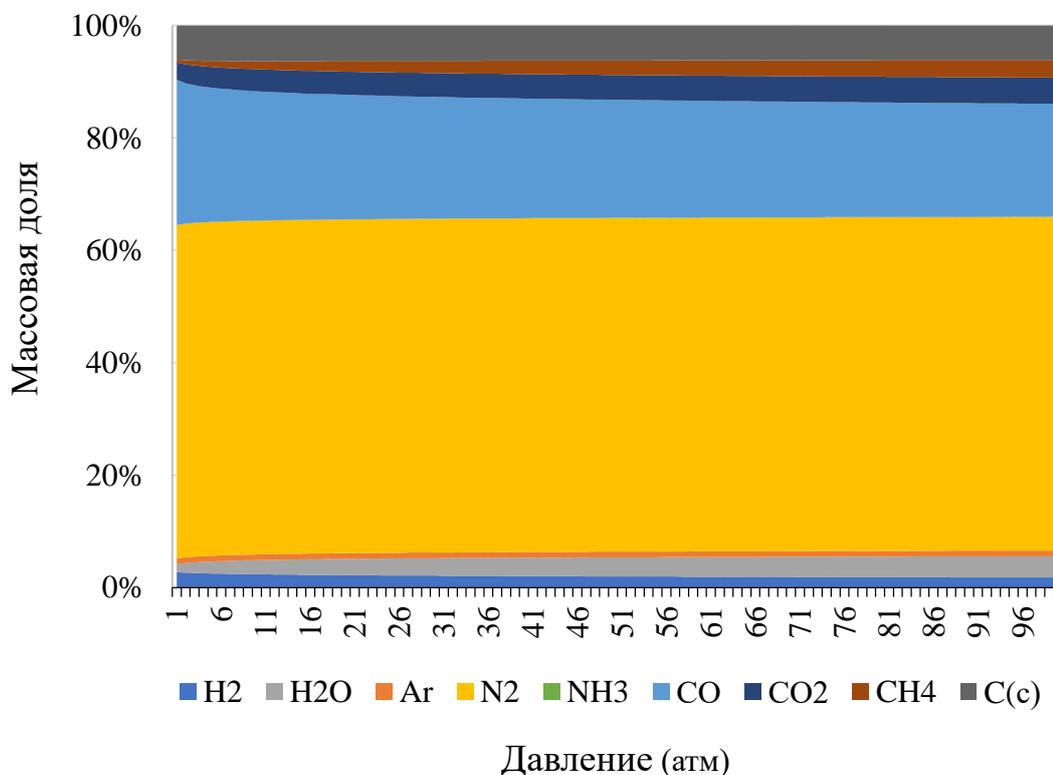


Рис. 1.4 – Зависимость состава продуктов сгорания от давления при  $\alpha=0,25$

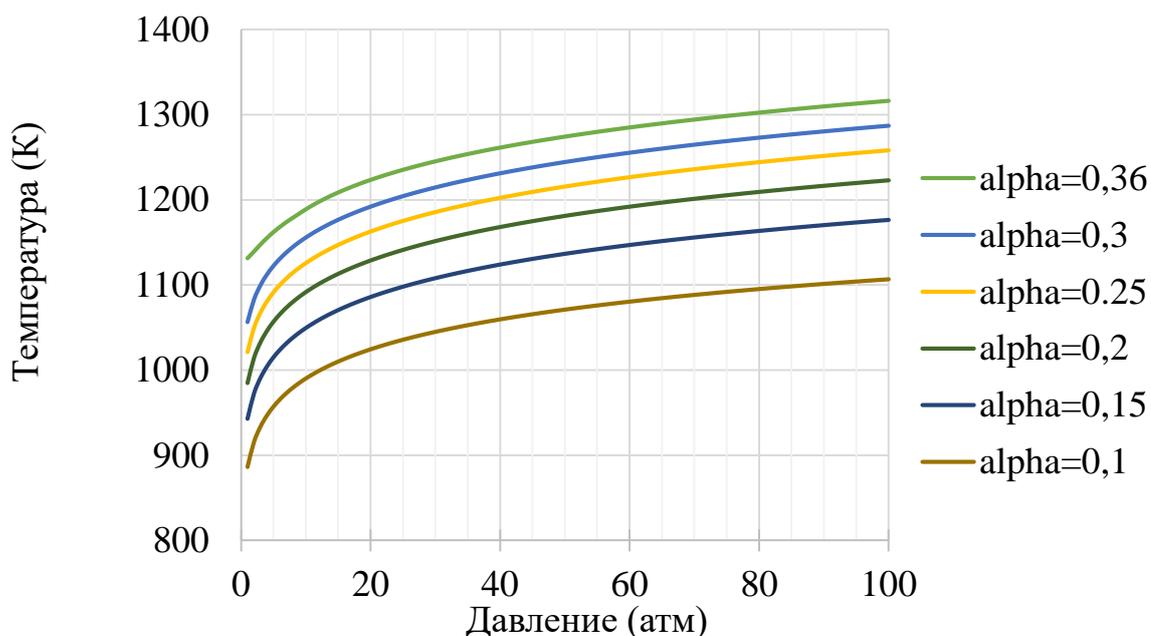


Рис. 1.5 – Изменение температуры сгорания в зависимости от давления

### Выводы

В данной главе приведено описание используемой в работе физико-математической модели с термодинамическим подходом для совершенного газа на основе принципа экстремума химических потенциалов. Модель включает в себя законы сохранения массы, энергии, условие электронейтральности. Представлены вычислительные алгоритмы, позволяющих решать различные задачи, возникающие при изучении многофазных высокотемпературных реагирующих течений. Реализованные в главе вычислительные алгоритмы прошли процедуры самотестирования, которая заключается в последовательном использовании решателей равновесных задач при заданных разных парах термодинамических величин и сравнении получаемых параметров с известными программами и данными из справочников. Данная физико-математическая модель многофазных реагирующих течений в полном виде используется в главах 2 – 4. Проведено исследование влияния давления на состав продуктов сгорания керосина в воздухе при избытке горючего. Расчетным путем получено, что зависимость концентрации сажи от давления качественно меняется при изменении коэффициента избытка воздуха.

## **Глава 2. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с учетом свойств реального газа**

### **2.1. Модель реального газа и уравнения состояния реального газа**

Модель совершенного газа применима в ограниченном диапазоне температур и давлений. В ряде случаев ее нельзя использовать для описания свойств термодинамических систем, например, при описании водяного пара в двухфазной области при давлениях выше атмосферного [93]. В основе модели совершенного газа лежат допущения о пренебрежимо малом размере частиц и отсутствии сил притяжения и отталкивания между ними на конечном расстоянии. Таким образом, энергия идеального газа — это кинетическая энергия хаотически движущихся атомов и молекул. В действительности, энергия частиц состоит из двух частей, кинетической и потенциальной. Кинетическая энергия, в свою очередь, складывается из энергии трансляционного движения, энергии вращения и колебательной энергии. Однако частицы располагают еще одним видом энергии, который обусловлен существованием сил межмолекулярного взаимодействия. Величина этих сил зависит от нескольких факторов и, в первую очередь, от расстояния между молекулами.

Характер сил межмолекулярного взаимодействия обуславливает сложный вид термодинамической поверхности и трудности описания этой поверхности единым уравнением состояния.

В настоящее время известно довольно много уравнений состояния реального газа (по некоторым оценкам, более 2000), которые можно условно разделить на три группы:

1. Чисто эмпирические уравнения, которые получены путем обработки результатов измерений без привлечения модельных представлений о структуре вещества. Соотношения такого рода можно использовать только для исследованных веществ и только в исследованной области. Прогностические способности (возможность экстраполяции в неизученную область) практически отсутствуют;

2. Уравнения, полученные с использованием принципа соответственных состояний, полуэмпирические уравнения состояния. При их выводе используется то обстоятельство, что изотермы многих газов на  $p$ - $v$  диаграмме ведут себя схожим образом. Переход от качественного совпадения к количественным соотношениям осуществляется за счет использования безразмерных параметров;

3. Третья группа уравнений состояния, теоретические, получены с использованием модельных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, например, вириальное уравнение состояния.

В настоящее время известен ряд численных методик и компьютерных программ для термодинамических расчетов, отличающихся использованием различных видов уравнений состояния (или их модификаций), особенностями математических моделей, принципов построения баз исходных данных, алгоритмов и приемов программирования, необходимых для решения конкретных задач. При этом выбор уравнения состояния имеет определяющее значение для точного расчета параметров течений, равновесного состава и свойств продуктов химически реагирующих систем [94]. Перечислим некоторые виды этих уравнений состояний.

Уравнение Ван-дер-Ваальса [95]:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (2.1)$$

где  $a/v^2$  - учитывает притяжение молекул при низких давлениях;  $b$  – собственный объем молекул. Уравнение Ван-дер-Ваальса не используется для практических целей, интересно в основном при качественном рассмотрении поведения газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса является лишь грубым приближением, так как экспериментально обнаружено, что молярный объем  $v$  в жидкой фазе значительно меньше, чем значение  $b$ , полученное из результатов по определению зависимости  $p$  от  $v$  и  $T$  в газе.

Уравнение Бертло:

$$\left(p + \frac{a}{v^2 T}\right)(v - b) = RT, \quad (2.2)$$

Учитывает снижение внутреннего давления при повышении температуры.

Уравнение Абеля:

$$p(v - b) = RT, \quad (2.3)$$

где  $b$  – переменный коволюм, являющийся функцией от  $p$  или  $v$  (в частном случае, при  $b = b_0 = const$  - молекулы считаются жесткими, недеформируемыми).

Уравнение Беккера-Недоступа [96]:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{\rho B(T_0)}{1 - \rho / \rho_0}, \quad (2.4)$$

где  $T_0 = T / (\rho - \rho_0)$ ,  $\rho_0$  - условная плотность газа при нуле Кельвина,  $B(T_0)$  - второй вириальный коэффициент.

Уравнения состояния (2.2)-(2.4) являются коволюмными (учитывающими собственный объем молекул). Они отражают реальное состояние газов и многих жидкостей при давлениях в диапазоне  $p = 10...10^3 \text{ МПа}$ , и могут быть использованы для расчета параметров детонации газообразных взрывчатых веществ (ВВ) и низкоплотных конденсированных ВВ (при начальной плотности  $\rho_0 \leq 500 \text{ кг} / \text{м}^3$ ).

Уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина:

$$\frac{pv}{RT} = \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}\right) \frac{1}{v} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{v^2} + \frac{a\alpha}{RT} \frac{1}{v^5} + \frac{c}{RT^3 v^2} \left(1 + \frac{\beta}{v^2}\right) e^{-\beta/v^2} \quad (2.5)$$

где  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \beta$  - параметры уравнения состояния. Соотношение (2.5) позволяет с высокой точностью описать экспериментальные данные о сжимаемости веществ в широком диапазоне температур и давлений. Главным его недостатком является большое число используемых коэффициентов.

Особого внимания заслуживают вириальное уравнение состояния с ограниченным числом коэффициентов и уравнение, описанное в работах [97]. Эти уравнения являются достаточно универсальными, теоретически обоснованными, обеспечены необходимой информацией об индивидуальных веществах (параметры

модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия), хорошо описывают экспериментальные данные. Рассмотрим их более подробно.

В 1901 Х. Камерлинг-Оннес предложил вириальное уравнение состояния в форме полиномиального разложения по степеням  $v$  и  $T$ :

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8} \quad (2.6)$$

где  $A = RT$ ;  $B = b_1T + b_2 + \frac{b_3}{T} + \frac{b_4}{T^2} + \dots$ ;  $C = c_1T + c_2 + \frac{c_3}{T} + \frac{c_4}{T^2} + \dots$

Современное вириальное уравнение состояния в виде степенного ряда по плотности представляет собой достаточно простую форму уравнения:

$$\frac{pv}{R_0T\gamma} = 1 + \frac{B\gamma}{v} + \frac{C\gamma^2}{v^2} + \frac{D\gamma^3}{v^3} + \dots \quad \text{или} \quad pv = zR_0T\gamma \quad (2.7)$$

Коэффициенты  $B(T)$ ,  $C(T)$ ,  $D(T)$ , и т.д., зависящие от температуры, называются вторым, третьим, четвертым и т.д. вириальным коэффициентом, они имеют четкий физический смысл. Первый вириальный коэффициент равен единице и соответствует поведению идеального газа, второй описывает взаимодействие между двумя молекулами, третий — тремя, и т.д.

При относительно невысоких давлениях и температурах вероятность одновременного взаимодействия для более чем трех молекул мала, поэтому свойства газа достаточно точно описываются с помощью двух вириальных коэффициентов. При этом второй вириальный коэффициент  $B(T)$  может быть вычислен согласно [98] с использованием потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса:

$$B(T) = -\frac{2\pi N_A}{3k_B T} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} \exp\left\{-\frac{U(r)}{RT}\right\} dr, \quad (2.8)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $r$  — расстояние между молекулами;  $U(r)$  — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия.

На Рис. 2.1 были представлены типы некоторых потенциалов [27]:

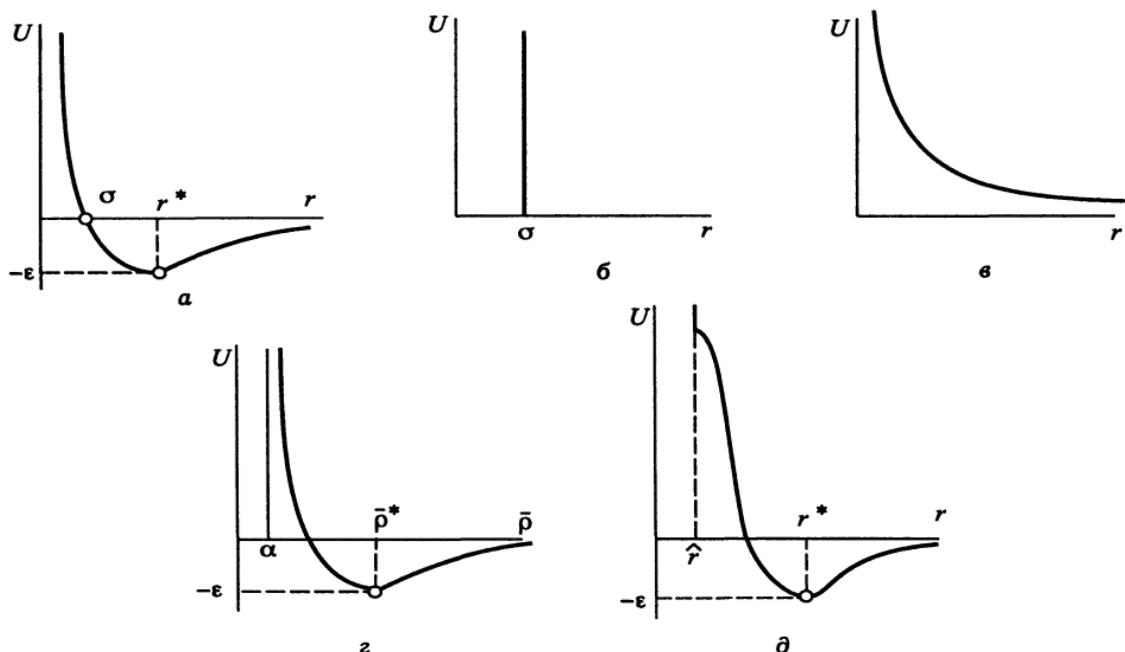


Рис. 2.1 – Типы модельных потенциалов парного межмолекулярного взаимодействия

а – потенциал Леннарда-Джонса (потенциал 6-12), б – потенциал жестких сфер, в – потенциал мягких сфер, г – потенциал Кихары (со сферическим жестким ядром и внешней оболочкой по типу Леннарда-Джонса, д – полуэкспоненциальный потенциал типа  $e^{-6}$ .

Модельный потенциал Леннарда-Джонса (рис.2.1а) записывается в виде:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

где  $r$  – расстояние между молекулами;  $\sigma$  – расстояние между частицами, при котором энергия их взаимодействия равна 0;  $\varepsilon$  – минимальное значение энергии взаимодействия.

На рис. 2.1,а показан примерный вид зависимости потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Левая, более крутая ветвь описывается слагаемым  $(\sigma/r)^{12}$ , характеризующим отталкивание частиц при сближении. Второе слагаемое характеризует их притяжение при удалении друг от друга. Видно, что частицы при сближении отталкиваются гораздо сильнее, чем притягиваются при удалении. Данный потенциал является двухпараметрическим и хорошо описывает взаимодействие

молекул в области высоких температур при высоком давлении [99]. Информация о параметрах  $\sigma$  и  $\varepsilon/k$  ( $k$  – константа Больцмана) может быть найдена в различных справочниках [6, 68].

Необходимо обратить внимание на то, что вириальное уравнение (2.7) было написано для чистого газа. Стоит важный вопрос о переходе от уравнения состояния чистого газа к уравнению состояния газовой смеси, поскольку выбранный способ перехода оказывает большое влияние на время вычисления и точность получаемых результатов. Наиболее удачные способы для оценки поведения смеси газов основаны на использовании закона соответственных состояний [98]. В настоящей работе используется однофлюидное приближение [82], при котором параметры для эквивалентного вещества могут быть вычислены по формуле Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_{см}^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3; \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_{см} \sigma_{см}^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \varepsilon_{ij}; \quad (2.11)$$

где  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$ ;  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$ ;  $x_i = \gamma_i / \gamma$  - молярная доля  $i$ -ого компонента.

Для газа при умеренно высоких давлениях рекомендуется уравнение [98]:

$$\frac{pv}{R_0 T \gamma} = 1 + \frac{B\gamma}{v} + \frac{0,625b_0^2\gamma^2}{v^2} + \frac{0,2869b_0^3\gamma^3}{v^3} + \frac{0,1928b_0^4\gamma^4}{v^4} \quad (2.12)$$

где  $B$  — второй вириальный коэффициент;  $b_0$  — обычная постоянная Ван-дер-Ваальса. Третий и четвертый вириальные коэффициенты справедливы для модели твердых сфер. Пятый вириальный коэффициент выбран таким, чтобы согласовать величину сжимаемости с уравнением Эйринга в диапазоне плотностей, соответствующих жидкому состоянию.

В настоящей работе для реализации алгоритма по построению равновесной адиабаты и расчета характеристик продуктов детонации горючей смеси применен упрощенный вариант уравнения (2.12):

$$\frac{pv}{R_0 T \gamma} = 1 + \frac{B\gamma}{v} + \frac{0,625b_0^2\gamma^2}{v^2}; \quad (2.13)$$

$$B = \sum_i \sum_j B_{ij} x_i x_j = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{0ij} B_{ij}^*(T^*); \quad B_{ij} = b_{ij} B_{ij}^*(T^*); \quad b_{ij} = 2\pi N_A \sigma_{ij}^3; \quad (2.14)$$

$$C = 0,625(2\pi N_A \sigma_{cm}^3)^2 = 0,360 \cdot 10^{-12} (\sigma_{cm}^3)^2, \quad [\sigma_{cm}] = \text{Å}; \quad (2.15)$$

где  $N_A$  - число Авогадро;  $B^*(T^*)$  - справочное значение второго коэффициента при нулевом давлении для потенциала Леннарда – Джонса в зависимости от безразмерной температуры  $T^* = kT/\varepsilon$  [100]. Значение  $B^*(T^*)$  и графики безразмерных производных первого  $B_1^* = T^*(dB^*/dT^*)$  и второго  $B_2^* = T^{*2}(d^2B^*/dT^{*2})$  порядка приведены на Рис. 2.2

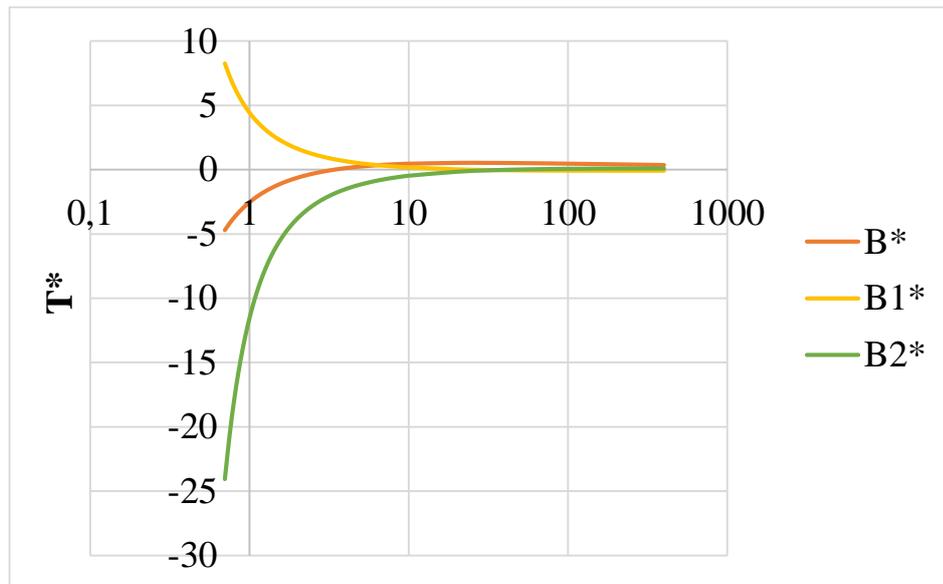


Рис. 2.2 – Второй вириальный коэффициент при нулевом давлении для потенциала (6-12) Леннарда – Джонса

Значение каждой термодинамической характеристики можно представить в виде суммы двух слагаемых [101]:

$$\Phi = \Phi^{ид} + \Delta\Phi \quad (2.16)$$

Здесь  $\Phi^{ид}$  - слагаемое, отвечающее идеальной модели (модели совершенного газа);  $\Delta\Phi$  - слагаемое, которое учитывает реальные свойства термодинамической

системы. Наличие второго слагаемого обусловлено существованием сил межмолекулярного взаимодействия.

Для смеси газа с уравнением состояния, записанным относительно  $T$ ,  $v$ ,  $\vec{\gamma}$ , формулы для вычисления внутренней энергии, энтальпии, энтропии и химического потенциала имеют следующий вид [101]:

$$U = U^{u0} + \Delta U(v, T, \vec{\gamma}) = \sum \gamma_i U_i^0 + \int_v^\infty \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv; \quad (2.17)$$

$$H = H^{u0} + \Delta H(v, T, \vec{\gamma}) = \sum \gamma_i H_i + pv - RT\gamma + \int_v^\infty \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv; \quad (2.18)$$

$$S = S^{u0} + \Delta S(v, T, \vec{\gamma}) = \sum_i \gamma_i \left( S_i^0 - R \ln \frac{R_0 T \gamma_i}{p_0 v} \right) + \int_v^\infty \left( \frac{R \sum \gamma_i}{v} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv; \quad (2.19)$$

$$\mu_i = \mu_i^{u0} + \Delta \mu_i(v, T, \vec{\gamma}) = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln \frac{RT \gamma_i}{p_0 v} + \int_v^\infty \left( \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{i \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv \quad (2.20)$$

Если для смеси газов уравнение состояния представлено в виде явной зависимости объема от  $T$ ,  $p$ ,  $\vec{\gamma}$ , то термодинамические параметры смеси могут быть вычислены при помощи следующих соотношений:

$$U = U^{u0} + \Delta U(p, T, \vec{\gamma}) = \sum \gamma_i H_i^0 - pv + \int_0^p \left( v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \vec{\gamma}} \right) dp; \quad (2.21)$$

$$H = H^{u0} + \Delta H(p, T, \vec{\gamma}) = \sum \gamma_i H_i + \int_0^p \left( v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \vec{\gamma}} \right) dp; \quad (2.22)$$

$$S = S^{u0} + \Delta S(p, T, \vec{\gamma}) = \sum_i \gamma_i \left( S_i^0 - R \ln \frac{R_0 T \gamma_i}{p_0 v} \right) + \int_0^p \left( \frac{R \gamma}{p} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, \vec{\gamma}} \right) dp; \quad (2.23)$$

$$\mu_i = \mu_i^{u0} + \Delta \mu_i(p, T, \vec{\gamma}) = H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln \frac{RT \gamma_i}{p_0 v} + \int_0^p \left( \left( \frac{\partial v}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{i \neq i}} - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (2.24)$$

## 2.2. Математическая модель и алгоритм расчета равновесного состава термодинамических систем реального газа

В гл. 1 описан алгоритм расчета равновесного состава термодинамических систем для совершенного газа. В данной главе рассматривается алгоритм, предназначенный для расчета характеристик продуктов сгорания в состоянии термодинамического равновесия с учетом реальных свойств газовой фазы при заданных значениях двух термодинамических параметров.

В разделе 1.2 в общем виде была получена система уравнений и неравенств, позволяющая вычислить равновесный состав и параметры равновесного состояния высокотемпературной многокомпонентной термодинамической системы. Запишем эту систему, используя соотношения (2.17)-(2.19) с учетом того, что газовая фаза, по предположению, всегда присутствует в системе.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \ln \gamma_i = \ln \left( \frac{p_0 v}{RT} \right) + \frac{TS_i^0 - H_i^0}{RT} + \frac{\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \lambda_j}{R} + \frac{\lambda_e A_e^i}{R} + \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left( \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv, i = 1 \dots N \\
 \left( \frac{H_l(T) - TS_l}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \\
 S_{cm} - \sum_i \gamma_i \left( S_i^0 - R \ln \frac{R_0 T \gamma_i}{p_0 v} \right) - \int_v^\infty \left( \frac{R \sum \gamma_i}{v} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\
 U_{cm} - \sum n_i U_i^0 - \int_v^\infty \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\
 H_{cm} - \sum \gamma_i H_i - \int_v^\infty \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\
 \sum_{i=1}^{N_e} A_K^i \gamma_i = \gamma_K^o, K = 1, \dots, N_e, \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N \\
 \frac{pv}{RT\gamma} = z(v, T, \vec{\gamma}) \\
 \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \\
 \Pi_1 = C_1 \\
 \Pi_2 = C_2
 \end{array} \right. \quad (2.25)$$

Применив уравнение состояния (2.13), получим формулы для поправок для термодинамических функций:

$$\Delta U = \int_v^{\infty} \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} \right) dv = - \frac{RT^2 \gamma^2}{v} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} ; \quad (2.26)$$

$$\Delta S = \int_v^{\infty} \left[ \frac{R\gamma T}{v} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} \right] dv = - \left[ \frac{R\gamma^2 (B + T (\partial B / \partial T)_{v, \bar{\gamma}})}{v} + \frac{RC\gamma^3}{2v^2} \right]; \quad (2.27)$$

$$\Delta H = \Delta U + pv - R_0 T \gamma; \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_i}{RT} &= \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left( \frac{RT}{v} - \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} \right) dv \\ &= - \left( \left( 2B\gamma + \gamma^2 \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} \right) \frac{1}{v} + \left( 3C\gamma^2 + \gamma^3 \left( \frac{\partial C}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} \right) \frac{1}{2v^2} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{0ij} \frac{dB_{ij}^*}{dT}; \quad (2.30)$$

$$\left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} = \frac{2\gamma_i \gamma - 2\gamma_i^2}{\gamma^3} b_{0i} B_i^*(T_i^*) + \sum_{j \neq i} \frac{2(\gamma - 2\gamma_i)}{\gamma^3} \gamma_j b_{0ij} B_{ij}^*(T_{ij}^*); \quad (2.31)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} = 0,72 \cdot 10^{-12} \sigma_{cm}^3 \left( \frac{2\gamma_i \gamma - 2\gamma_i^2}{\gamma^3} \sigma_i^3 + \sum_{j \neq i} 2 \frac{\gamma - 2\gamma_i}{\gamma^3} \gamma_j \sigma_{ij}^3 \right). \quad (2.32)$$

Численное моделирование проводится следующим образом. Используя описанный разделе 1.3 алгоритм, найдем решение системы уравнений, отвечающее приближению смеси совершенных газов, где значения всех поправок равны нулю и  $z=1$ . Далее на основании полученного решения при помощи выбранного уравнения состояния реального газа вычисляются значения поправок  $\Delta \mu_i, \Delta S, \Delta U, \Delta H$  и  $z$ . Подставляем эти значения в линеаризованные уравнения и находим уточненное решение. Результат вновь используется для вычисления.

Надо обратить внимание на тот случай, когда значение объема не задается с помощью последнего уравнения в системе (2.25). Из-за нелинейности (2.13) уравнения состояния кубическое уравнение для переменного  $v$  может иметь

несколько действительных корней, в этом случае выбирается из них тот, который отвечает наибольшему объему газовой фазы.

Большое внимание необходимо уделить расчету равновесной скорости звука  $a$  и равновесных теплоемкостей  $C_p$ ,  $C_v$ . Используя термодинамические соотношения, нетрудно получить выражения:

$$a^2 = \left( \frac{dp}{d\rho} \right)_s = v^2 \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} = v^2 \cdot \frac{C_p}{C_v} \cdot \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}; \quad (2.33)$$

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{i=1}^N (\gamma_i H_i^0 + pv - RT\gamma + \Delta U) + \sum_{i=N+1}^{N+L} \gamma_i H_i^0 \right); \quad (2.34)$$

$$= \sum_{i=1}^{N+L} \left( C_{pi} \gamma_i + \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p H_i^0 \right) + \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - R\gamma - RT \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_p$$

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{i=1}^N (\gamma_i U_i^0 + \Delta U) + \sum_{l=N+1}^{N+L} \gamma_l U_l^0 \right) = \sum_{i=1}^{N+L} \left( \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v U_i^0 + C_{pi} \gamma_i \right) + \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v. \quad (2.35)$$

При этом

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial v} \right)_{T, \gamma} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial \gamma_i} \right)_{v, T, \gamma_{m \neq i}} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p; \quad (2.36)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial v} \right)_{T, \gamma} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_v + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial \gamma_i} \right)_{v, T, \gamma_{m \neq i}} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v. \quad (2.37)$$

Система уравнений для определения производных параметров при  $p=const$  получится путем дифференцирования уравнений из системы (2.25).

$$1) \frac{1}{\gamma_i} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T} + \frac{H_i^0}{RT^2} + \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{N_e} A_i^k \lambda_k + \frac{1}{R} A_i^e \lambda_e + \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_p, \quad i=1, \dots, N$$

$$\text{где } \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial v} \right)_{T, \gamma} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial \gamma_i} \right)_{v, T, \gamma_{m \neq i}} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p;$$

$$2) \frac{H_l}{T^2} + \sum_{k=1}^{N_e} A_k^l \lambda_k = 0, l = N+1 \dots N+L$$

$$3) \sum_{i=1}^N A_i^k \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p = 0, k = 1 \dots N_e;$$

$$4) p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = Rz \sum_{i=1}^N \gamma_i + RTz \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p + RT \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \sum_{i=1}^N \gamma_i;$$

$$\text{где} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \left( \frac{\partial z}{\partial v} \right)_{T, \bar{\gamma}} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \Delta z}{\partial \gamma_i} \right)_{v, T, \gamma_{m \neq i}} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p.$$

Система уравнений для определения производных параметров при  $v = const$ :

$$1) \frac{1}{\gamma_i} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = \frac{H_i^0}{RT^2} - \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{N_e} A_i^k \lambda_k + \frac{1}{R} A_i^e \lambda_e + \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_v, \quad i = 1, \dots, N$$

$$\text{где} \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial \gamma_i} \right)_{v, T, \gamma_{m \neq i}} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v;$$

$$2) \frac{H_l}{T^2} + \sum_{K=1}^{N_e} A_K^l \lambda_K = 0, \quad l = N+1 \dots N+L;$$

$$3) \sum_{i=1}^N A_i^k \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v = 0, \quad k = 1 \dots N_e;$$

$$3) v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = Rz \sum_{i=1}^N \gamma_i + RTz \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v + RT \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_v \sum_{i=1}^N \gamma_i$$

$$\text{где,} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \Delta z}{\partial \gamma_i} \right)_{v, T, \gamma_{m \neq i}} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_v.$$

Применив уравнение состояния (2.13), получим формулы для частных производных термодинамических функций, входящих в формулы (2.33)-(2.35) и две выше приведенные системы :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_{T, \bar{\gamma}} = \frac{R_0 T^2 \gamma^2}{v^2} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} \quad (2.38)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_{\gamma, v} = -\frac{R_0 \gamma^2}{v} \left( 2T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\gamma, v} + T^2 \left( \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right)_{\gamma, v} \right) \quad (2.39)$$

$$\left( \frac{\partial^2 B}{\partial^2 T} \right)_{\gamma, v} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{0ij} \frac{d^2 B_{ij}^*}{d^2 T} \quad (2.40)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{j \neq i}} = -\frac{R_0 T^2}{v} \left( 2\gamma \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v, \bar{\gamma}} + \gamma^2 \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left( \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v, \gamma} \right)_{T, v, \gamma_{j \neq i}} \right) \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left( \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v,\gamma} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} = \frac{2\gamma_i \gamma - 2\gamma_i^2}{\gamma^3} b_{0i} \frac{dB_i^*}{dT} + \sum_{j \neq i} \frac{2(\gamma - 2\gamma_i)}{\gamma^3} \gamma_j b_{0ij} \frac{dB_{ij}^*}{dT} \quad (2.42)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial v} \right)_{T,n} = \left( \left( 2B\gamma + \gamma^2 \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} \right) \frac{1}{v^2} + \left( 3C\gamma^2 + \gamma^3 \left( \frac{\partial C}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} \right) \frac{1}{v^3} \right) \quad (2.43)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{v,\bar{\gamma}} = - \left( 2\gamma \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v,\bar{\gamma}} + \gamma^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} \right)_{v,\bar{\gamma}} \right) \frac{1}{v} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} \right)_{v,n} &= \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \left( \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v,\gamma} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} \\ &= \frac{2\gamma_i \gamma - 2\gamma_i^2}{\gamma^3} b_{0i} \frac{dB_i^*}{dT} + \sum_{j \neq i} \frac{2(\gamma - 2\gamma_i)}{\gamma^3} \gamma_j b_{0ij} \frac{dB_{ij}^*}{dT} \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial \gamma_j} \right)_{T,v,\gamma,\gamma_{l \neq j}} = - \frac{1}{v} \left( 2\gamma \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_j} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq j}} + \gamma^2 \left( \frac{\partial}{\partial \gamma_j} \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{k \neq i}} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq j}} \right) \quad (2.46)$$

$$- \frac{1}{2v^2} \left( 3\gamma^2 \left( \frac{\partial C}{\partial \gamma_j} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq j}} + \gamma^3 \left( \frac{\partial}{\partial \gamma_j} \left( \frac{\partial C}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{k \neq i}} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq j}} \right)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial \gamma_j} \left( \frac{\partial B}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{k \neq i}} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq j}} = \frac{6\gamma_i^2 - 4\gamma_i \gamma}{\gamma^4} b_{0i} B_i^* + 2 \frac{\gamma^2 + 2\gamma\gamma_i - 6\gamma_i \gamma_j}{\gamma^4} b_{0ij} B_{ij}^* \quad (2.47)$$

$$+ \sum_{k \neq i,j} 2 \frac{6\gamma_i \gamma_k - 2\gamma\gamma_k}{\gamma^4} b_{ik}^0 B_{ik}^*$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial \gamma_j} \left( \frac{\partial C}{\partial \gamma_i} \right)_{T,v,\gamma_{k \neq i}} \right)_{T,v,\gamma_{l \neq j}} = 0,72 \cdot 10^{-12} \sigma_{cm}^3 \cdot \left( \frac{6\gamma_i^2 - 4\gamma_i \gamma}{\gamma^4} \sigma_i^* + 2 \frac{\gamma^2 + 2\gamma\gamma_i - 6\gamma_i \gamma_j}{\gamma^4} \sigma_{ij}^* + \sum_{h \neq i,j} 2 \frac{6\gamma_i \gamma_h - 2\gamma\gamma_h}{\gamma^4} \sigma_{ih}^* \right) \quad (2.48)$$

$$+ 0,72 \cdot 10^{-12} \left( \frac{2\gamma_i \gamma - 2\gamma_i^2}{\gamma^3} \sigma_i^3 + \sum_{j \neq i} 2 \frac{\gamma - 2\gamma_i}{\gamma^3} \gamma_j \sigma_{ij}^3 \right) \left( \frac{\partial \sigma_c^3}{\partial \gamma_j} \right)_{T,v,\gamma_{k \neq j}}$$

$$\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{v,\bar{\gamma}} = \frac{\gamma}{v} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{v,\bar{\gamma}} \quad (2.49)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_{T,\vec{\gamma}} = -\frac{B\gamma}{v^2} - \frac{2C\gamma^2}{v^3} \quad (2.50)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \gamma_i}\right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} = \frac{\gamma}{v} \left(\frac{\partial B}{\partial \gamma_i}\right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} + \frac{\gamma^2}{v^2} \left(\frac{\partial C}{\partial \gamma_i}\right)_{T,v,\gamma_{l \neq i}} \quad (2.51)$$

### 2.3. Построение и тестирование алгоритма для термодинамического моделирования многокомпонентных высокотемпературных реагирующих систем реального газа

На Рис. 2.3 приводится блок-схема алгоритма расчета равновесного состояния термодинамической системы реального газа с использованием избыточных термодинамических функций и разработанных в главе 1 решателей.

Разработанные вычислительные алгоритмы дают возможность рассчитать равновесный состав и термодинамические свойства системы с применением вириального уравнения состояния реального газа (2.13), если известно содержание ее химических элементов и заданы любые два параметра из списка:  $p, T, V, S, H, U$ .

Для проверки достоверности получаемых результатов было проведено сравнение результатов расчетов термодинамических систем, полученных различными авторами и опубликованными в литературных источниках. Ниже приведены примеры сравнения некоторых расчетов. Наиболее распространенным устройством для изучения законов образования продуктов сгорания при горении пороха в постоянном объеме является так называемая манометрическая бомба Вьеля. Эксперименты сжигания порохов в таком замкнутом объеме позволяют определить величину максимального давления, которое в наибольшей степени соответствует равновесному состоянию системы.

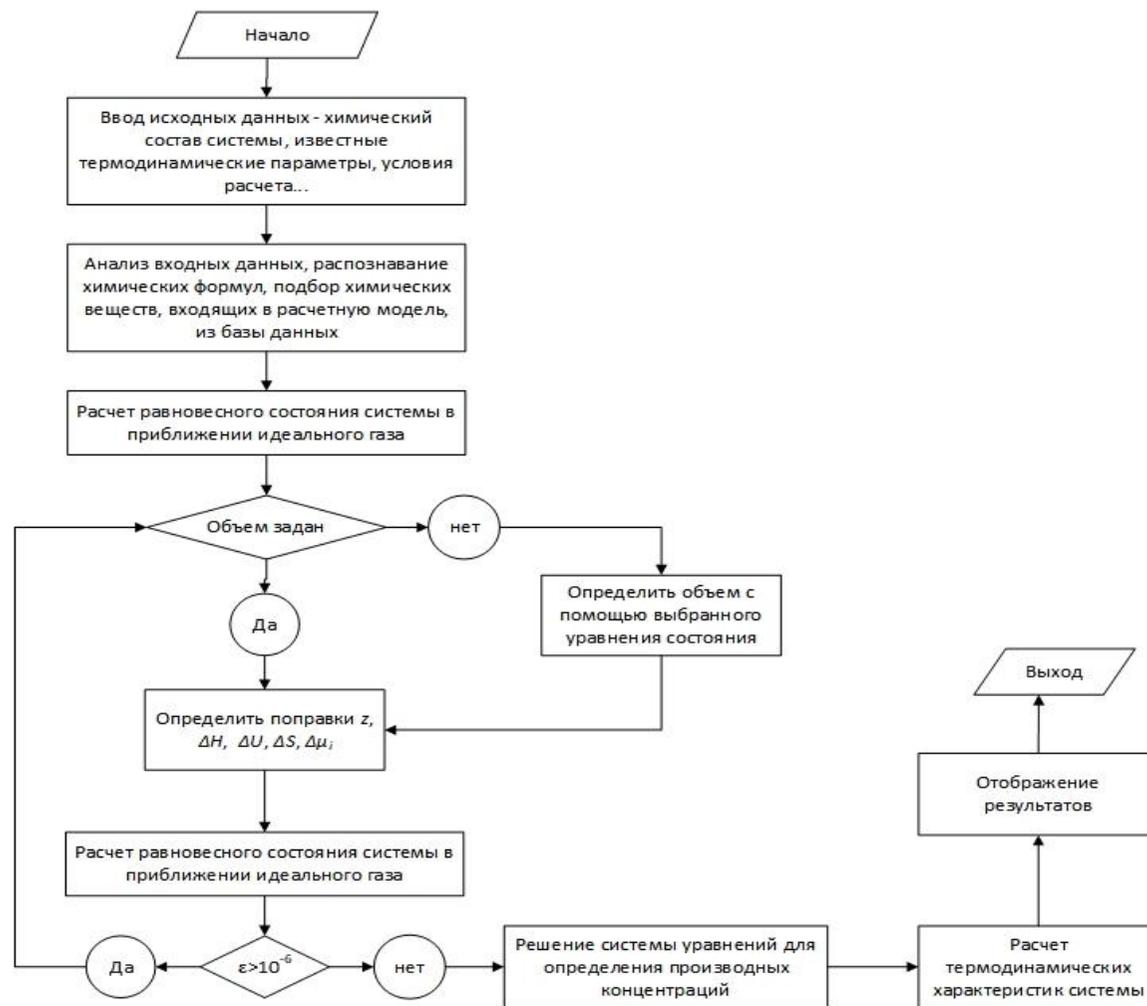


Рис. 2.3 – Блок схема для расчета равновесного состояния термодинамической системы реального газа

Таблица 2.1 – Результат моделирования равновесного состояния для химической системы реального газа

$$C_{14.828}H_{32.426}O_{28.269}N_{23.842}Na_{0.043}Al_{0.014}F_{0.085} \Delta H_f^{298} = -1583,4 \text{ кДж / кг}, v = 0,005 \text{ м}^3 / \text{кг}$$

T=2 993,1094 К	p=272,0833 МПа	v=0,0050 м3/kg	v_gas=0,0050 м3/kg
Rho=199,9943 kg/м3	z_RealGas=1,2711	U=-1 583,4000 кДж/кг	I=-222,9445 кДж/кг
S=9 319,7099 Дж/кг.К	M=43,0134 моль/кг	M_gas=43,0079 моль/кг	z=0,0006
MM=23,2516 г/моль	MMg=23,2384 г/моль		
Ср=1,9723 кДж/кг.К	Сv=1,6571 кДж/кг.К	k=1,1902	R=193,3242 Дж/кг.К
a=1 418,4501 м/с			
Химический состав:			
Al+=0,00000000 мол/кг	Al=0,00000030 мол/кг	Al2O=0,00000005 мол/кг	Al2O2=0,00000001 мол/кг
Al2O3=0,00000000 мол/кг	AlF=0,00005791 мол/кг	AlF2-=0,00000000 мол/кг	AlF2=0,00001010 мол/кг
AlF3=0,00000763 мол/кг	AlF4-=0,00000003 мол/кг	AlH=0,00000046 мол/кг	AlH2=0,00000006 мол/кг
AlH2F=0,00000005 мол/кг	AlH3=0,00000000 мол/кг	AlHF=0,00000165 мол/кг	AlHF2=0,00000101 мол/кг
AlN=0,00000000 мол/кг	AlO-=0,00000041 мол/кг	AlO2-=0,00000002 мол/кг	AlO2=0,00000002 мол/кг
Al=0,00109516 мол/кг	Al=0,00064609 мол/кг	AlOH=0,00018427 мол/кг	C=0,00000000 мол/кг
C2-=0,00000000 мол/кг	C2=0,00000000 мол/кг	C2F=0,00000000 мол/кг	C2H=0,00000002 мол/кг
C2H2=0,00001068 мол/кг	C2H3=0,00000026 мол/кг	C2H3F=0,00000000 мол/кг	C2H4=0,00000103 мол/кг
C2H4O=0,00000000 мол/кг	CH3COH=0,00000052 мол/кг	CH3COOH=0,00000014 мол/кг	C2H5=0,00000002 мол/кг
C2H5F=0,00000000 мол/кг	C2H6=0,00000002 мол/кг	C2H5OH=0,00000000 мол/кг	C2HF=0,00000000 мол/кг
CNC=0,00000000 мол/кг	CCN=0,00000000 мол/кг	C2N2=0,00000034 мол/кг	C2O=0,00000039 мол/кг
C3H=0,00000000 мол/кг	C3H4=0,00000000 мол/кг	C3H6=0,00000000 мол/кг	C3H6O=0,00000000 мол/кг
C3HN=0,00000008 мол/кг	C3O2=0,00000023 мол/кг	C4H2=0,00000000 мол/кг	CF=0,00000000 мол/кг
CF2=0,00000000 мол/кг	CH=0,00000003 мол/кг	CH2=0,00000152 мол/кг	CH2F=0,00000014 мол/кг
CH2F2=0,00000000 мол/кг	CH3=0,00013208 мол/кг	CH3F=0,00000058 мол/кг	CH2OH=0,00002322 мол/кг
CH3O=0,00000048 мол/кг	CH4=0,00129734 мол/кг	CH3OH=0,00003015 мол/кг	CHF=0,00000008 мол/кг
CHF2=0,00000000 мол/кг	CHO+=0,00000000 мол/кг	HCO=0,00286971 мол/кг	CN-=0,00000812 мол/кг
CN=0,00000496 мол/кг	CNN=0,00000055 мол/кг	CO=12,39751365 мол/кг	CO2=2,40966519 мол/кг
COOH=0,00089431 мол/кг	F-=0,00000045 мол/кг	F=0,00000454 мол/кг	F2AlO=0,00000003 мол/кг
F2AlOH=0,00012626 мол/кг	F2CO=0,00000002 мол/кг	F2H-=0,00000001 мол/кг	FAlO=0,00006408 мол/кг
FAl=0,00050038 мол/кг	FAlOH=0,00017318 мол/кг	FCN=0,00000005 мол/кг	FCO=0,00000239 мол/кг

FNO=0,00000001 мол/кг	FO=0,00000000 мол/кг	H-=0,00000028 мол/кг	H=0,03048839 мол/кг
H2=5,11148786 мол/кг	H2CO=0,00231186 мол/кг	HCOOH=0,00335847 мол/кг	H2F2=0,00034942 мол/кг
H2O=10,96605253 мол/кг	H2O2=0,00000928 мол/кг	H3F3=0,00000000 мол/кг	H3O+=0,00000000 мол/кг
HA10=0,00000002 мол/кг	HA102=0,00000613 мол/кг	HCCN=0,00000001 мол/кг	HCN=0,00978547 мол/кг
HF=0,07818657 мол/кг	HFCO=0,00002005 мол/кг	HN3=0,00000006 мол/кг	HNC=0,00002178 мол/кг
HNO=0,00003091 мол/кг	HNO2=0,00000097 мол/кг	HNO3=0,00000000 мол/кг	HO2=0,00000280 мол/кг
HO2-=0,00000000 мол/кг	HOF=0,00000001 мол/кг	N=0,00000354 мол/кг	N2=11,90184486 мол/кг
NCN=0,00002654 мол/кг	N2H2=0,00000129 мол/кг	NH2NO2=0,00000000 мол/кг	N2H4=0,00000006 мол/кг
N2O=0,00000432 мол/кг	N3=0,00000000 мол/кг	NCO=0,00000344 мол/кг	NF=0,00000000 мол/кг
NH=0,00008852 мол/кг	NH2=0,00077391 мол/кг	NH2F=0,00000003 мол/кг	NH3=0,02509302 мол/кг
NH2OH=0,00000381 мол/кг	NH4+=0,00000000 мол/кг	NHF=0,00000001 мол/кг	NO=0,00242465 мол/кг
NO2=0,00000024 мол/кг	NO2-=0,00000000 мол/кг	Na+=0,00001750 мол/кг	Na=0,00693102 мол/кг
Na2=0,00000503 мол/кг	Na2F2=0,00000923 мол/кг	Na2O=0,00000044 мол/кг	Na2O+=0,00000000 мол/кг
Na2O2=0,00000000 мол/кг	Na2O2H2=0,00010793 мол/кг	Na3F3=0,00000001 мол/кг	NaAlF4=0,00000028 мол/кг
NaF=0,00497158 мол/кг	NaN=0,00090863 мол/кг	NaN=0,00000004 мол/кг	NaNO2=0,00000031 мол/кг
NaNO3=0,00000000 мол/кг	NaO=0,00002111 мол/кг	NaOH=0,02990426 мол/кг	NaON=0,00000000 мол/кг
O-=0,00000001 мол/кг	O=0,00006747 мол/кг	O2-=0,00000000 мол/кг	O2=0,00004560 мол/кг
O3=0,00000000 мол/кг	OH=0,01716156 мол/кг	OH-=0,00000554 мол/кг	e-=0,00000262 мол/кг
Al2O3(c)=0,56712662 гр.			

Таблица 2.2 – Результат моделирования равновесного состояния для химической системы реального газа

$$C_{22.811}H_{28.864}O_{35.163}N_{9.188}K_{0.102}S_{0.051} \Delta H_f^{298} = -1583,4 \text{ кДж / кг} \quad \Delta = 0,2 \text{ см}^3 / \text{г}$$

T=2 852,7766 К	p=251,5616 МПа	v=0,0050 м3/кг	v_gas=0,0050 м3/кг
Rho=200,0000 кг/м3	z_RealGas=1,2667	U=-2 505,6000 кДж/кг	I=-1 247,7922 кДж/кг
S=9 048,1964 Дж/кг.К	M=41,8647 моль/кг	M_gas=41,8647 моль/кг	z=0,0000
MM=23,8865 г/моль	MMg=23,8865 г/моль		
Ср=1,8776 кДж/кг.К	Сv=1,5105 кДж/кг.К	k=1,2430	R=198,6030 Дж/кг.К
a=1 396,2492 м/с			
Химический состав:			
C=0,00000000 мол/кг	C2-=0,00000000 мол/кг	C2=0,00000000 мол/кг	C2H=0,00000004 мол/кг
C2H2=0,00002731 мол/кг	C2H3=0,00000062 мол/кг	C2H4=0,00000356 мол/кг	C2H4O=0,00000000 мол/кг

CH3COH=0,00000143 мол/кг	CH3COOH=0,00000034 мол/кг	C2H5=0,00000006 мол/кг	C2H6=0,00000008 мол/кг
C2H5OH=0,00000001 мол/кг	CNC=0,00000000 мол/кг	CCN=0,00000000 мол/кг	C2N2=0,00000033 мол/кг
C2O=0,00000048 мол/кг	C3=0,00000000 мол/кг	C3H=0,00000000 мол/кг	C3H4=0,00000000 мол/кг
C3H6=0,00000000 мол/кг	C3H6O=0,00000000 мол/кг	C3H8=0,00000000 мол/кг	C3HN=0,00000024 мол/кг
C3O2=0,00000065 мол/кг	C4H2=0,00000000 мол/кг	CH=0,00000002 мол/кг	CH2=0,00000145 мол/кг
CH3=0,00019764 мол/кг	CH2OH=0,00002440 мол/кг	CH3O=0,00000048 мол/кг	CH4=0,00282476 мол/кг
CH3OH=0,00004511 мол/кг	CHO+=0,00000000 мол/кг	HCO=0,00290151 мол/кг	CN-=0,00002159 мол/кг
CN=0,00000292 мол/кг	CNN=0,00000022 мол/кг	CO=19,68617008 мол/кг	CO2=3,09533012 мол/кг
COOH=0,00077110 мол/кг	COS=0,00544999 мол/кг	CS=0,00003006 мол/кг	CS2=0,00000173 мол/кг
H-=0,00000047 мол/кг	H=0,01998504 мол/кг	H2=5,12125233 мол/кг	H2CO=0,00307107 мол/кг
HCOOH=0,00381002 мол/кг	H2O=9,15883380 мол/кг	H2O2=0,00000335 мол/кг	H2S=0,04052785 мол/кг
H2SO=0,00000117 мол/кг	HSOH=0,00009846 мол/кг	H2SO4=0,00000000 мол/кг	H3O+=0,00000000 мол/кг
HCCN=0,00000001 мол/кг	HCN=0,01023247 мол/кг	HN3=0,00000001 мол/кг	HNC=0,00001634 мол/кг
HNO=0,00000873 мол/кг	HNO2=0,00000020 мол/кг	HNO3=0,00000000 мол/кг	HO2=0,00000077 мол/кг
HO2-=0,00000000 мол/кг	HSO=0,00000444 мол/кг	K=0,00553980 мол/кг	K+=0,00006745 мол/кг
K2+=0,00000121 мол/кг	K2CO3=0,00001103 мол/кг	K2O+=0,00000002 мол/кг	K2O=0,00000028 мол/кг
K2O2=0,00000000 мол/кг	K2O2H2=0,00070130 мол/кг	K2SO4=0,00000000 мол/кг	KH=0,00099235 мол/кг
KN=0,00000003 мол/кг	KN02=0,00000023 мол/кг	KNO3=0,00000000 мол/кг	KO=0,00004037 мол/кг
KOH=0,09392719 мол/кг	KON=0,00000001 мол/кг	KS=0,00000490 мол/кг	N=0,00000095 мол/кг
N2=4,57937093 мол/кг	NCN=0,00001293 мол/кг	N2H2=0,00000035 мол/кг	N2H4=0,00000002 мол/кг
N2O=0,00000085 мол/кг	N3=0,00000000 мол/кг	NCO=0,00000174 мол/кг	NH=0,00003053 мол/кг
NH2=0,00035136 мол/кг	NH3=0,01781220 мол/кг	NH2OH=0,00000136 мол/кг	NH4+=0,00000000 мол/кг
NO=0,00073436 мол/кг	NO2=0,00000004 мол/кг	NO2-=0,00000000 мол/кг	NS=0,00001338 мол/кг
O-=0,00000001 мол/кг	O=0,00002254 мол/кг	O2-=0,00000000 мол/кг	O2=0,00001316 мол/кг
OH=0,00859288 мол/кг	OH-=0,00000856 мол/кг	S-=0,00000078 мол/кг	S=0,00009668 мол/кг
S2-=0,00000015 мол/кг	S2=0,00004279 мол/кг	S2O=0,00000107 мол/кг	S3=0,00000001 мол/кг
S3-=0,00000000 мол/кг	SH=0,00350038 мол/кг	SH-=0,00003101 мол/кг	SO=0,00051239 мол/кг
SO-=0,00000021 мол/кг	SO2-=0,00000050 мол/кг	SO2=0,00061199 мол/кг	SO3=0,00000002 мол/кг
SOH=0,00002428 мол/кг	e-=0,00000540 мол/кг		

В Таблица 2.3 представлено сравнение экспериментальных данных, приведенных в работе [102] и результатов, полученных с помощью программы REAL [82] с результатом расчета зависимости максимального давления от плотности заряжения  $\Delta$  для химической системы  $C_{16.840}H_{24.458}O_{38.265}N_{11.485}$  (энтальпия образования  $\Delta H_f^{298} = -2027,4 \text{ кДж / кг}$ ). Из таблицы видно, что совпадение экспериментальных данных из литературы и вычисленных значений являются удовлетворительными.

Таблица 2.3 – Максимальное давление в бомбе, МПа для химической системы  $C_{16.840}H_{24.458}O_{38.265}N_{11.485}$

Плотность $\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	Данные [41]	Данные [102]	Расчет
0,0263	30,4	30,1	30,5
0,042	50	52,3	50
0,0585	70,7	74	71,3
0,0755	94,3	95,7	94,23
0,1066	138,7	139	136,8
0,1344	181,1	184,3	180,87
0,1546	213,6	212,3	213,2
0,1819	260	259,7	259,2
0,2049	301,2	301,1	300
0,2211	331,5	332,2	330

Особый интерес представляет сравнение расчетных характеристик продуктов сгорания пороха с рекомендуемыми справочными данными. В Таблица 2.4 – Сравнение вычисленных характеристик с данными сравниваются значения коволюма  $\alpha = v - RTn_{\text{газ}} / p$ , силы пороха  $f = RTn_{\text{газ}}$  и температуры горения  $T$ , вычисленные в настоящей работе с результатами, приведенными в [82, 103]. Как видно из таблицы вычисленные значения термодинамической системы удовлетворительно согласуются друг с другом.

Система 1:  $C_{14.828}H_{32.426}O_{28.269}N_{23.842}Na_{0.043}Al_{0.014}F_{0.085} \Delta H_f^{298} = -1583,4 \text{ кДж / кг}$

$\Delta = 0,2 \text{ см}^3 / \text{г}$ . Подробный результат представлен в Таблица 2.2.

Система 2:  $C_{22.811}H_{28.864}O_{35.163}N_{9.188}K_{0.102}S_{0.051} \Delta H_f^{298} = -1583,4 \text{ кДж / кг}$

$\Delta = 0,2 \text{ см}^3 / \text{г}$ . Подробный результат представлен в Таблица 2.2.

Таблица 2.4 – Сравнение вычисленных характеристик с данными [82] [103]

Параметры		Система 1	Система 2
$T, K$	Расчет	2993	2853
	Данные [82]	2988	2859
	Данные [103]	3040	2838
$f, \text{ кДж}$	Расчет	1070	992,9
	Данные [82]	1069	994,9
	Данные [103]	1088	989,3
$\alpha, \text{ см}^3/\text{кг}$	Расчет	1,067	1,053
	Данные [82]	1,129	1,078
	Данные [103]	1,057	1,044

### Выводы

В данной главе рассмотрены особенности при моделировании равновесного термодинамического состояния химически реагирующих систем с учетом свойств реального газа. Описан алгоритм, позволяющий определять химический состав и термодинамические характеристики равновесной системы с применением вириального уравнения в соответствии с теорией Больцмана и кинетической теорией газов для жестких сферических молекул. Проведена проверка достоверности полученных результатов, путем сравнения с данными, опубликованными в литературе.

## **Глава 3. Моделирование изоэнтропических реагирующих течений и равновесных адиабат**

### **3.1. Математическое моделирование электродинамики при равновесном изоэнтропическом расширении**

#### ***3.1.1. Введение***

Примером изоэнтропического расширения является одномерное равновесное течение в канале переменного сечения с непрерывным разгоном потока, который является элементарной моделью сопла жидкостного ракетного двигателя (ЖРД). Математическому моделированию физических процессов в проточном тракте жидкостных ракетных двигателей посвящено достаточно много работ. Наиболее полный обзор приводится в работах [104, 105, 106, 107], в которых показано, что в зависимости от типа топлива и условий горения в ЖРД температура достигает  $2000\div 4000\text{K}$ . В этих условиях в канале протекают процессы термоионизации и хемоионизации, вследствие чего в продуктах сгорания (ПС) возникают ионы и электроны. Концентрации заряженных частиц зависят от вида топлива, наличия легко ионизируемых добавок, давления и температуры в камере сгорания (КС) и проточном тракте. Максимальное значение она имеет в КС, по мере движения в проточном тракте существенно уменьшается и на выходе из канала достигает минимального значения.

В последнее время электрофизические характеристики ПС вызывают все возрастающий интерес, поскольку их можно использовать для создания эффективных систем управления и аварийной защиты, мгновенно реагирующей на изменения параметров рабочего процесса. Вследствие большей подвижности электронов по сравнению с ионами стенка проточного тракта приобретает отрицательный потенциал относительно потенциала потока, а в самом потоке возникает осевой электрический ток, который в свою очередь является причиной появления осесимметричного магнитного поля и радиального электрического поля. Измерение концентраций заряженных частиц, осевых токов, электрических и магнитных полей позволяет создавать системы диагностики внутрикамерных

процессов в двигательных установках и системы аварийной защиты в различных внештатных ситуациях. Газовый поток с находящимися в нем заряженными частицами при выполнении условия квазинейтральности в физике плазмы называют потоком низкотемпературной слабо ионизованной плотной плазмы. Электродинамика проточного тракта существенно зависит от концентраций заряженных частиц, их термодинамических параметров (температуры, давления, направленной скорости и др.), самосогласованных электрических полей и т.д.

### 3.1.2. Подстановка задачи

Данная задача была сформулирована и поставлена профессором Котельниковым В.А. Для создания физико-математической и численной моделей потока в проточном тракте необходимо вначале получить граничные условия на входе в канал, т.е. решить задачу расчета состава равновесных продуктов сгорания при заданных давлении и энтальпии.

В качестве примера рассмотрим стехиометрическую смесь водорода (энтальпия  $H_{H_2} = -4354 \text{ кДж / кг}$ ) и кислорода (энтальпия  $H_{O_2} = -398 \text{ кДж / кг}$ ) [69] с добавкой щелочных металлов  $Na$ ,  $Cs$ .

Полная энтальпия топливных смесей без учета добавок при стехиометрическом соотношении компонентов ( $k_m = \dot{m}_{O_2} / \dot{m}_{H_2} = 8$ ) равна:

$$H_0 = \frac{H_{H_2} + k_m H_{O_2}}{k_m + 1} = -837,56 \text{ (кДж / кг)}.$$

Смесь продуктов сгорания рассмотрена как изолированная система совершенного газа без энергетического взаимодействия и обмена массы с окружающей средой. В состав продуктов сгорания топлива кислорода-водорода с добавлением  $Na$  (или  $Cs$ ) может входить около  $N \approx 50$  возможных соединений химических элементов  $H$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $Na$  ( $Cs$ ), главными составляющими которых являются  $O_2, HO_2, H_2O_2, O^+, O_2^+, H, O, H_2, OH, H_2O, H^+, H_2^+, OH^+, H_2O^+, Na^+ (Cs^+), e, O^-, O_2^-, H^-, OH^-, H_2O^-$ .

Будем рассматривать процесс преобразования топливной смеси в КС, как изобарный процесс  $p = const$  при известном значении полной энтальпии  $H_0$  и давлении  $p_0$ . Решение задачи по определению параметров ПС в КС можно найти с применением физико-математической модели, описанной в главе 1 с двумя дополнительными уравнениями известных параметров  $p = p_0, H = H_0$ .

Применив выше описанную математическую модель для наших данных, получим равновесные параметры при отсутствии добавки щелочного металла: температуру  $T(p_0)$  (Рис. 3.1.а), плотность  $\rho(p_0)$  (Рис. 3.1.б), молярную массу смеси  $\mu_{cp}(p_0)$  (Рис. 3.1.в), концентрацию электронов  $n_e(p_0)$  (Рис. 3.1.г) и другие параметры.

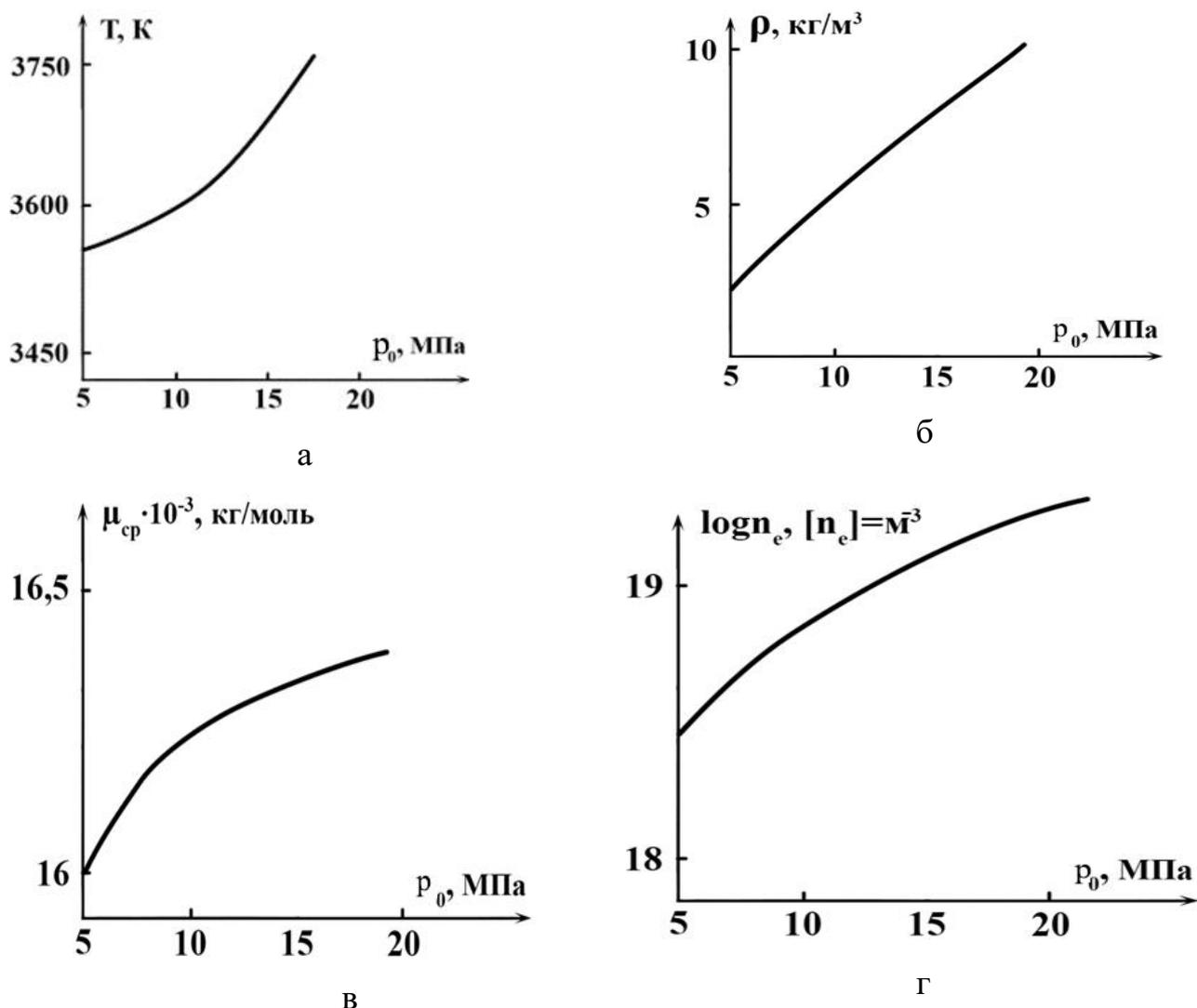


Рис. 3.1– Зависимость параметров в КС от давления

а) температура; б) плотность; в) мольная масса; г) концентрация электронов.

Перейдем теперь к формулировке математической модели движения низко температурной слабо ионизованной плотной плазмы при изоэнтропическом расширении, используя данные, приведенные на рис. 3.1 как граничные на входе в сопло. Запишем математическую модель для случая равновесного квазиодномерного течения в канале заданной формы с переходом через скорость звука [108]. Она включает законы сохранения массы, импульса, энергии, элементного состава, а также условие химического равновесия, квазинейтральности и уравнение состояния многокомпонентной смеси.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dx}(\rho u F) = 0 \\ \frac{d}{dx}(\rho u^2 + p)F = p \frac{dF}{dx} \\ \frac{d}{dx} \rho u \left( h + \frac{u^2}{2} \right) F = 0 \\ R \ln \frac{RT \gamma_i}{p_0 v} + \frac{G_i^0(T)}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^i - \lambda_e A_e^i = 0, i = 1, \dots, N \\ \left( \frac{G_l^0(T)}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \\ \sum_{i=1}^{N+L} A_K^i \gamma_i = \gamma_K^0, K = 1, \dots, N_e, \quad \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N, \gamma_i \geq 0, i = N, \dots, N + L \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \end{array} \right. \quad (3.1)$$

Где  $\rho, u, p, T, h, \gamma_i$  - плотность, скорость, давление, температура, энтальпия и мольно-массовые концентрации смеси ПС соответственно;  $F = F(x)$  – зависимость площади сопла от продольной координаты  $x$ .

Первые три уравнения системы (3.1), соответствующие законам сохранения массы, импульса и энергии, могут быть преобразованы к интегральному виду:

$$\begin{cases} \rho u F = Q \\ \rho u \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0 \\ h + \frac{u^2}{2} = H_0 \end{cases} \quad (3.2)$$

В случае течения плазмы в сопле с переходом через скорость звука, в начальном сечении считаются известными энтропия и полная энтальпия.

$$\begin{cases} S|_{x=x_0} = S_0 \\ h + \frac{u^2}{2} \Big|_{x=x_0} = H_0 \end{cases} \quad (3.3)$$

Точка  $x = x_0$  соответствует входу в канал. Параметры  $S_0$  равны соответствующим параметрам в камере. Расход топлива  $Q$  может быть найден из условия равенства в минимальном сечении канала скорости потока  $u$  и скорости звука  $a$ .

$$Q = \rho_{кр} a_{кр} F_{кр} \quad (3.4)$$

где «кр» - отмечены параметры в минимальном сечении канала.

Для численного решения задачи расчета равновесного течения низкотемпературной слабоионизованной плотной плазмы в канале с переходом через скорость звука используется следующий алгоритм:

1. Из решения задачи о параметрах ПС в КС имеем давление  $p_0$ ; энтропию  $S_0$ ; энтальпию  $H_0$ ; равновесные концентрации компонентов; плотность  $\rho_0$  и т.д.
2. Зададим убывающую таблицу плотности  $\rho_m, m = 1, \dots, M$ , где  $\rho_m$  – достаточно малая величина, заведомо меньшая, чем плотность газа на выходе из сопла. Для каждого значения  $\rho_m$  решается задача расчета равновесного состава при заданных значениях  $v_m = 1/\rho_m$  и  $S = S_0$ .
3. В результате выполнения п. 2 находятся: равновесные концентрации компонентов, в том числе и заряженных частиц  $n_e, n_i^+, n_i^-$ , давление  $p_m$ ,

температура  $T_m$ , скорость звука  $a_m$  и др. параметры. Скорость газа  $u_m$  находится из системы (3.2).

4. Находятся две соседние точки в таблице, в которых разность  $u_m - a_m$  меняет знак с минуса на плюс. Далее методом деления отрезка пополам подбирается значение  $\rho_{кр}$ , для которого  $u = a$ , и по формуле (3.4) находится расход  $Q$ .

5. Из условия сохранения расхода находятся точки контура канала

$F_m = \frac{Q}{\rho_m u_m}$ , соответствующие значениям плотности. Конечное значение  $x_{кон.}$  и

$F_{кон}$  соответствует давлению  $10^4 \text{ Па}$  ( $p_c = p|_{x_{кон.}}$ ).

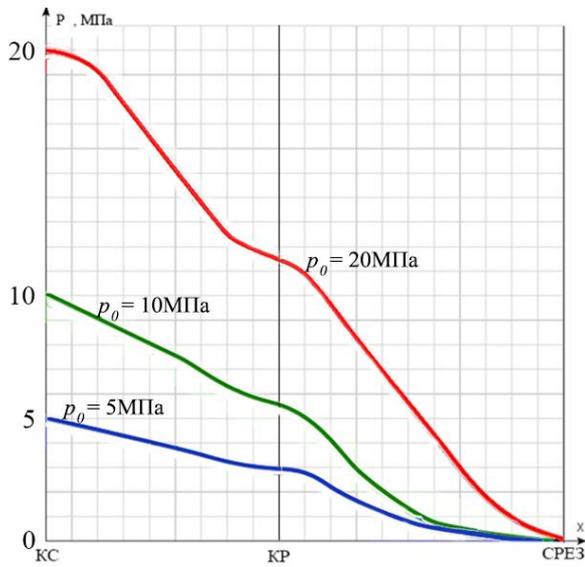
### **3.1.3. Влияние давления и состава добавок на характеристики процесса ионизации**

Поскольку надежность систем управления, основанная на электрофизических характеристиках ПС растет с увеличением концентрации заряженных частиц, рассмотрим пути увеличения  $n_e$  в ПС:

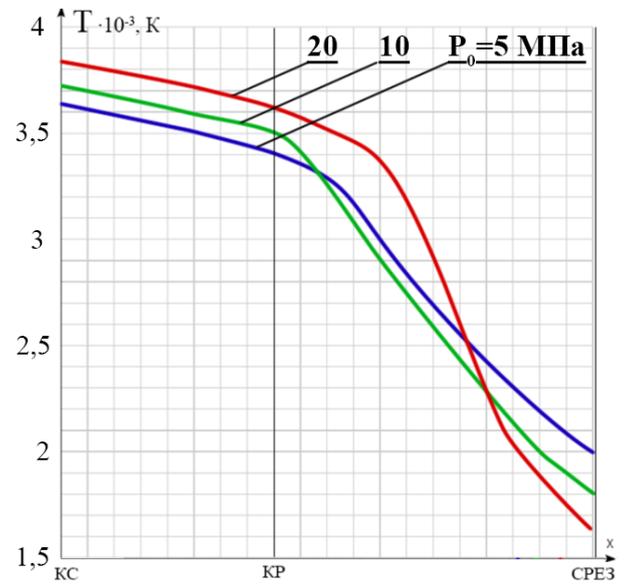
- повышение начального давления  $p_0$ ;
- добавка в горючую смесь небольшого количества легко ионизируемых веществ.

Из Рис. 3.1г следует, что при увеличении давления в КС растет концентрация электронов в ПС примерно по линейному закону. Однако, как будет показано ниже, в выходном сечении канала наблюдается обратная зависимость, поскольку с ростом  $p_0$  в КС уменьшается температура ПС на выходе.

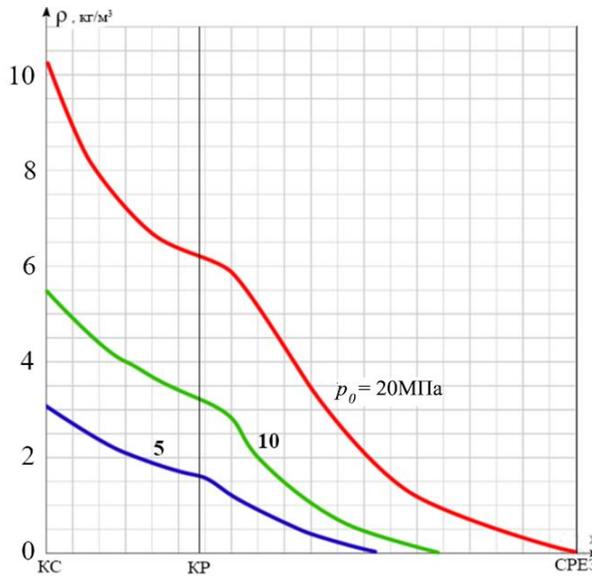
На Рис. 3.2 приведено распределение параметров вдоль канала. Благодаря низкой энергии ионизации используются щелочные металлы в качестве добавки в горючую смесь. По алгоритму, изложенному выше, были проведены вычислительные эксперименты с добавками натрия в количестве  $(0,25 \div 2)\%$  по массовому расходу. Результаты этих экспериментов представлены на Рис. 3.3.



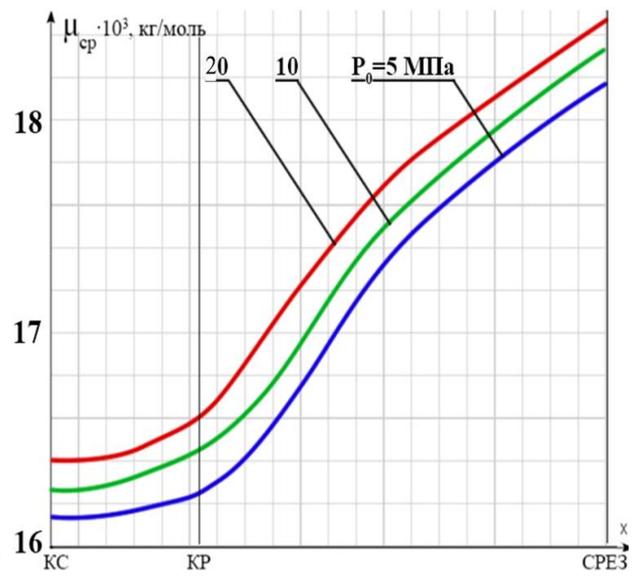
(1)



(2)



(3)



(4)

Рис. 3.2 – Распределение параметров вдоль канал.

(1)– давление; (2) – температура; (3) – плотность; (4) – молярная масса.

Сравнение Рис. 3.1.г и Рис. 3.3 показывает, что введение незначительного количества  $Na$  ведет к увеличению  $n_e$  в ПС более чем на 2 порядка.

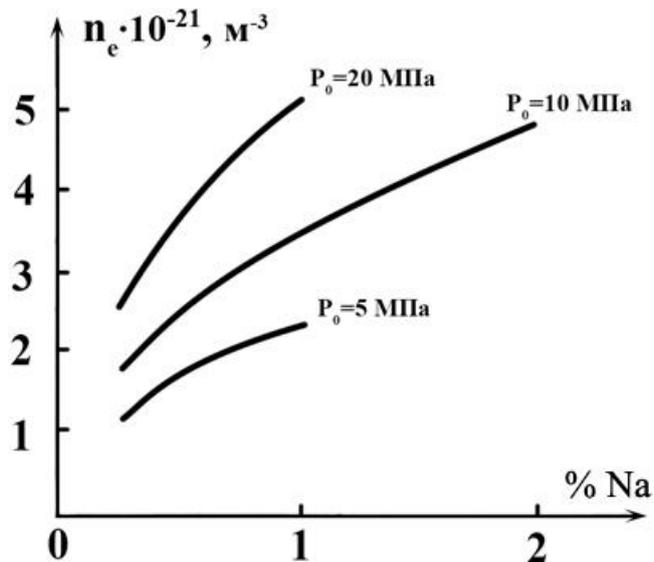


Рис. 3.3 – Зависимость концентрации электронов в КС от добавки Na

По мере приближения состава смеси к стехиометрическому, растет температура горения и, как следствие, скорость процессов ионизации.

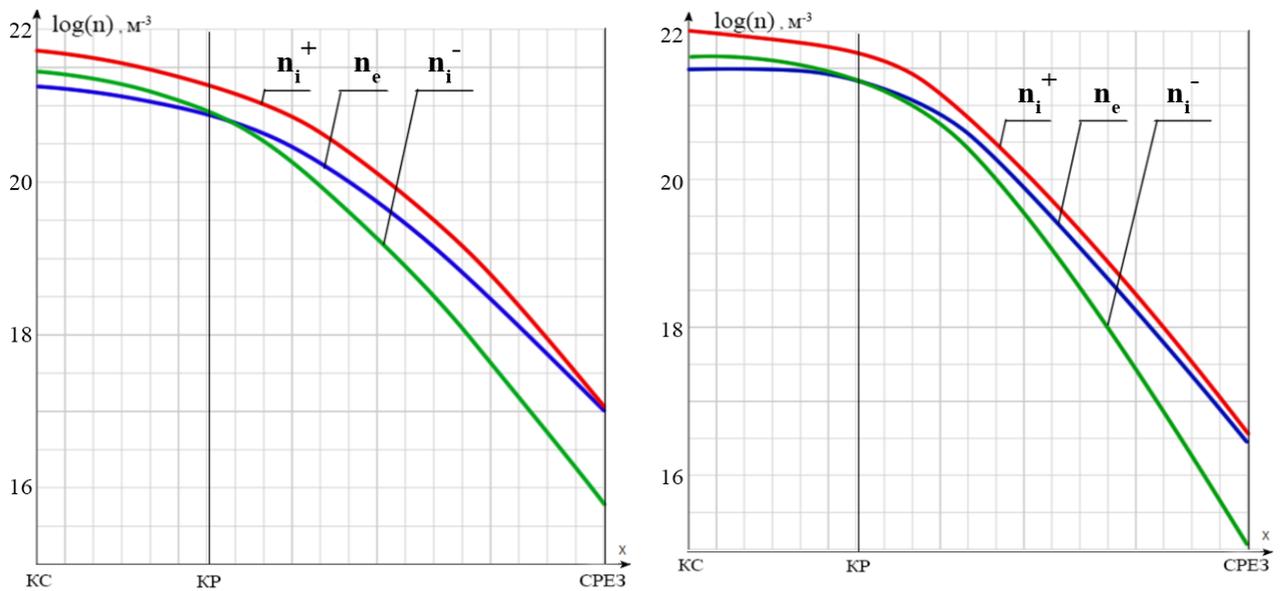
На Рис. 3.4 *а, б, в* представлены кривые распределения концентрации электронов  $n_e$ , положительно заряженных ионов  $n_i^+$  и отрицательно заряженных ионов  $n_i^-$  вдоль тракта сопла при добавлении 1% Na по расходу топлива.

Из Рис. 3.4 вытекают следующие выводы:

- Если в камере сгорания концентрации отрицательных ионов превышают концентрацию электронов, то после прохождения критического сечения и далее по тракту она становится меньше электронной концентрации. На срезе сопла  $n_e$  превышает  $n_i^-$  более, чем на порядок.

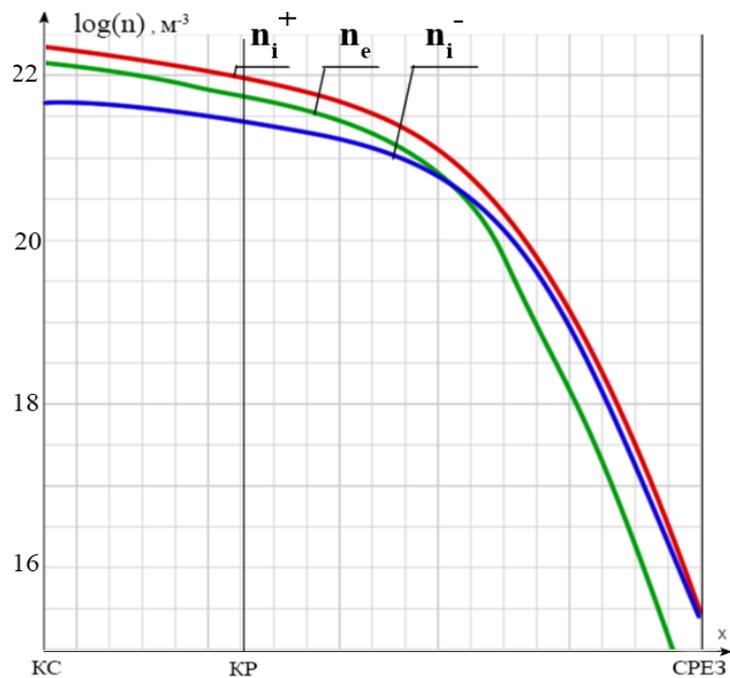
- По мере движения вдоль тракта сопла равновесная концентрация заряженных частиц вследствие рекомбинации снижается на 6-7 порядков. Поскольку в вычислительный алгоритм заложено условие термодинамического равновесия, то уменьшение концентраций заряженных частиц, в основном, есть следствие уменьшения температуры плазменного потока.

- С ростом начального давления  $p_0$  на входе в сопло температуры растет (рис. 3.2(2)), а на выходе из сопла зависимость обратная – температура падает. Поэтому и концентрация заряженных частиц на выходе из сопла падает с ростом  $p_0$ .



(a)

(б)



(в)

Рис. 3.4– Распределение  $n_e$ ,  $n_i^-$ ,  $n_i^+$  вдоль тракта.(а) –  $p_0=5$  МПа; (б) –  $p_0=10$  МПа; (в) –  $p_0=20$  МПа

Степень ионизации  $\lambda = \frac{n_i^+}{n_a} = \frac{n_e + n_i^-}{n_a}$  (где  $n_a$  – концентрация нейтральных

молекул), ведет себя аналогично концентрациям: на входе в сопло она растет с увеличением  $p_0$ , а на выходе из сопла падает. Однако падение величины  $\lambda$  при

прохождении тракта сопла значительно меньше, чем падение концентраций заряженных частиц и составляет примерно два порядка. Это связано с тем, что

$\lambda = \frac{n_i^+}{n_a}$  и снижение происходит одновременно и числителя и знаменателя.

В заключение вернемся к вопросу о возможных путях повышения степени ионизации продуктов сгорания на выходе из сопла с учетом проведенных вычислительных экспериментов.

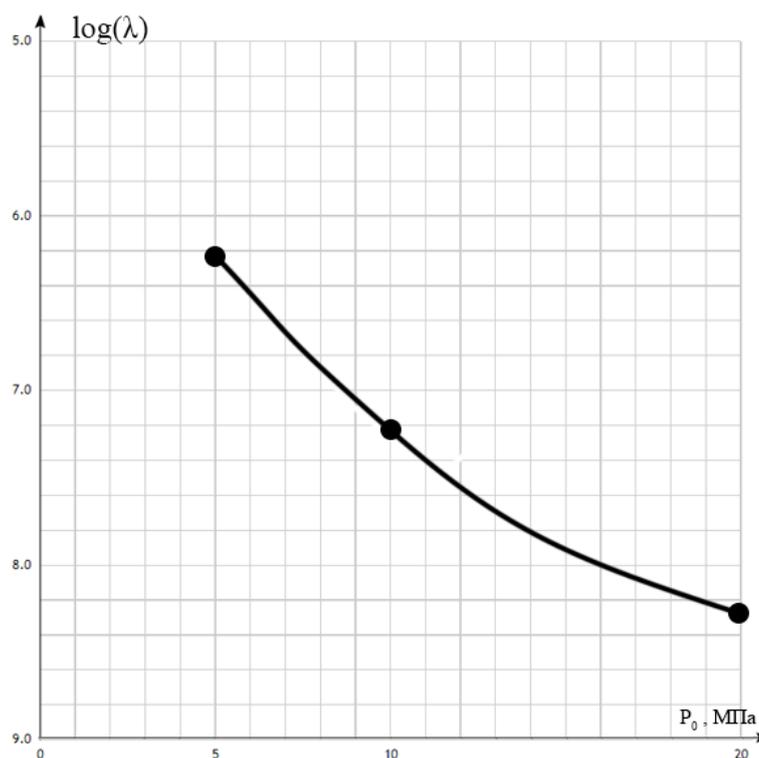


Рис. 3.5 – Зависимость  $\lambda$  от  $p_0$

На Рис. 3.5 изображена зависимость степени ионизации  $\lambda$  на выходе из сопла от давления в КС, из которого следует, что степень ионизации растет с уменьшением давления в КС.

Существенное влияние на значение  $\lambda$  оказывает величина давления в потоке плазмы на выходе из сопла. Все приведенные результаты получены при давлении на срезе  $p_c = 10^4$  Па. Если давление увеличить на срезе до  $10^5$  Па, повысятся температура газа; концентрации заряженных частиц и  $\lambda$  возрастают примерно на порядок.

В представленных вычислительных экспериментах в качестве легко ионизируемой добавки использовался  $Na$ , у которого потенциал ионизации равен  $I = 5,14B$ . Если взять в качестве добавки цезий  $Cs$ , у которого  $I = 3,89B$ , то концентрация заряженных частиц на выходе из сопла возрастает (Рис. 3.6).

Если при 1% добавки  $Na$  и давлении в КС  $10^7$  Па, а на срезе сопла  $10^4$ Па концентрация электронов составляет на выходе из сопла  $n_e = 3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$ , то с учетом указанных возможностей эту концентрацию можно увеличить на порядок и более. Соответственно степень ионизации плазмы на выходе из сопла может достигать значения  $\lambda \sim 10^{-5}$  и более.

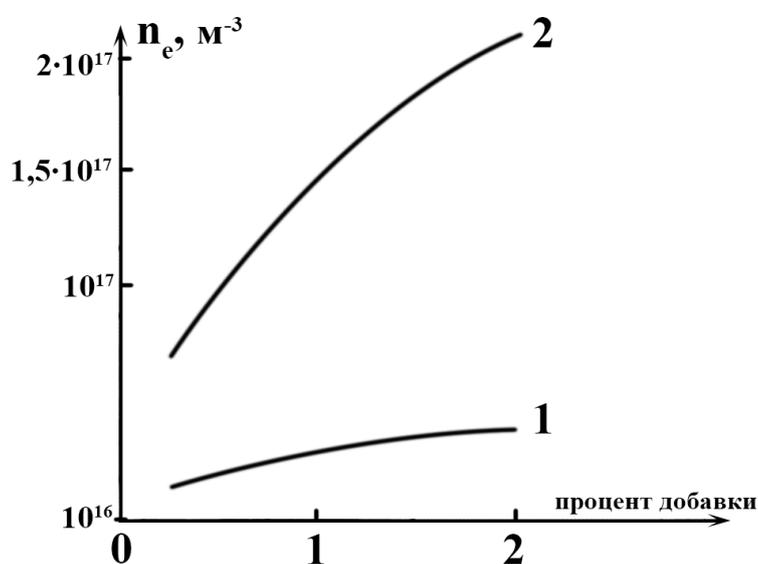


Рис. 3.6 – Зависимость  $n_e$  на выходе из сопла от процента добавки щелочного металла ( $p_0=10\text{МПа}$ ). 1 – добавка  $Na$ ; 2 – добавка  $Cs$

## 3.2. Численное моделирование равновесной ударной адиабаты при использовании уравнения состояния реального газа

### 3.2.1. Введение

В последние годы стал актуальным вопрос об исследовании и реализации детонационных процессов для создания перспективных энергосиловых установок, стендового и технологического оборудования [109, 110]. В работах [111, 87, 79, 91, 112] приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований детонационных режимов горения различных топливных смесей при широком

диапазоне изменения соотношения компонентов и начальных температуры и давления. В большинстве этих работ при определении параметров детонационных волн не были учтены свойства реального газа, которые оказывают заметное влияние при повышенном давлении, наблюдаемом при детонации.

### **3.2.2. Физико-математическая модель равновесной ударной адиабаты с использованием уравнения состояния реального газа**

Структура детонационной волны включает переходную зону в которой происходят неравновесные химические превращения [106, 89, 113, 114], в ней исходное горючее вещество превращается в продукты детонации. Характерная длина переходной зоны  $\Delta x$  часто составляет доли миллиметра, а радиус кривизны зоны фронта  $R \geq \Delta x$ . При решении целого ряда задач теории детонации переходную зону можно заменить сильным газодинамическим разрывом [115, 116]. При построении физико-математической модели детонационной волны [116] также принимается допущение о том, что продукты детонации находятся в химическом и фазовом равновесии.

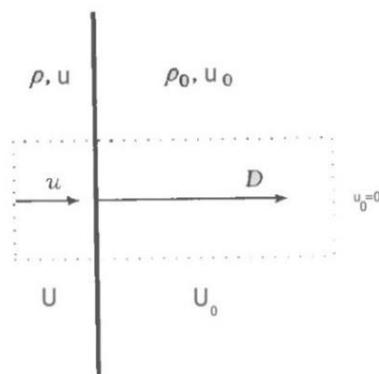


Рис. 3.7 – Расчетная схема для задачи ударной адиабаты

Выпишем соотношения Ренкина – Гюгонио между величинами до и после скачка уплотнения, используя систему координат, в которой исходное вещество покоится ( $u_0 = 0$ ):

$$\begin{cases} \rho(u - D) = \rho_0 D \\ p(\rho, T, \vec{\gamma}) - p_0 = \rho_0 u D \\ p(\rho, T, \vec{\gamma}) u = \rho_0 D \left( U + \frac{u^2}{2} - U_0 \right) \end{cases} \quad (3.5)$$

Здесь  $u, D, \rho, p, U, T$  соответственно скорость газа за скачком, скорость фронта детонации, плотность, давление, внутренняя энергия и температура. Индекс «0» обозначает параметры потока перед скачком, параметры без индекса соответствуют течению за скачком.

Из системы (3.5) могут быть получены основные соотношения:

- адиабата Гюгонио:

$$U - U_0 + \frac{1}{2}(p + p_0)(v - v_0) = 0, \quad (3.6)$$

$$\text{или } H - H_0 - \frac{1}{2}(p - p_0)(v + v_0) = 0; \quad (3.7)$$

- скорость газа за скачком

$$u^2 = (p - p_0)(v_0 - v); \quad (3.8)$$

- скорость фронта детонации:

$$D^2 = v_0^2 \frac{p - p_0}{v_0 - v}, \quad (3.9)$$

$$\text{или прямая Михельсона } (p - p_0) + \frac{D^2}{v_0^2}(v - v_0) = 0 \quad (3.10)$$

Любое из уравнений (3.6)-(3.7) определяет кривую Гюгонио в фазовой плоскости  $(p, v)$ , которая описывает все возможные состояния газовой смеси за скачком. Если функция  $U(p, v)$  определена для термодинамически равновесного состава продуктов сгорания, то будем иметь равновесную кривую Гюгонио - детонационную адиабату. В большинстве случаев расчет параметров детонации проводят для точки Чепмен-Жуге (ЧЖ). Иногда рассчитывают параметры в точке на равновесной детонационной адиабате. В обоих случаях расчет сводится к решению системы уравнений (3.6)-(3.10) совместно с уравнениями состояния и термодинамического равновесия, определяющими состав продуктов детонации.

При этом основные алгоритмические и вычислительные трудности связаны с определением равновесного состава продуктов сгорания.

С учетом внесенных поправок для определения термодинамических функций реального газа, выпишем систему уравнений для определения равновесного состояния за волной детонации:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \ln \gamma_i = \ln \left( \frac{p_0 v}{RT} \right) + \frac{TS_i^0 - H_i^0}{RT} + \frac{\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \lambda_j}{R} + \frac{\lambda_e A_e^i}{R} + \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left( \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{i \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv, i = 1 \dots N \\
 \left( \frac{H_l(T) - TS_l}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \\
 S_{cm} - \sum_i \gamma_i \left( S_i^0 - R \ln \frac{R_0 T \gamma_i}{p_0 v} \right) - \int_v^\infty \left( \frac{R \sum \gamma_i}{v} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\
 U_{cm} - \sum n_i U_i^0 - \int_v^\infty \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\
 H_{cm} - \sum \gamma_i H_i - \int_v^\infty \left( p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\
 \sum_{i=1}^{N_e} A_K^i \gamma_i = \gamma_K^0, K = 1, \dots, N_e, \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N \\
 \frac{pv}{RT\gamma} = z(v, T, \vec{\gamma}) \\
 \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \\
 U - U_0 + \frac{1}{2} (p + p_0) (v - v_0) = 0, \text{ или } H - H_0 - \frac{1}{2} (p - p_0) (v + v_0) = 0 \\
 P = C
 \end{array} \right. \quad (3.11)$$

Последним в системе (3.11)  $P = C$  может служить любое дополнительное уравнение в зависимости от того, на какой координате построена равновесная адиабатная характеристика. Реализованный автором алгоритм позволяет решить систему (3.11), задавав известный параметр термодинамической системы за скачком ( $p, v, T, H, U, S$ ), или скорость газа  $u$ . При заданном  $u$  вместо последнего в системе (3.11) будет уравнение для расчета скорости потока за скачком (3.8).

Для нахождения детонационной точки ЧЖ последнее уравнение системы (3.11) принимает вид условия ЧЖ:

$$\frac{p - p_0}{v_0 - v} = -\frac{C_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{C_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}. \quad (3.12)$$

Уравнения (3.6), (3.7), (3.8) после линеаризации имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} & I + \left( -0,5k_0 e^{-y_1} p^0 + 0,5k_0 p_0 e^{-y^0} \right) T \\ & + \left( -0,5k_0 e^{-y^0} - 0,5v_0 \right) p + \left( 0,5k_0 T^0 e^{-y^0} p^0 - 0,5k_0 p_0 T^0 e^{-y^0} \right) y \quad ; \quad (3.13) \\ & + \left( -0,5k_0 p^0 e^{-y^0} T^0 (y^0 - 1) + 0,5k_0 p_0 y^0 T_1 e^{-y^0} - I_0 + 0,5p_0 v_0 \right) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & U + \left( 0,5k_0 e^{-y^0} y_{p^0} + 0,5k_0 p_0 e^{-y^0} \right) T + \left( 0,5k_0 e^{-y^0} T^0 - 0,5v_0 \right) p \\ & + \left( 0,5k_0 p_1 e^{-y^0} T^0 (y^0 - 1) + 0,5p_0 k_0 y^0 T^0 e^{-y^0} - U_0 - 0,5p_0 v_0 \right) = 0 \quad ; \quad (3.14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left( k_0 e^{-y^0} p^0 - k_0 p_0 e^{-y^0} \right) T + \left( k_0 e^{-y^0} T^0 - v_0 \right) p + \left( -k_0 T_1 e^{-y^0} p^0 + p_0 k_0 T^0 e^{-y^0} \right) y \\ & + \left( -k_0 p^0 e^{-y^0} T^0 + k_0 y^0 T^0 e^{-y^0} p^0 - p_0 k_0 y^0 T^0 e^{-y^0} + u^2 + p_0 v_0 \right) = 0 \quad ; \quad (3.15) \end{aligned}$$

где  $k_0 = R / p_0 = const$ ;  $y = \ln(RT / p_0 v)$ .

Типичная картина, характеризующая детонационную волну, представлена на Рис. 3.8 –  $(p-v)$  диаграмма процессов детонации и горения. Верхняя линия соответствует равновесной адиабате для конечных продуктов реакций, обладающих повышенным содержанием энергии. Нижняя линия описывает процесс сжатия исходной смеси без химических превращений  $\vec{\gamma} = \vec{\gamma}_0$ .

Участок MD не отвечает никакому реальному физическому процессу, так как на данном отрезке  $(p - p_0) / (v_0 - v) < 0$ , т.е. по формулам (3.8), (3.9)  $D$  и  $u$  имеют мнимые значения. Две конечной точки нефизического участка M и D являются характерными для каждой исходной горючей смеси и начальных условий. Верхняя точка M характеризуется равенством между значениями удельных объемов  $v = v_0$  и внутренней энергий  $U = U_0$  (из уравнения адиабаты Гюгонио (3.7)). Химический состав и равновесное состояние системы в точке M может быть определено решением математической модели при известии 2 параметров  $(v_0, U_0)$ , по

алгоритмы, описанному в главе 2. Аналогично можем найти характерную точку D, задавав  $(p_0, H_0)$  для расчетной модели.

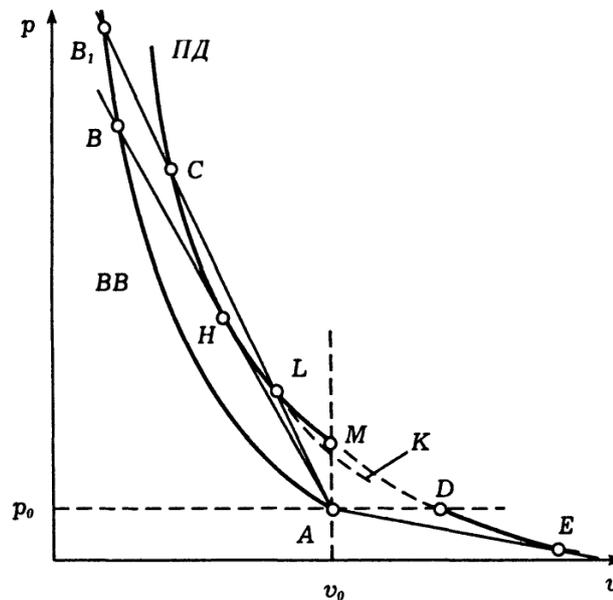


Рис. 3.8 –  $(p-v)$  диаграмма процессов детонации и горения

Точка H называется детонационной точкой ЧЖ и соответствует минимально возможной скорости распространения детонационных волн. В этом состоянии скорость детонации равна скорости распространения возмущения в продуктах детонации, т.е.  $D = u_H + a_H$ . Прямой подход к решению системы уравнений (3.11) с входящим в нее уравнением (3.12) представляет собой сложный процесс и осложняет реализацию алгоритма по построению равновесной адиабаты в целом. Автором был реализован вычислительный алгоритм позволяющий определить точки ЧЖ, включающий в себя 2 шага:

1. Определение значения давления  $p_L \geq p_M$  таким, чтобы режим детонации перешел из недосжатой ( $D_L > u_L + a_L$ ) при  $p = p_L$  в пересжатую ( $D_L < u_L + a_L$ ) при  $p = \frac{p_L}{1,5}$ . При этом значение  $p = p_M$  заранее было найдено на этапе определения нефизического участка.
2. Определение положения точки H методом половинного деления на отрезке  $\left[ \frac{p_L}{1,5}; p_L \right]$ , обеспечивающее равенство  $D = u_H + a_H$ .

В работе [57] были представлены экспериментальные данные по исследованию характеристик детонационных волн в ударных трубах в стехиометрических смесях метан-кислород с добавками при различных начальных давлениях. По вышеописанному алгоритму были рассчитаны соответствующие детонационные адиабаты и определены зависимости скорости детонации ЧЖ от количества и рода добавки при  $T_0 = 298K, p_0 = 3,5MPa$  (Рис. 3.9-Рис. 3.10).

На Рис. 3.11 представлено сравнение полученных расчетных значений скорости детонации с экспериментальными данными при использовании уравнения состояния совершенного и реального газа. Описание детонации смеси метан-кислород уравнением реального газа (2.13) в этом случае дает значение скорости детонации, отличающее от экспериментальных данных меньше на 1%.

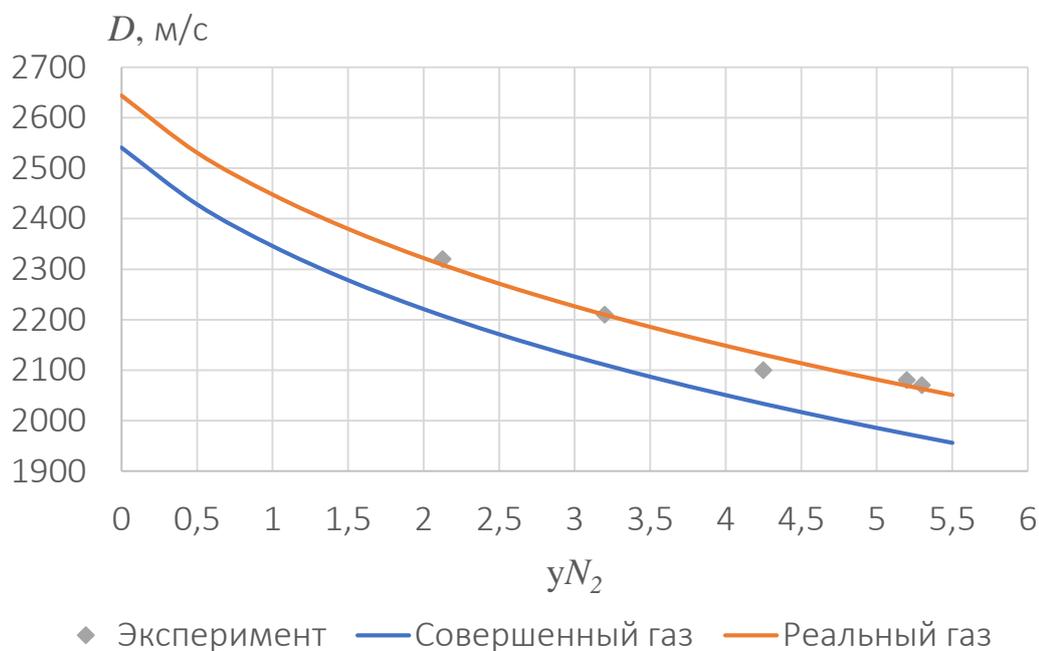


Рис. 3.9 – Экспериментальные [57] и расчетные скорости детонации смеси  $CH_4+2O_2+yN_2$  при  $T_0 = 298K, p_0 = 3,5MPa$

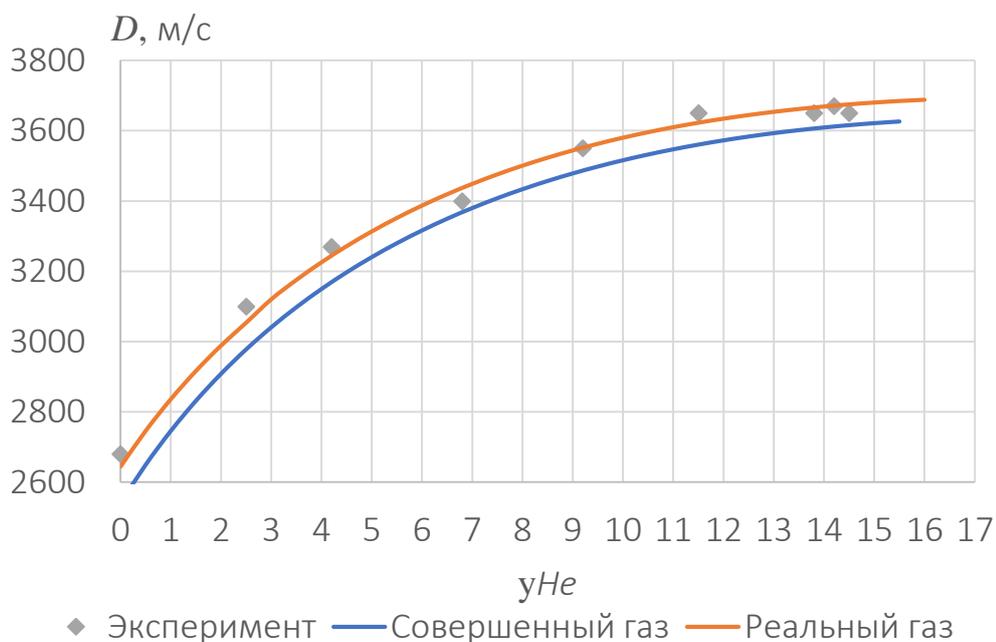


Рис. 3.10 – Экспериментальные [57] и расчетные скорости детонации смеси  $CH_4+2O_2+yHe$  при  $T_0 = 298K$ ,  $p_0 = 3,5MPa$

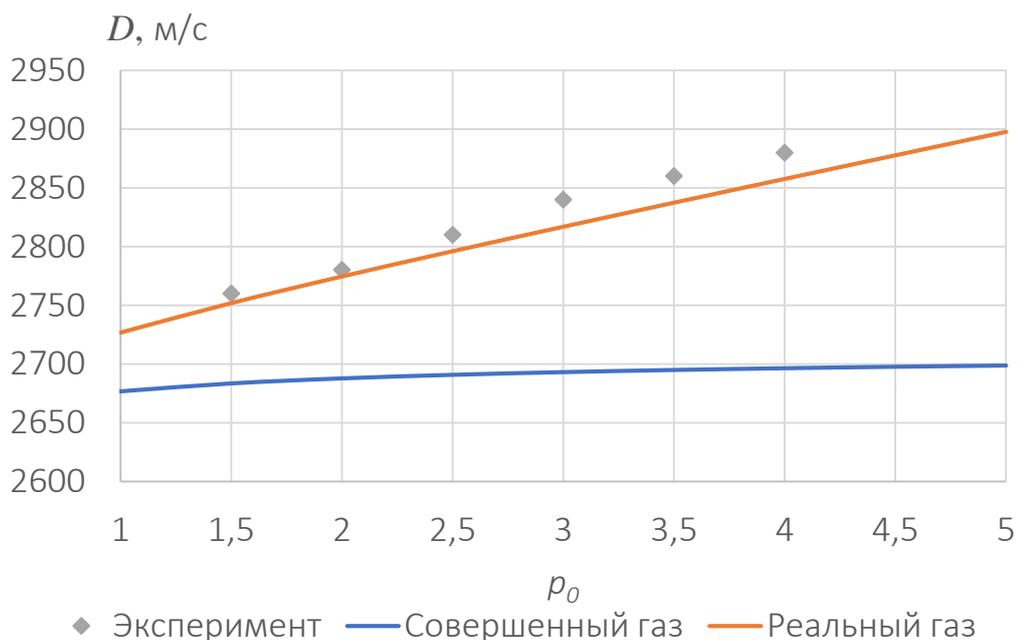


Рис. 3.11 – Экспериментальные [57] и расчетные скорости детонации смеси  $CH_4+2O_2$  в зависимости от начального давления при  $T_0 = 298K$

### 3.2.3. Построение равновесной адиабаты продуктов детонации метана в воздухе в широком диапазоне начальных параметров

Было проведено исследование характеристик равновесной адиабаты для продуктов детонации стехиометрической смеси метана ( $CH_4$ ) и воздуха (массовый

состав  $23,15\% O_2 + 75,5\% N_2 + 1,292\% Ar + 0,058\% CO_2$ ) в широком диапазоне начального давления  $p_0 = 1 \div 50 \text{ атм}$ , начальной температуры  $T_0 = 298,15 \div 1000 \text{ К}$  и коэффициента окислителя  $\alpha = 0,4 \div 5$  с использованием различных моделей газа. В состав продуктов детонации метана в воздухе может входить около 150 возможных соединений химических элементов  $C, H, O, N, Ar$ . В работе [68] информация о необходимых термодинамических функциях представлена в универсальном виде.

Из Рис. 3.12, 3.14 видно, что при стандартных условиях  $p_0 = 1 \text{ атм}, T_0 = 298,15 \text{ К}$  скорость и температура детонации имеют максимальное значение  $D = 1806 \text{ м/с}, T = 2758 \text{ К}$  в районе стехиометрического коэффициента избытка окислителя  $\alpha \approx 0,9$ . На Рис. 3.13 а) б) представлена равновесная адиабата в разных координатах  $S-v, D-v, T-v$  при  $\alpha \approx 0,9; p_0 = 1 \text{ атм}; T_0 = 298,15 \text{ К}$ . Не смотря на большое количество химических веществ, входящих в расчетную модель, состав продуктов детонации при умеренных начальных условиях состоит из  $N_2, H_2O, CO_2, CO, H_2, Ar, OH$ . Их мольная доля показана на Рис. 3.13 в).

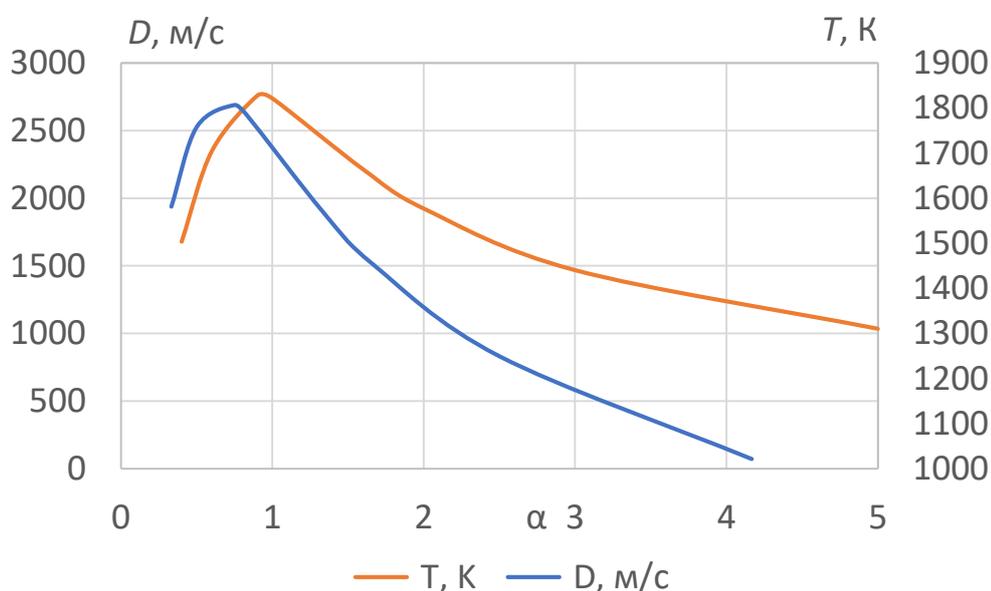
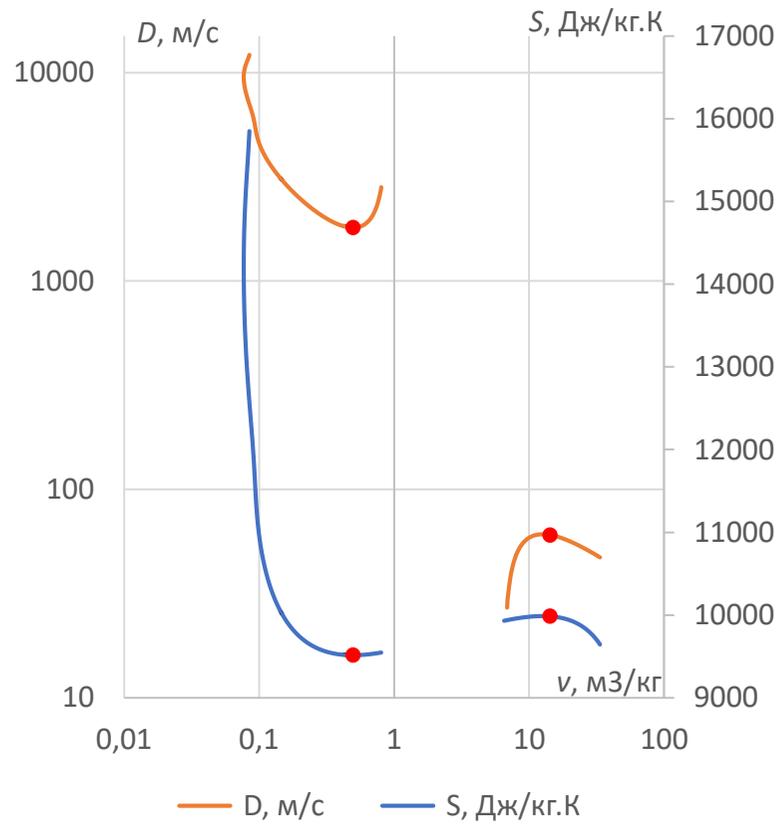
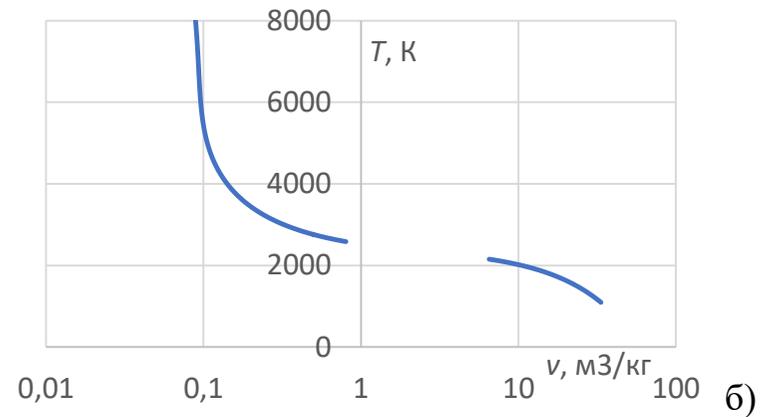


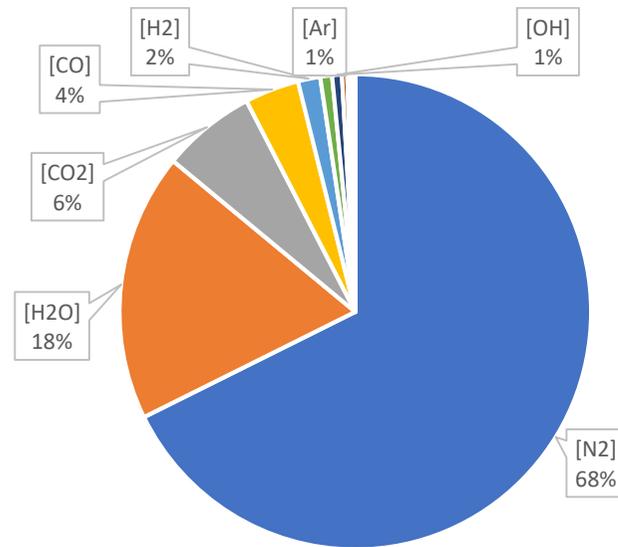
Рис. 3.12 – Зависимость скорости детонации ЧЖ и температуры от коэффициента избытка окислителя



а)



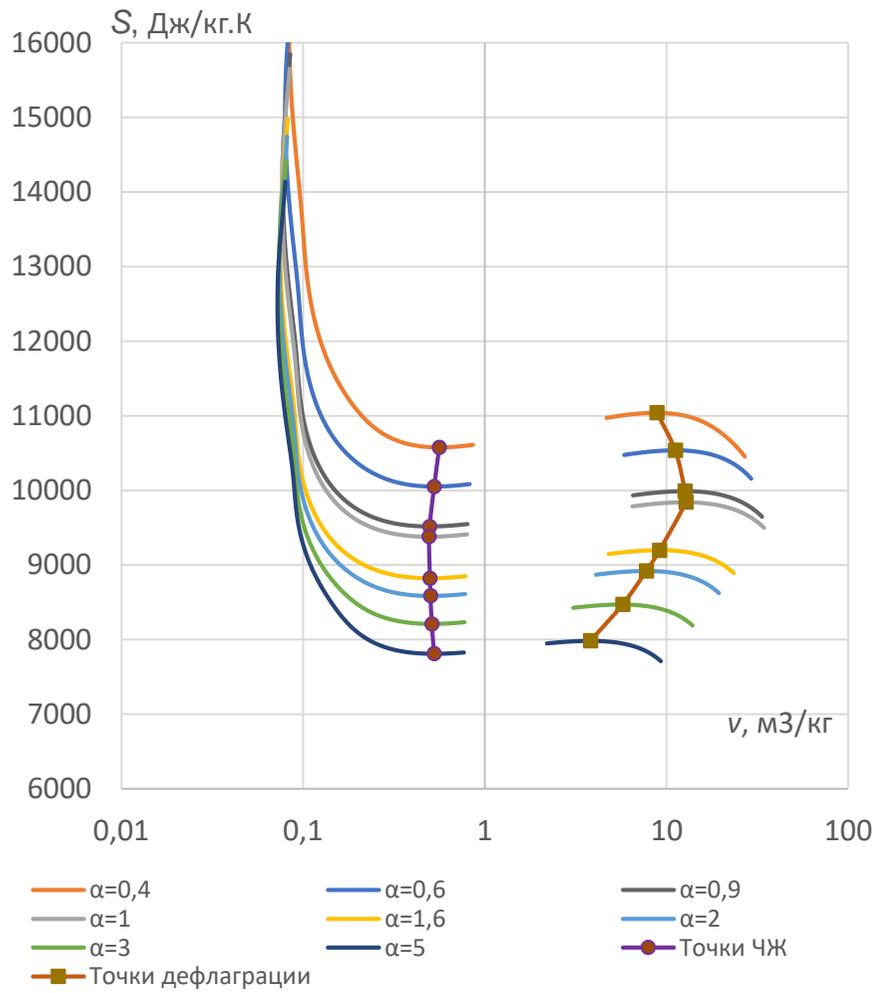
б)



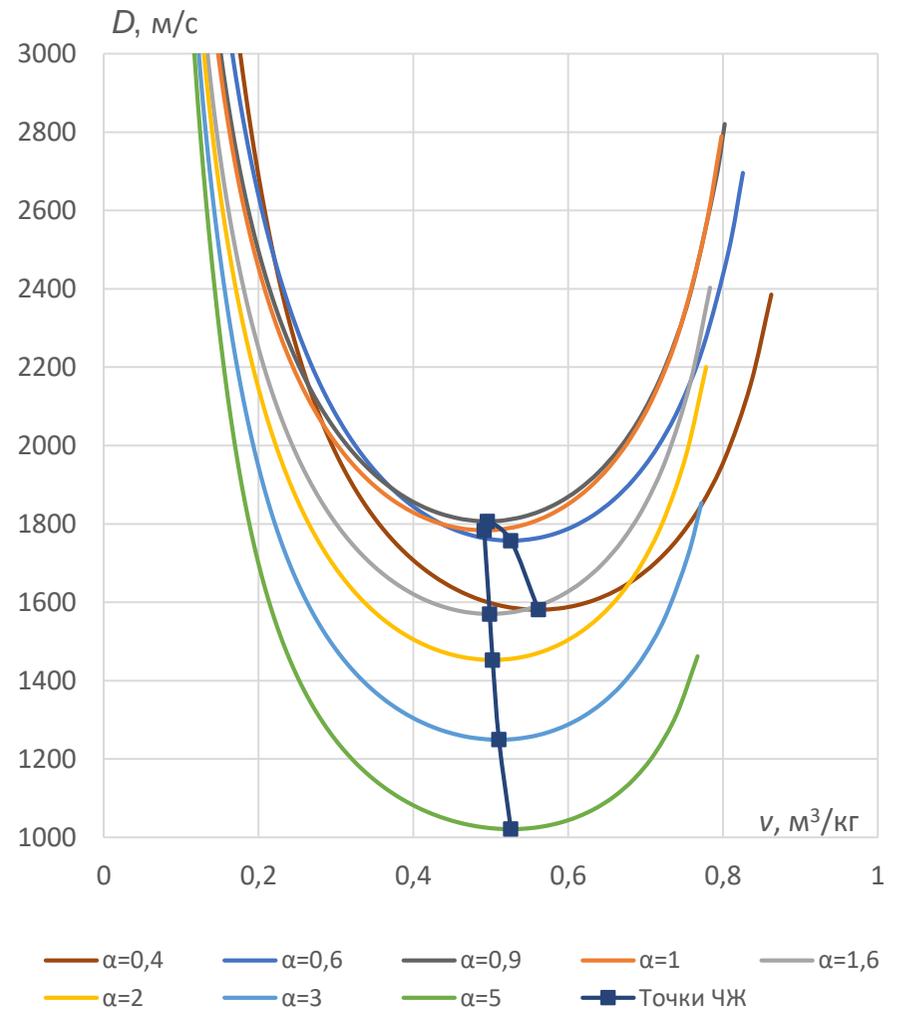
в)

Рис. 3.13 – Равновесная адиабата смеси  $CH_4$ +воздух при условиях  $\alpha = 0,9$ ;  $p_0 = 1 \text{ атм}$ ;  $T_0 = 298,15 \text{ К}$

а) Зависимость скорости распространения фронта разрыва и энтропии от удельного объема; б) Зависимости температуры смеси за фронтом; в) химический состав продуктов детонации в точек ЧЖ в мольных долях.



а)



б)

Рис. 3.14 – Равновесная адиабата смеси  $CH_4$ +воздух при изменении коэффициента избытка окислителя  $p_0=1$ атм,  $T_0=298,15$ К. а)  $S-v$ ; б) Детонационная часть  $D-v$

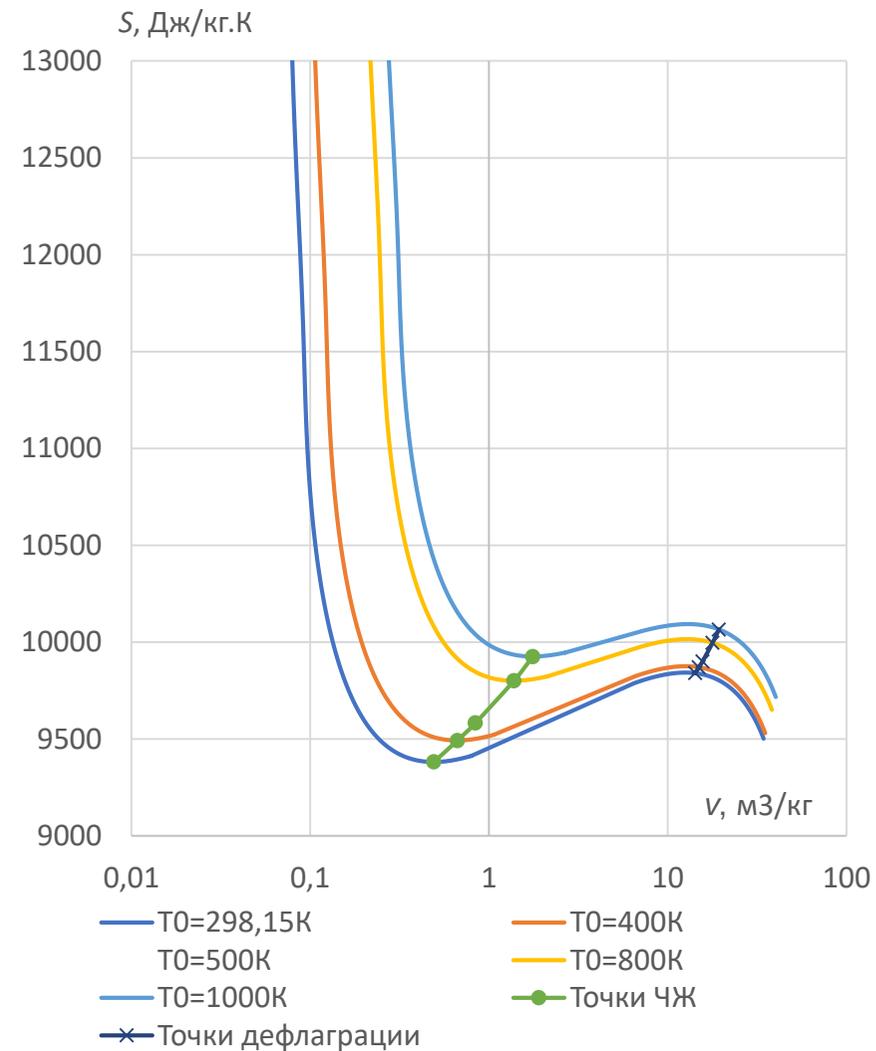
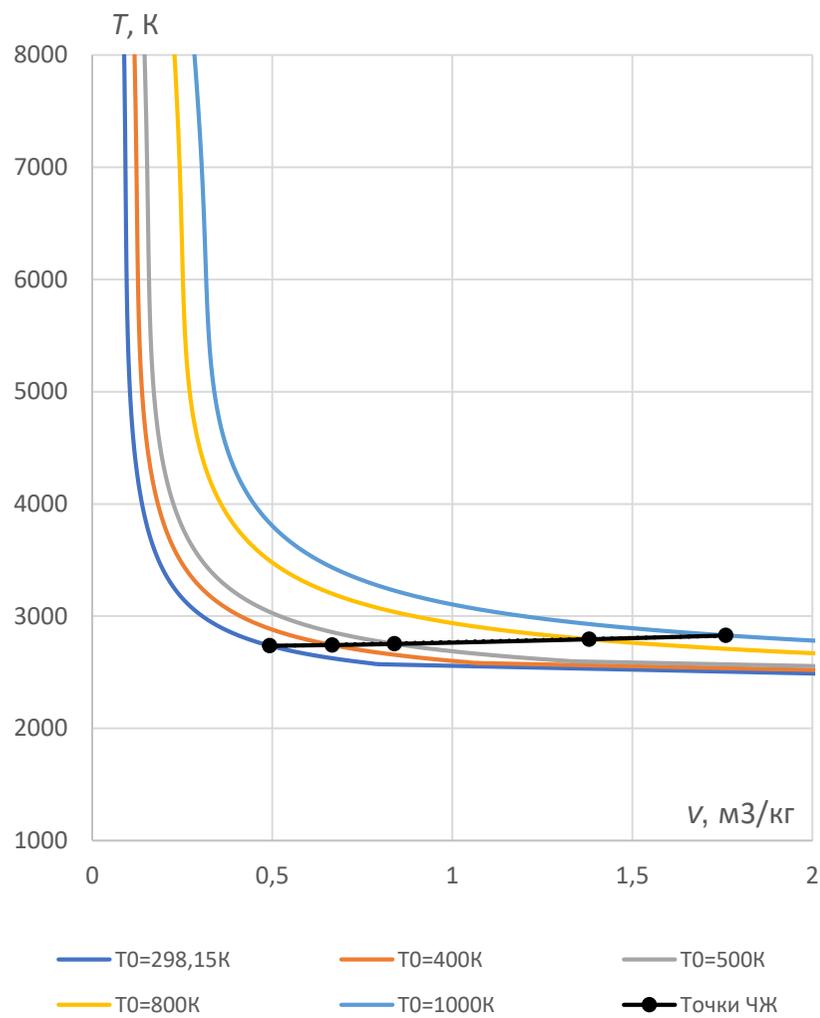


Рис. 3.15 – Равновесная адиабата стехиометрической смеси  $CH_4$ +воздух при изменении начальной температуры,  $p_0=1 \text{ атм}$ . а)  $T$ - $v$ ; б)  $S$ - $v$

Равновесная адиабата состоит из детонационной и дефлаграционной ветвей, на каждой из которых в точке экстремума одновременно достигается экстремальное значение и скорости фронта, и энтропии (Рис. 3.14).

На Рис. 3.15 представлен анализ влияния начальной температуры на характеристики равновесной адиабаты. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что начальная температура оказывает незначительное влияние на температуру и скорость детонации ЧЖ. При  $T_0 = 298,15\text{K}$  скорость детонации ЧЖ и температура соответственно равны 1783,6 м/с и 2737,5 К. При  $T_0 = 1000\text{K}$  - 1700,85 м/с; 2828,5К. Наблюдается малый прирост детонационной температуры при увеличении  $T_0$ .

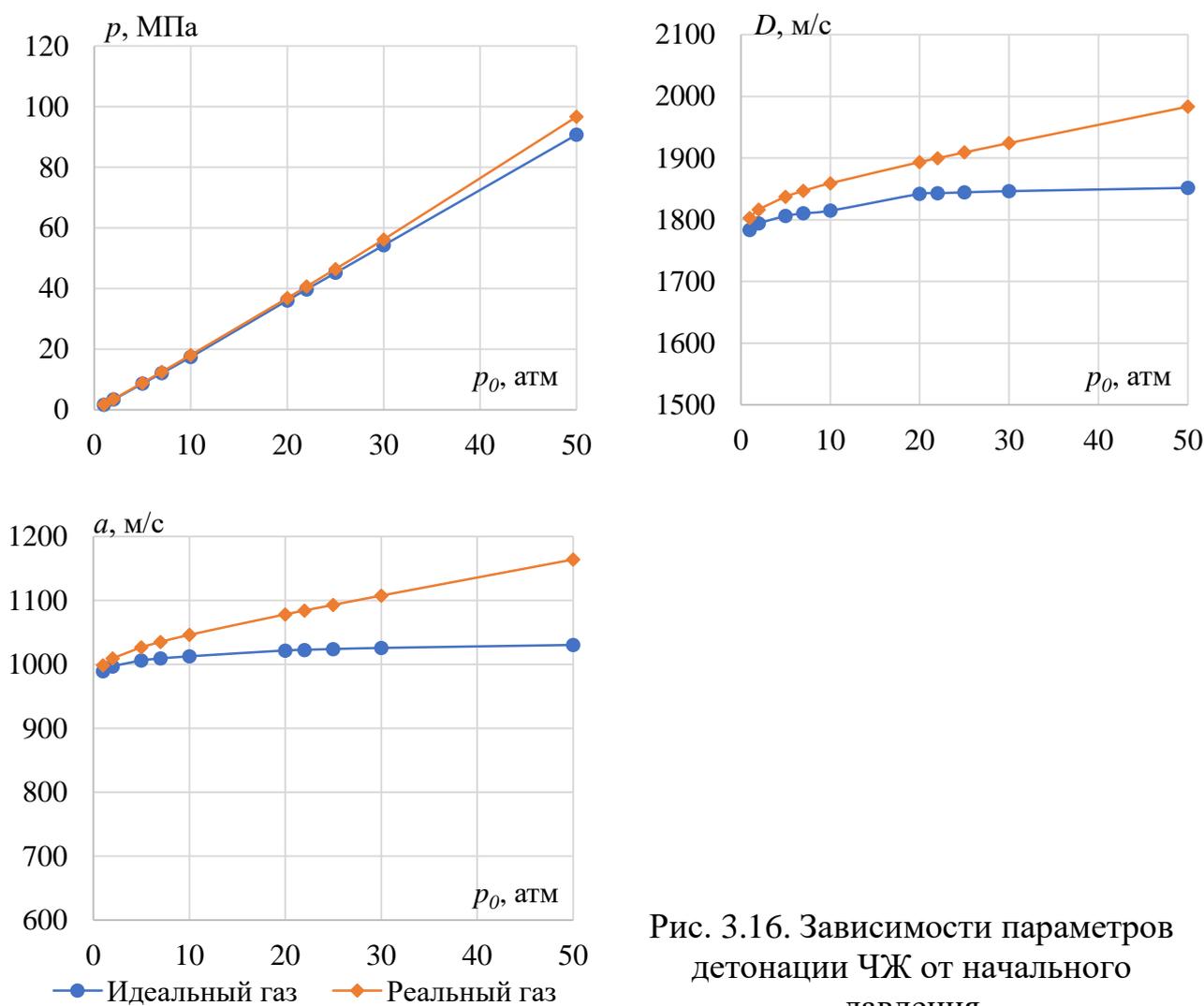


Рис. 3.16. Зависимости параметров детонации ЧЖ от начального давления

При изменении начального давление  $p_0$  от 1 атм до 50 атм наблюдается смещение точки ЧЖ в сторону большего давления при применении модели

реального газа (Рис. 3.16). При начальном давлении 50 атм давление в волне ЧЖ может достигнуть 96,7МПа для модели реального газа и 90,8МПа – совершенного газа. При этом по сравнению с совершенным газом при росте начального давления скорость детонации и скорость звука в точке ЧЖ повышаются, при  $p_0 = 50$  атм отличие достигает 13%.

На Рис. 3.17 и Рис. 3.18 представлена равновесная адиабата продуктов сгорания стехиометрической метано-воздушной смеси для начального давлении  $p_0=1$ атм и  $p_0=10$ атм.

При невысоком начальном давлении характеристики газа для совершенного и реального газа практически совпадают (Рис. 3.17). С ростом  $p_0$  диаграммы  $p(v)$  и  $S(v)$  для реального газа перемещается вправо в сторону увеличения удельного объема  $v$ . Для  $p_0=10$ атм при давлении газа за скачком  $p \approx 40$ МПа наблюдается отличие удельного объема  $\Delta v \approx 4\%$ ,  $\Delta a \approx 5\%$  и может увеличиться до 10% для удельного объема и 11% для скорости звука при  $p \approx 200$ МПа (Рис. 3.18). Это отличие может объясниться сжимаемостью газа в модели реального газа. При этом значение температуры  $T$ , скорости распространения фронта детонации  $D$  практически не меняются для каждого зафиксированного значения давления  $p$ .

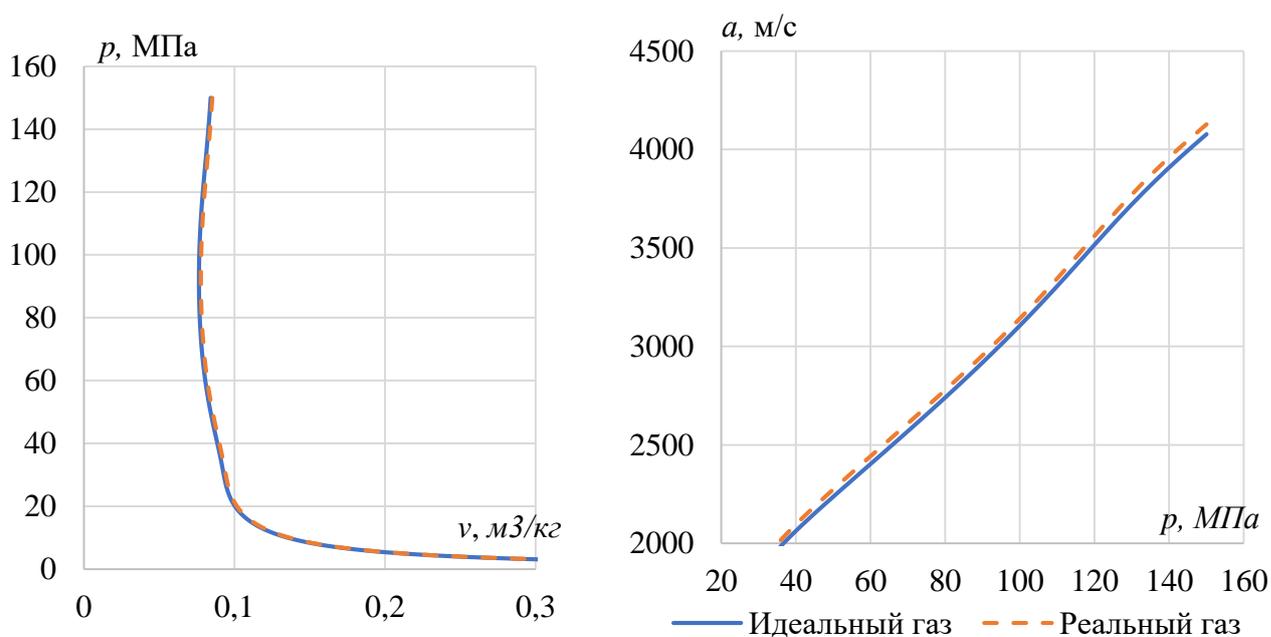


Рис. 3.17 – Равновесная адиабата метана в воздухе при  $p_0=1$ атм

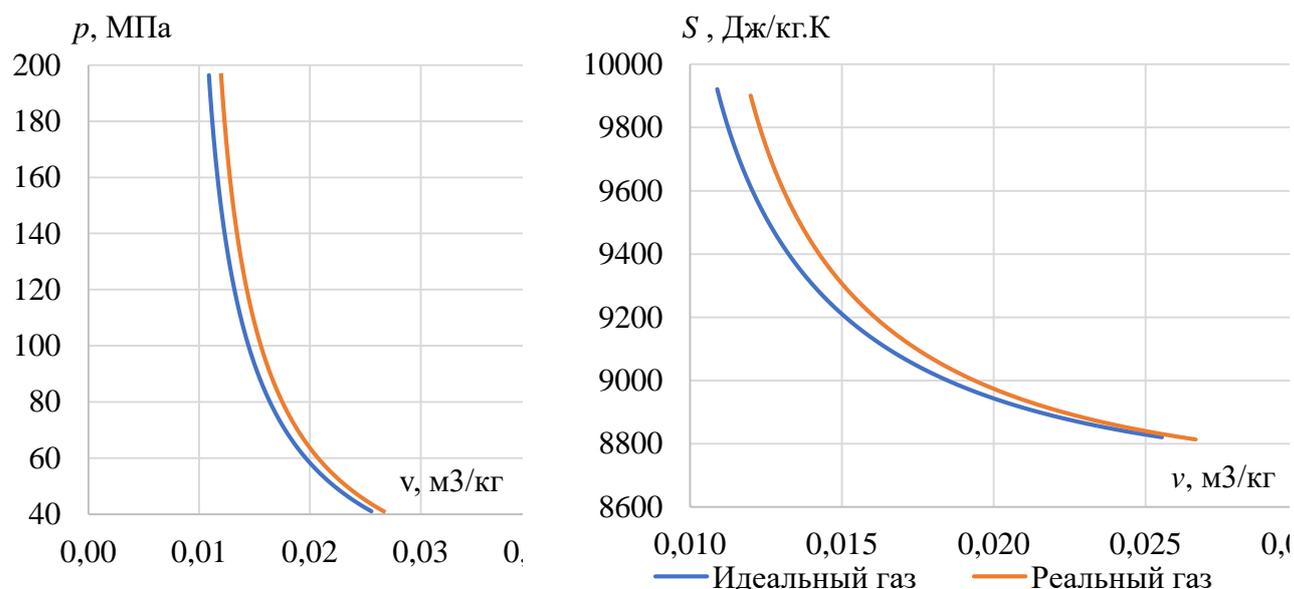


Рис. 3.18 – Равновесная адиабата метана в воздухе при  $p_0=10\text{атм}$

Стоит отметить, что в зоне повышенного начального давления  $p_0$  необходимо учитывать свойства реального газа при исследовании характеристик равновесной адиабаты в тех точках, где удельный объем задается относительно маленьким значением. Из-за высокой наклонности характерной диаграммы на фазовых плоскостях  $p$ - $v$ ,  $S$ - $v$ . в области повышенного начального давления результаты расчетов с использованием модели совершенного газа может существенно отличаться от реального газа (см. Таблица 3.1, Рис. 3.19).

Таблица 3.1 – Сравнение характеристик при заданном удельном объеме для различных моделей газа

	$v$ , м <sup>3</sup> /kg	$T$ , К	$p$ , МПа	$S$ , Дж/кг.К	$a$ , м/с	$u$ , м/с	$D$ , м/с
Идеальный газ	0,012	5228,0	148,75	9609,395	1464,789	3365,715	3892,769
Реальный газ	0,012	6001,5	196,39	9900,76	1785,638	3870,729	4476,362
$\Delta$	0%	15%	32%	3%	22%	15%	15%

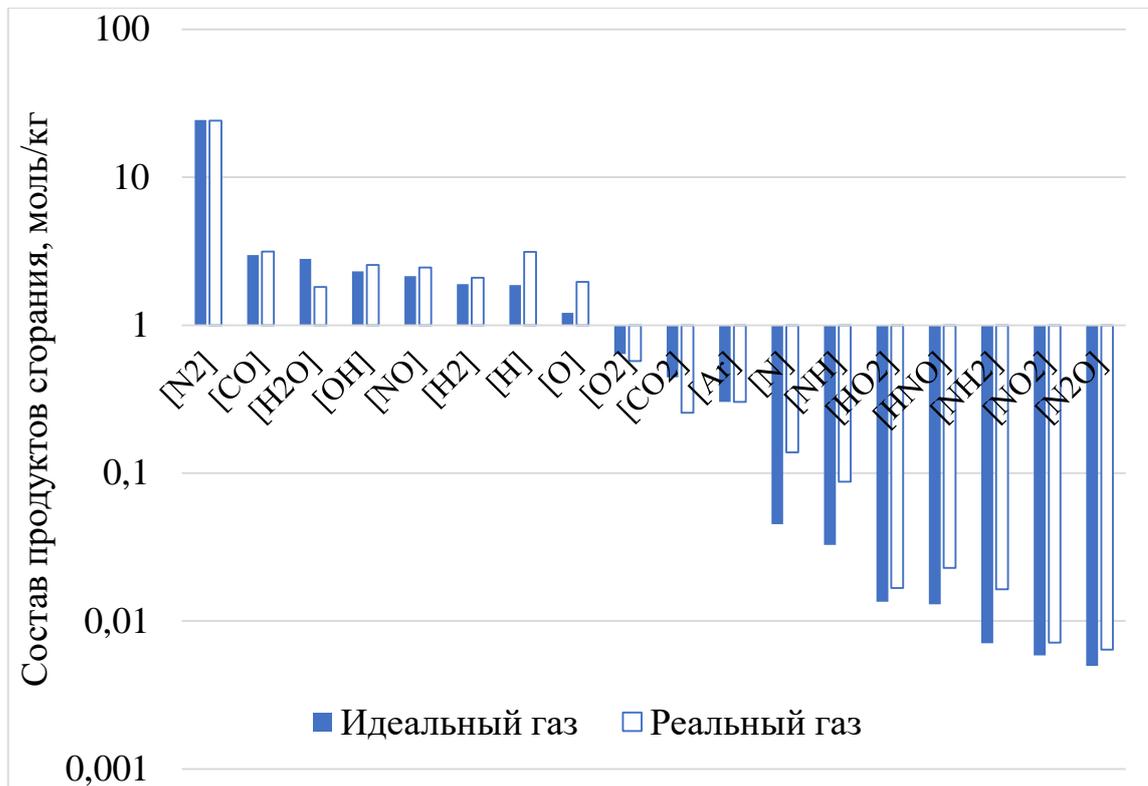


Рис. 3.19 – Состав продуктов сгорания при  $v=0,012 \text{ м}^3/\text{кг}$ ;  $p_0=10 \text{ атм}$

### 3.2.4. Характеристика ударной адиабаты воздуха в зависимости от начального давления

В пункте 3.2.2 была рассмотрена равновесная ударная адиабата для случая горючих газовых смесей, когда адиабата состоит из детонационной и дефлаграционной ветвей, разделенных нефизическим участком. Приведем также результаты численного моделирования равновесной ударной адиабаты для однократно ионизированного воздуха [117]. Давление воздуха перед ударной волной варьировалось от 0,1МПа до 2МПа. Температура принималась равной 298,15К. Начальный массовой химический состав  $23,15\% \text{ O}_2 + 75,5\% \text{ N}_2 + 1,292\% \text{ Ar} + 0,058\% \text{ CO}_2$ . На рис. 3.20 приведены равновесные ударные адиабаты для начальных давлений 0,1МПа; 0,5МПа; 1МПа; 2МПа. Видно, что в отличие от горючих смесей равновесная адиабата воздуха является непрерывной кривой, проходящей через точку, соответствующую состоянию перед ударной вольной. Нефизический участок отсутствует.

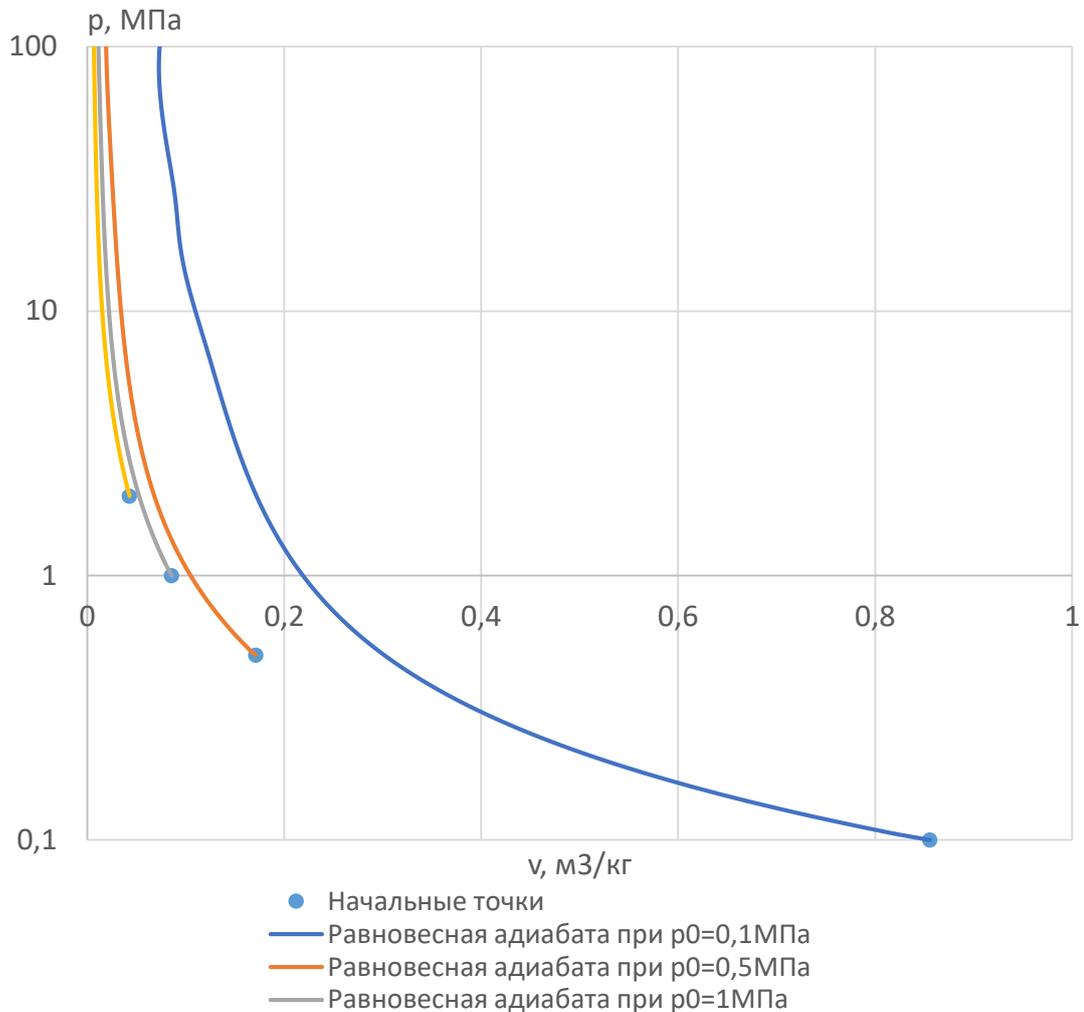


Рис. 3.20 – Равновесная адиабата воздуха при различных давлениях перед ударной волной,  $T_0 = 298,15 K$ .

На рис. 3.21 представлены равновесная и замороженная ударные адиабаты воздуха при стандартных условия перед ударной волной  $p_0 = 0,1 MPa; T_0 = 298,15 K$ . Адиабаты практически совпадают до точки  $v = 0,15 m^3 / кг; p = 3,24 MPa; D = 1834 м / с$  (отличие параметров меньше 0,5%). При росте давления за ударной волной происходит процесс диссоциации и ионизации, что приводит к немонотонностям на графике равновесной адиабаты. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными [118].

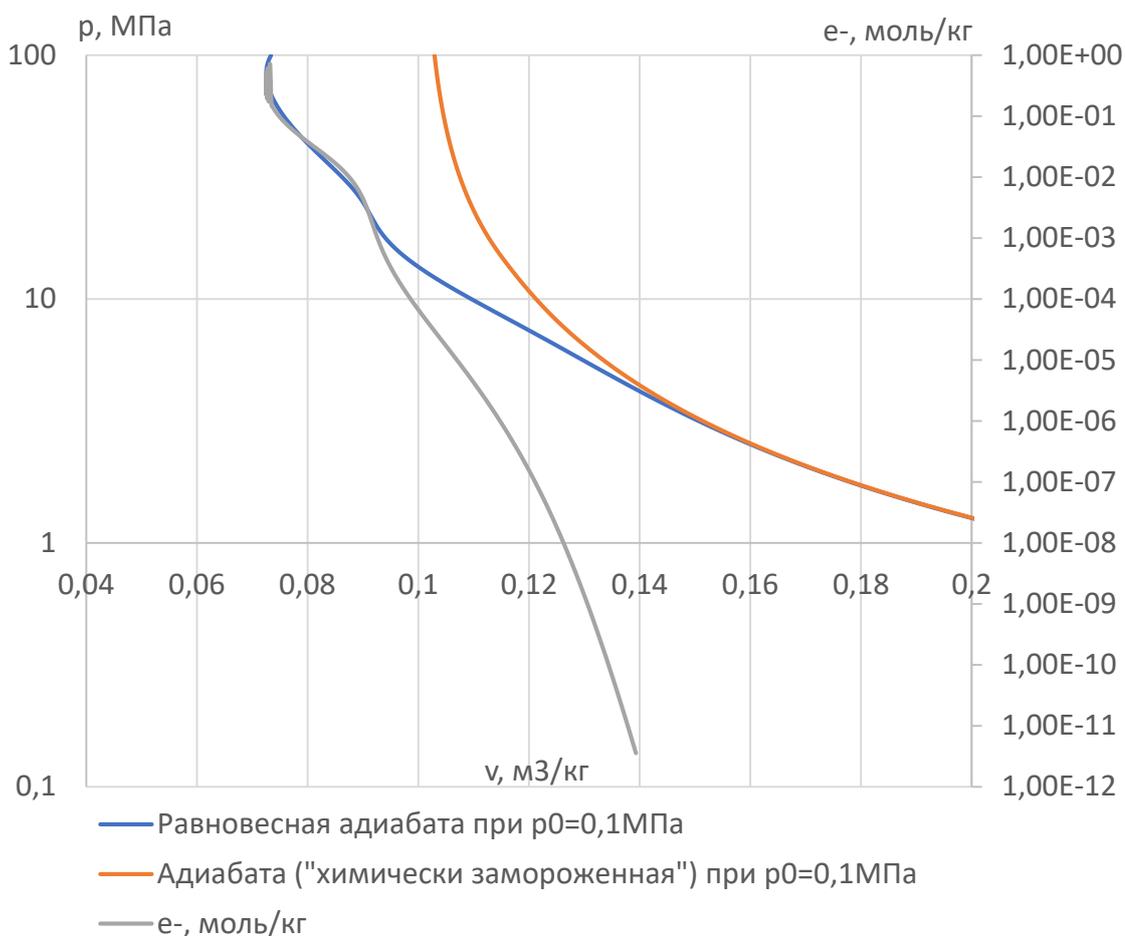


Рис. 3.21 – Равновесная и «химически замороженная» адиабаты воздуха при стандартных условия перед ударной волной.

### Выводы

В третьей главе приводятся физико-математические модели, вычислительные алгоритмы и результаты численного моделирования изэнтропического расширения продуктов сгорания с учетом образования ионизированных компонентов. Рассматривалось течение в сопле жидкостного ракетного двигателя в одномерной в одномерной стационарной равновесной постановке. Исследовалось влияние давления в камере сгорания и концентраций щелочных добавок на степень ионизации продуктов сгорания.

Для метано-воздушной горючей смеси численно были построены равновесные ударные адиабаты в широком диапазоне начальных параметров с учетом свойств реального газа. Проанализированы особенности в реализации

алгоритма численного моделирования с использованием вириального уравнения состояния реального газа. Показано, что при начальном давлении 50 атм детонационное давление Чепмена-Жуге может достигнуть 96,7 МПа. В этом случае использование модели совершенного газа приводит к отличию по давлению за фронтом детонации на 13%. При фиксированном объеме результаты расчета с использованием модели совершенного газа при повышенном начальном давлении могут существенно отличаться от реального газа – более чем на 30% по давлению.

Проанализированы особенности ударных адиабат негорючих смесей на примере воздуха. В отличие от горючих смесей равновесная адиабата воздуха является кривой, проходящей через точку, соответствующую состоянию перед ударной волной. Процесс диссоциации и образования ионизированных частиц приводит к существенной немонотонности равновесных ударных адиабат.

## Глава 4. Задача о распаде произвольного разрыва в детонирующем газе

### 4.1. Введение

Классическая модель детонационного горения предполагает, что за скачком уплотнения горючая смесь сгорает мгновенно, образуя детонационную волну (ДВ), в которой происходит процесс преобразования химической энергии в тепловую. Задача о распаде разрыва на границе инертного и горючего газов была впервые сформулирована и решена Бам-Зеликовичем Г.С. [119]. Задача о распаде произвольного разрыва является одним из основных элементов численных методов решения уравнений газовой динамики, базирующихся на методе С.К. Годунова [120]. В работах [121, 91] приводится обобщение вычислительного алгоритма точного решения задачи о распаде произвольного разрыва на случай равновесно реагирующей смеси совершенных газов.

Моделирование процессов детонации и изучение структуры детонационной волны помимо знания кинетики химических реакций, также требует знания уравнения состояния продуктов детонации. В данной главе рассматривается применение уравнения состояния реального газа с вириальными коэффициентами для определения характеристик продуктов сгорания при распаде разрыва на границе между инертным и детонирующим газом.

### 4.2. Физико-математическая модель

Рассмотрим задачу о распаде произвольного разрыва на границе между инертным газом и детонирующей смесью [102-104]. Рассматривается бесконечный канал постоянного сечения, разделенный мембраной. Слева от мембраны находится инертный газ, справа – горючая смесь (рис. 4.1). Считается, что в начальный момент времени мембрана мгновенно удаляется и по горючей смеси начинает распространяться детонационная волна.

Возникающее течение является автомодельным. Скорости всех волн постоянны, а газодинамические параметры зависят только от отношения  $\xi = x/t$ . Для детонирующих горючих смесей детонационная волна может распространяться

либо в режиме Чепмена-Жуге (ДВ ЧЖ), либо в пересжатом режиме. Скорость волны детонации в режиме Чепмена-Жуге относительно продуктов детонации звуковая, а пересжатой — дозвуковая [58, 61, 116]. Из тех же соображений, что и при классификации возможных конфигураций в классической задаче [120] о распаде разрыва, получаем, что по инертному газу может распространяться либо ударная волна, либо веер волн разрежения, а по детонирующему газу — либо детонационная волна в режиме Чепмена-Жуге с присоединённой к ней волной разрежения (ВР), либо пересжатая волна детонации как разрыв, разделяющий области течения с постоянными значениями газодинамических параметров. Между волнами образуется контактный разрыв (КР), отделяющий инертный газ от продуктов сгорания.

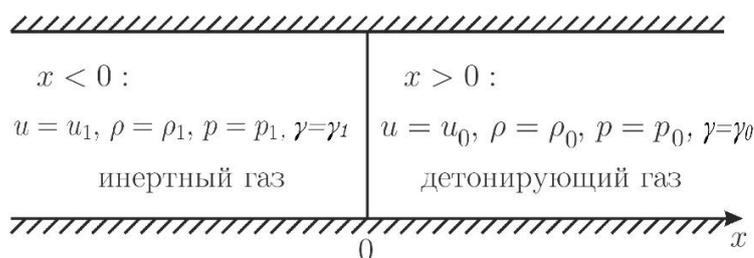


Рис. 4.1– Схема, иллюстрирующая постановку задачи о распаде разрыва с детонационной волной;  $u$  – скорость,  $p$  – давление,  $\rho$  – плотность,  $\gamma$  – химический состав

На рис. 4.2 на плоскости  $x - t$  показаны все возможные конфигурации волн, возникающих при распаде разрыва с детонационной волной [119].

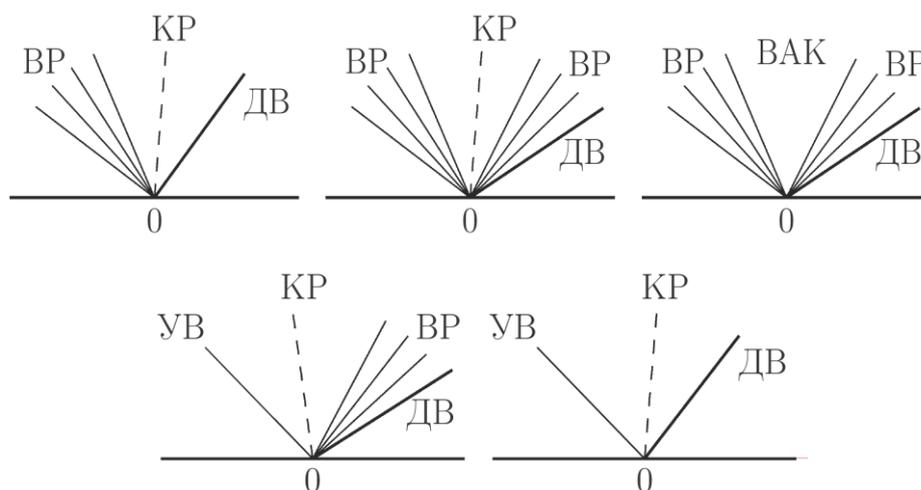


Рис. 4.2– Возможные конфигурации волн (ДВ — детонационная волна, ВР — волна разрежения, УВ — ударная волна, КР — контактный разрыв, ВАК — вакуум).

Для того чтобы найти связь между параметрами среды до и после фронта ударной или детонационной волны, воспользуемся законами сохранения массы, импульса и энергии:

$$\begin{aligned} \rho(D - u_D) &= \rho(D - u_3) \\ p_D + \rho(D - u_D)^2 &= p_3 + \rho_3(D - u_3)^2 \\ \rho_D(D - u_D) \left( U_D + \frac{p_D}{\rho_D} + \frac{(D - u_D)^2}{2} \right) &= \rho_3(D - u_3) \left( U_3 + \frac{p_3}{\rho_3} + \frac{(D - u_3)^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.1)$$

где  $u, D, \rho, p, U, T$  соответственно скорость газа, скорость фронта детонации, плотность, давление, внутренняя энергия и температура. Индекс «Д» обозначает параметры течения до ударной волны, «3» - за ударной волной.

Из системы (4.1) можно получить уравнение для ударной адиабаты (УА):

$$H - H_m - \frac{1}{2}(p - p_m) \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_m} \right) = 0, \quad m = 1, 2 \quad (4.2)$$

и соотношения, связывающие перепады скорости, давления и плотности на ударной волне:

$$\begin{aligned} u - u_1 + \sqrt{\left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho} \right) (p - p_1)} &= 0 \quad \text{- для левой ударной волны,} \\ u - u_2 - \sqrt{\left( \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho} \right) (p - p_2)} &= 0 \quad \text{- для правой ударной волны.} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Система уравнений одномерных нестационарных течений с плоскими волнами, зависящая лишь от переменной  $\xi = x/t$  может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} (u - \xi) \frac{d\rho}{d\xi} + \rho \frac{du}{d\xi} &= 0 \\ (u - \xi) \frac{du}{d\xi} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{d\xi} &= 0 \\ (u - \xi) \frac{dS}{d\xi} &= 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Система (4.4) имеет два решения. Первое описывает однородное состояние газа  $u = const, \rho = const, p = const$ . Второе представляет собой решение для центрированных волн Римана:

$$\begin{cases} \xi = \frac{dx}{dt} = u \pm a, du \pm \frac{1}{\rho a} dp = 0 \\ S = const \end{cases} \quad (4.5)$$

где  $S$  – энтропия.

Из системы (4.5) получим соотношения, связывающие параметры до и после веера вол разрежения:

$$u - u_1 + \int_{p_1}^p \frac{dp}{\rho a} = 0 \quad \text{- для левого веера,} \quad (4.6)$$

$$u - u_2 - \int_{p_1}^p \frac{dp}{\rho a} = 0 \quad \text{- для правого веера}$$

$$S = S_m, m = 1, 2 \quad \text{- условие сохранения энтропии.}$$

Как отмечалось в [41, 27, 87, 122, 113, 123, 48, 77] выбор уравнения состояния имеет определяющее значение для точного расчета параметров детонации Чепмена-Жуге равновесного состава и свойств продуктов детонационного превращения. Для описания поведения реального газа при повышенных давлениях необходимо учитывать межмолекулярное взаимодействие и собственный объем молекул. Для решения инженерных задач используются в основном эмпирические, полуэмпирические и теоретические уравнения состояния реального газа. В рамках настоящего исследования было использовано упрощенное вириальное уравнение состояния и однофлюидная модель смешения [98, 92, 124]:

$$\frac{pv}{R_0 T \gamma} = 1 + \frac{B\gamma}{v} + \frac{C\gamma^2}{v^2} \quad \text{или} \quad pv = zR_0 T \gamma, \quad (4.7)$$

где  $B, C$  – вириальные коэффициенты;  $z$  – параметр сжимаемости;  $\gamma = \sum \gamma_i$  – суммарное количество молей. Вириальные коэффициенты для чистого газа зависят только от его температуры и могут быть определены теоретически обоснованным

методом. Конкретные выражения для вириальных коэффициентов были приведены в работе [124].

Для смесей газов находящихся, слева и справа от исходного разрыва соблюдаются условия сохранения химических элементов:

$$\sum_{i=1}^N A_K^i \gamma_i = \gamma_K^o, K = 1, \dots, N_e, \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N \quad (4.8)$$

где  $A_k^i$  - матрица состава, количество атомов  $k$ -ого элемента в  $i$ -ом веществе;  $\gamma_k^o$  - заданная мольно-массовая концентрация  $k$ -ого элемента – определяемая по исходному составу. В силу того, что в физико-математической модели учитывается возможность появления ионизованных веществ в продуктах детонации, также должно соблюдаться условие электронейтральности:

$$\sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0, \quad (4.9)$$

где  $A_e^i$  - электрический заряд  $i$ -го вещества.

При переходе через детонационную волну химический состав смеси меняется. До ДВ горючая смесь остается в исходном состоянии, за ДВ находятся продукты сгорания, концентрации которых удовлетворяют соотношениям (4.8)-(4.9) и условиям термодинамического равновесия. В состоянии термодинамического равновесия концентрации химических компонентов являются неявно заданными функциями двух термодинамических параметров, например, давления и температуры, и химического (элементного) состава слева и справа от исходного разрыва соответственно. Особенности численного моделирования равновесного состояния при использовании уравнения состояния реального газа были рассмотрены в работе [70, 106-108]. Из второго закона термодинамики следует, что в состоянии равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума [14, 98]:

$$S(U, v, \vec{\gamma}) \rightarrow \max_{\vec{\gamma}}$$

при соблюдении условий постоянства объема  $dv = 0$  и внутренней энергии  $dU = 0$ .

При помощи метода неопределенных множителей Лагранжа задачу отыскания координат условного экстремума можно свести к решению системы нелинейных уравнений и неравенств. Функция Лагранжа имеет следующий вид:

$$\Lambda = S + \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_k \left( \sum_{i=1}^N A_K^i \gamma_i - \gamma_K^o \right) + \lambda_e A_e^i \gamma_i, \quad \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N$$

где  $\lambda_k$  - неопределенные множители функции Лагранжа.

Отсюда имеются [22, 116]:

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{p_0 V}{R_0 T} \right) + \frac{TS_i^0 - H_i^0}{R_0 T} + \frac{\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \lambda_j}{R_0} + \frac{A_e^i \lambda_e}{R_0} + \frac{\Delta \mu_i}{R_0 T}, \quad i = 1 \dots N \quad (4.10)$$

где  $\lambda_j, \lambda_e$  - множители Лагранжа,  $p_0 = 101325$  Па,  $T_0 = 298,15$  К;  $R_0 = 8,3144$  Дж/моль.К – универсальная газовая постоянная,  $\Delta \mu_i$  - слагаемое, учитывающее влияние свойства реальных газов на химический потенциал, являющееся функцией состояния  $\Delta \mu_i = \Delta \mu_i(p, T, \gamma)$ . Соотношения (4.3)-(4.6) можно рассмотреть как функции давления, поскольку составляющие могут выразиться через давление  $T = T(p), \rho = \rho(T), a = a(p)$ . Следовательно, решение задачи о распаде произвольного разрыва сводится к решению одного нелинейного уравнения относительно давления на контактном разрыве. Если вводим функции  $f(p, p_m)$ :

$$f(p, p_m) = \begin{cases} \int_{p_m}^p \frac{dp}{\rho a}, & p < p_m - \text{ для ВР} \\ \sqrt{\left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho} \right) (p - p_m)}, & p > p_m - \text{ для УР} \end{cases} \quad (4.11)$$

то решение задачи о распаде произвольного разрыва сводится к решению одного нелинейного уравнения относительно давления:

$$F(p) = u_2 - u_1 + f(p, p_1) + f(p, p_2) = 0. \quad (4.12)$$

Решить задачу о распаде разрыва - это значит определить реализуемую при конкретных параметрах конфигурацию, найти параметры течения слева и справа от контактного разрыва (на контактном разрыве, как известно, скорость и давление

газа непрерывны, а плотность, температура и концентрации могут претерпевать разрыв) и при необходимости рассчитать параметры внутри веера волн разрежения.

Решение рассматриваемой задачи можно разбить на несколько этапов. На первом этапе находятся параметры детонации Чепмена-Жуге, распространяющейся по исходной горючей смеси. Для этого решаются соотношения (4.1), дополненные уравнениями состояния и для газа за-водной – условиями термодинамического равновесия, а также условием Чепмена-Жуге:  $D - u = a$  ( $a$  – равновесная скорость звука). Используемая методика расчета состояния Чепмена-Жуге для случая уравнения состояния реального газа приведена в работе [124]. На втором этапе решается вспомогательная задача о распаде разрыва (рис. 4.3) с параметрами, равными  $u_1, p_1, \rho_1$  при  $x < 0$ , и найденными на первом этапе параметрами детонации Чепмена-Жуге  $u_{чж}, p_{чж}, \rho_{чж}$  при  $x > 0$ .

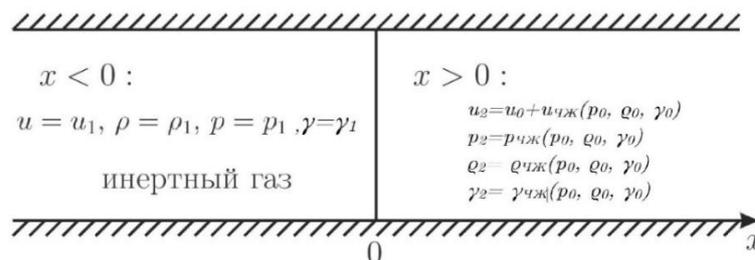


Рис. 4.3 – Схема вспомогательной задачи

Если в полученном решении, направо распространяется веер волн разрежения, то в исходной задаче реализуется конфигурация с детонационной волной Чепмена-Жуге и полученное решение является решением исходной задачи. Если при решении вспомогательной задачи образовалась ударная волна, движущаяся направо, то в исходной задаче реализуется ситуация с волной детонации в пересжатом режиме. В этом случае реализуется третий этап, на котором задача о распаде разрыва решается в соответствии с начальными условиями, приведенными на рис. 4.1. Необходимо отметить, что выполнение третьего этапа без предварительной реализации первого и второго может приводить к отсутствию решения.

Рассмотрим особенности при решении уравнения (4.12) с использованием (4.7) для газа высокого давления. Для его решения целесообразно применять метод Ньютона с параметром релаксации. На каждом шаге итерации новое приближение находится по формуле:

$$p^{n+1} = p^n - \alpha \frac{F(p^n)}{F'_p(p^n)}, \quad (4.13)$$

где  $0 < \alpha < 1$  – параметр релаксации. Для рассмотренных смесей в рамках этой статьи при программной реализации принятие  $\alpha = 0,4$  позволяет получить хорошую сходимость в определении давления на контактном разрыве.

Производную  $f(p, p_m)$  можно посчитать:

$$\frac{df(p, p_m)}{dp} = \begin{cases} \frac{1}{\rho a}, & p < p_m \\ \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho} \right) - \frac{p - p_m}{\rho^2} \left( \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{dp} \right), & p > p_m \end{cases} \quad (4.14)$$

$$2 \sqrt{\left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho} \right) (p - p_m)}$$

При этом:  $\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = - \frac{\left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p}$ ,  $\frac{dT}{dp}$  может быть определено с использованием

уравнения адиабаты Гюгонио (4.2):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{- \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_m} \right) - \frac{p - p_m}{2\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \frac{p - p_m}{2\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p},$$

где  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p}$ .

Окончательная формула для расчета производной  $\frac{dT}{dp}$  вне зависимости от

уравнения состояния газа имеет вид:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(C_p - C_v) \left( \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho} \right) - \frac{p - p_m}{2\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T}{C_p + \frac{p - p_m}{2\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p} \quad (4.15)$$

Значения  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ,  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_\rho$ ,  $\left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ ,  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho$  для реального

газа могут быть найдены решением системы уравнений для определения равновесной скорости звука, как описано в главе 2.

На каждом шаге итерации при известном давлении параметры газа (плотность, температура, химический состав) в волне разрежения находятся из условия изоэнтропичности (4.6). Система уравнений в этом случае имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_i = \ln \left( \frac{p_0 v}{RT} \right) + \frac{TS_i^0 - H_i^0}{RT} + \frac{\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \lambda_j}{R} + \frac{\lambda_e A_e^i}{R} + \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left( \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{l \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv, i = 1 \dots N \quad (4.16) \\ \left( \frac{H_l(T) - TS_l}{T} - \sum_{K=1}^{N_e} \lambda_K A_K^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \\ \sum_{i=1}^{N_e} A_K^i \gamma_i = \gamma_K^o, K = 1, \dots, N_e, \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N \\ \frac{pv}{RT\gamma} = z(v, T, \vec{\gamma}) \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \\ S_{cm} - \sum_i \gamma_i \left( S_i^0 - R \ln \frac{R_0 T \gamma_i}{p_0 v} \right) - \int_v^\infty \left( \frac{R \sum \gamma_i}{v} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \vec{\gamma}} \right) dv = 0 \\ p = p^n \end{array} \right.$$

где  $p^n$  - значение давления на  $n$ -ом итерационном шаге.

Большой расчетный объем при реализации алгоритма занимает определение интегральной функции для волны разрежения (4.11). На каждом шаге расчета интеграл может быть представлен в виде суммы двух составляющих:

$$f(p_i, p_j) = \int_{p_j}^{p_i} \frac{dp}{\rho a} = \int_{p_j}^{p_m} \frac{dp}{\rho a} + \int_{p_j}^{p_m} \frac{dp}{\rho a}, p_i < p_m < p_j.$$

Термодинамические параметры и химический состав в соответствии с  $p_i, p_m, p_j$  могут быть определены решением системы (4.16). Точность численного расчета интеграла в данном шаге равна:

$$\Delta f = \left| \frac{f_1 - f_2}{f_1} \right|;$$

где  $f_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_i a_i} + \frac{1}{\rho_j a_j} \right) (p_i - p_j),$

$$f_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_m a_m} + \frac{1}{\rho_j a_j} \right) (p_m - p_j) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\rho_i a_i} + \frac{1}{\rho_m a_m} \right) (p_i - p_m).$$

Если  $\Delta f < 10^{-6}$ , то  $f(p_i, p_j) \approx f_2$ . В противоположном случае расчетный процесс продолжится для двух составляющих интервалов  $f(p_i, p_m)$  и  $f(p_m, p_j)$ .

Со стороны ударной волны необходимо решить систему:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \gamma_i = \ln \left( \frac{p_0 v}{RT} \right) + \frac{TS_i^0 - H_i^0}{RT} + \frac{\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \lambda_k}{R} + \frac{\lambda_e A_e^i}{R} + \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left( \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma_i} \right)_{T, v, \gamma_{i \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv, i = 1 \dots N \\ \left( \frac{H_l(T) - TS_l}{T} - \sum_{k=1}^{N_e} \lambda_k A_k^l \right) \gamma_l = 0, l = N + 1, \dots, N + L \\ U - U_0 + \frac{1}{2} (p + p_0) (v - v_0) = 0, \text{ или } H - H_0 - \frac{1}{2} (p - p_0) (v + v_0) = 0 \\ \sum_{i=1}^{N_e} A_k^i \gamma_i = \gamma_k^0, K = 1, \dots, N_e, \gamma_i > 0, i = 1, \dots, N \\ \frac{pv}{RT\gamma} = z(v, T, \vec{\gamma}) \\ \sum_{i=1}^N A_e^i \gamma_i = 0 \\ p = p^n \end{array} \right. \quad (4.17)$$

Скорость газа на контактном разрыве вычисляется по формуле:

$$u = \frac{1}{2} (u_1 + u_2 - f(p, p_1) + f(p, p_2)) \quad (4.18)$$

Параметры внутри веера могут быть вычислены при заданной автомодельной переменной:

$$\xi = \frac{dx}{dt} = u_2 + a + \int_{p_m}^p \frac{dp}{\rho a} ; \quad \text{для ВР вправо} \quad (4.19)$$

$$\xi = \frac{dx}{dt} = u_1 - a - \int_{p_m}^p \frac{dp}{\rho a} ; \quad \text{для ВР влево}$$

Скорость УВ при рассчитанных параметрах на КР  $u$  и  $\rho$  находится по формуле:

$$D = \frac{\rho u - \rho_m u_m}{\rho - \rho_m} \quad (4.20)$$

Таблица 4.1

	$T$	$U$ , кДж/кг	$I$ , кДж/кг	$p$ , МПа	$v$ , м <sup>3</sup> /кг	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$S$ , Дж/кг.К
Левая система <i>He</i>	300	5,853	9,695	2	0,3116	3,209	25299,36
				5	0,1246	8,023	23395,98
				10	0,0623	16,047	21956,13
				20	0,0312	32,093	20516,28
				50	0,0125	80,234	18612,90
				100	0,0062	160,467	17173,05
Правая система $2H_2+O_2$	300	3,987	5,268	0,10	2,0787	0,48	13408,54
				0,50	0,4157	2,41	12293,37
				0,70	0,2970	3,37	12060,23
				1,00	0,2079	4,81	11813,09
				1,50	0,1386	7,22	11532,14
				2,00	0,1039	9,62	11332,81
				3,00	0,0693	14,43	11051,87
				4,00	0,0520	19,24	10852,53
				5,00	0,0416	24,05	10697,92

#### 4.1. Влияние свойств реального газа на распад произвольного разрыва в детонирующем газе

Была решена задача о распаде разрыва на границе гелий – стехиометрическая водородно-кислородная горючая смесь. Левое пространство заполнено  $He$  с температурой  $T_0 = 300K$ , давлением  $p_1 = 2...100MPa$  [125]. Правая система состоит из стехиометрической газовой смеси  $H_2-O_2$  с температурой  $T_1 = 300K$  и давлением  $p_0$ , варьируемым от  $0,1MPa$  до  $2MPa$ . Параметры двух систем приведены в таблице 4.1.

В расчетную модель входит 23 веществ:  $O_2, H_2, H^+, H^-, H, H_2^+, H_2O^+, H_2O, H_2O_2, H_3^+, H_3O^+, HO_2, HO_2^-, O^-, O, O^+, O_2^-, O_2^+, O_3, OH, OH^+, OH^-, e^-$ .

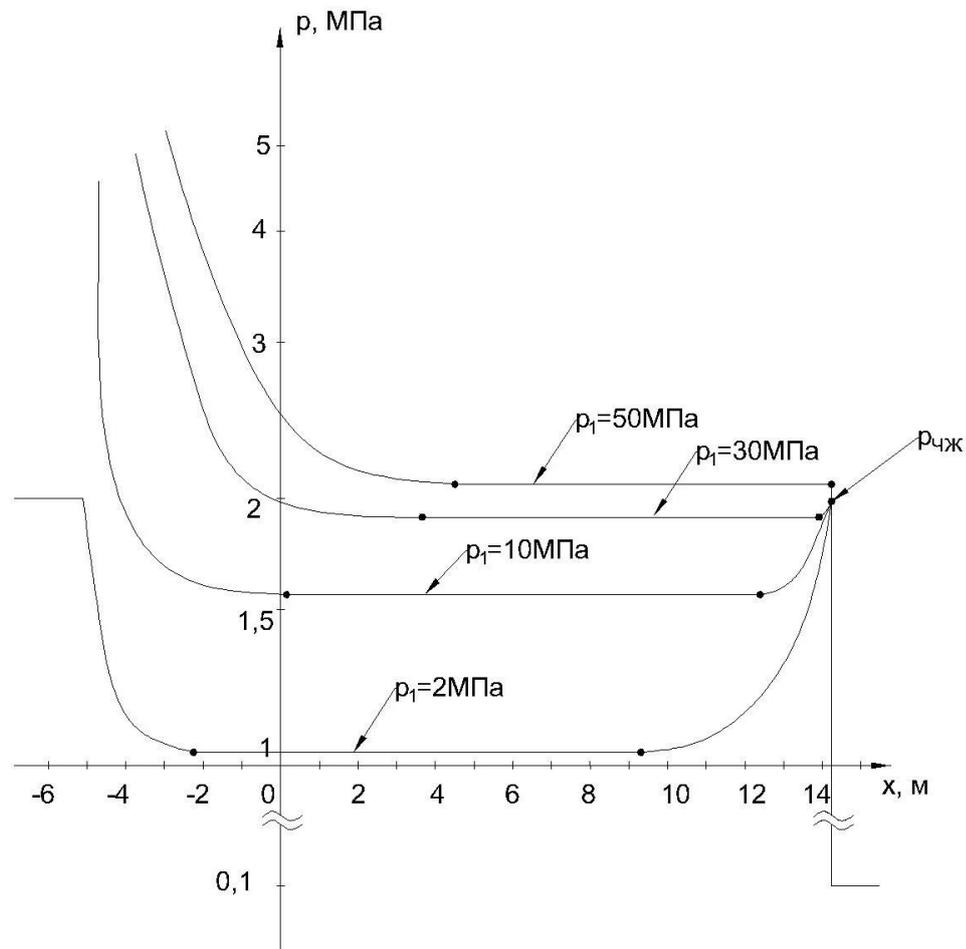


Рис. 4.4 – Распределение давлений в момент  $t = 0,005c$  при различных давлениях инертного газа,  $p_0 = 0,1MPa$

Проведено численное исследование влияния давления инертного газа на изменение конфигураций разрыва. На рис. 4.4 представлено распределение давлений при изменении давления  $He$  при  $p_0 = 0,1 МПа$  в момент  $t = 0,005 с$ . Во всем рассмотренном диапазоне давлений инертного газа  $p_1 = 2...100 МПа$  влево образуется только ВВР. Ширина веера в инертном газе уменьшается по мере уменьшения его давления. При высоких давлениях  $p_1$  вправо возникает пересжатая ДВ в продуктах сгорания  $H_2+O_2$ . Значение давления этой волны стремится к давлению ЧЖ при убывании давления инертного газа. При давлении  $p_1 \approx 39,6 МПа$  наблюдается образование ВВР в продуктах сгорания, примыкающий к волне ЧЖ. Расширение примыкающей волны разрежения сопровождается дальнейшим уменьшением давления инертного газа.

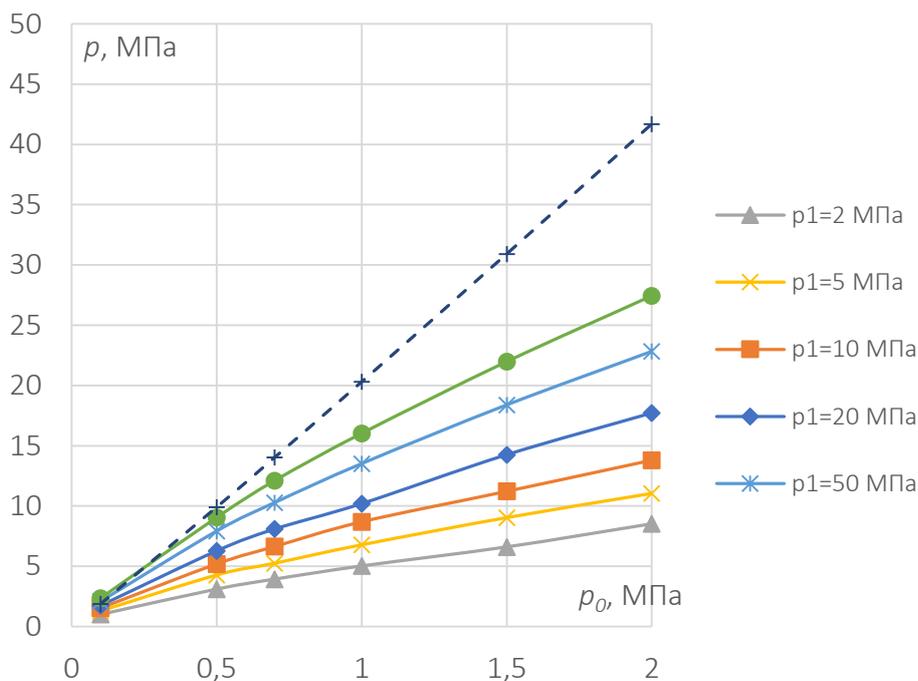


Рис. 4.5 – Изменение давления на контактном разрыве при различных давлениях начальной системы и инертного газа с учетом реальных свойств газа

Анализ полученных результатов показал, что при начальном давлении  $p_0 \geq 0,5 МПа$  направо распространяется только волна разрежения, примыкающая к детонационной волне Чепмена-Жуге (рис. 4.5 – 4.9). При этом давление детонации Чепмена-Жуге в зависимости от начального давления  $p_0$  может отличаться на

5,67%, если использовать модель реального газа. При  $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $p_1 \geq 50 \text{ МПа}$  реализуется исключительно пересжатая волна детонации.

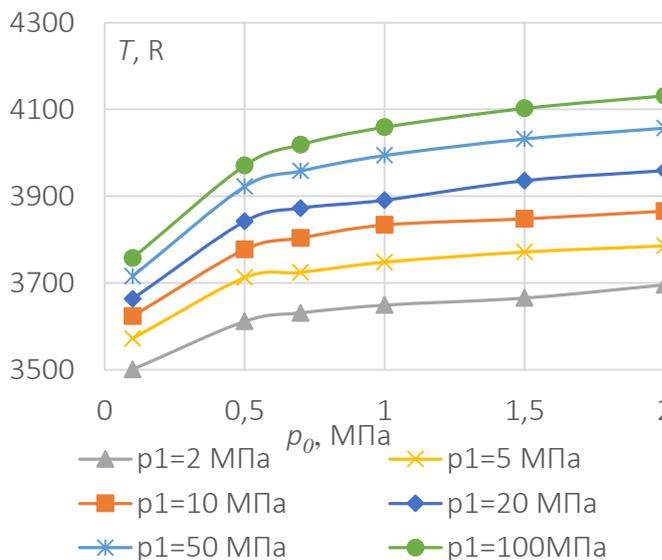


Рис. 4.6 – Изменение температуры справа контактного разрыва при различных давлениях начальной системы и инертного газа

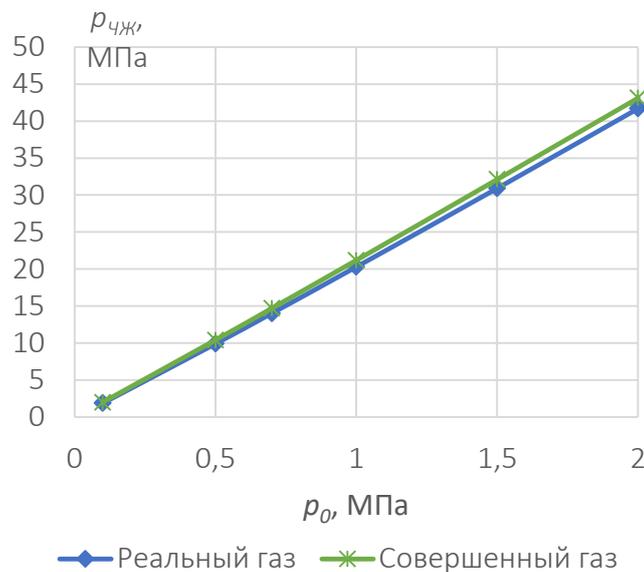


Рис. 4.7 – Сравнение давления на детонационном ударе ЧЖ для разных моделей газа

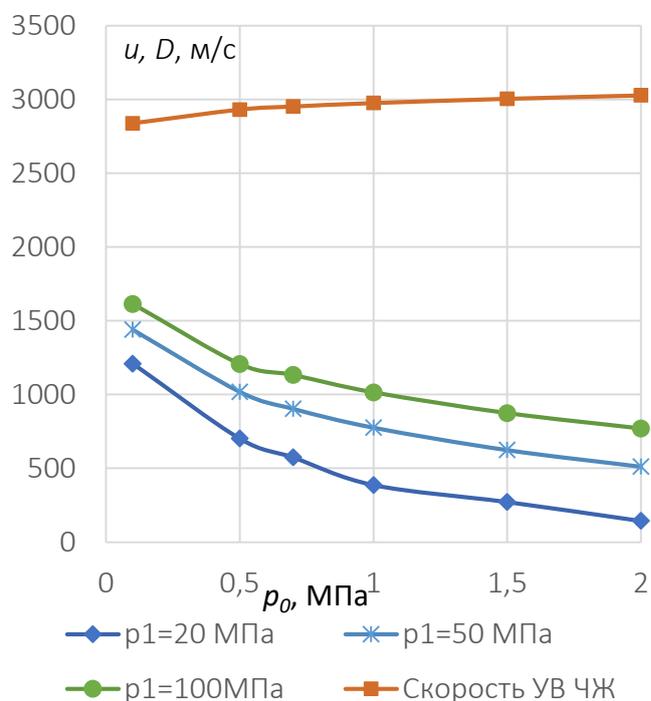


Рис. 4.8 – Скорость газа на контактом разрыве в зависимости от давлений

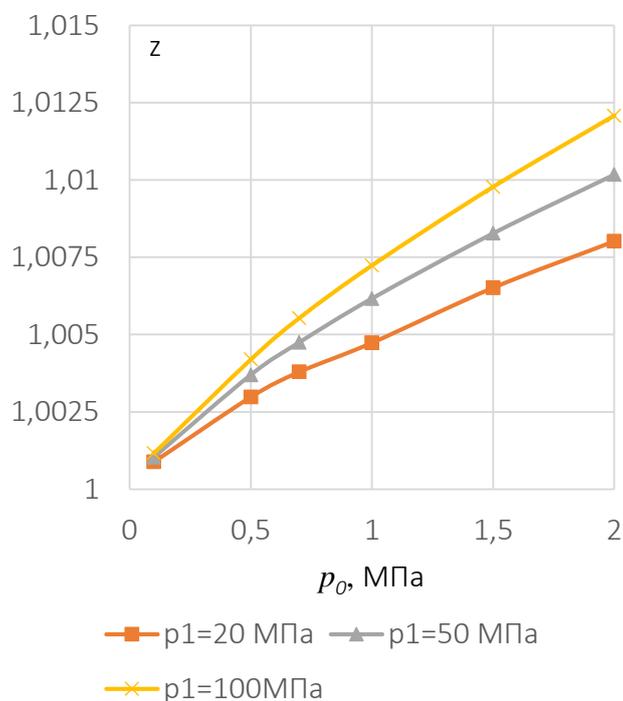


Рис. 4.9 – Параметр сжимаемости термодинамической системы справа от контактного разрыва в зависимости от давлений

Рассмотрим решение задачи о распаде разрыве для детонирующего газа в покое газе. Пусть левое полупространство заполнено аргоном с температурой  $T_l=300\text{K}$  и давлением  $p_l$  до 100МПа, правое – стехиометрической метано-воздушной смесью, температура -  $T_0 = 300\text{K}$ , давление варьируется от  $p_0$  до 5МПа. Предполагаем, что состав левого полупространства остается неизменным  $\gamma_i = const$ . Рассматриваемые начальные данные приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

	$T$	$U$ , кДж/кг	$I$ , кДж/кг	$p$ , МПа	$v$ , м <sup>3</sup> /кг	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$S$ , Дж/кг.К
Левая система <i>Ar</i>	300	0,59	0,97	5,00	0,0125	80,08	3062,42
				10,00	0,0062	160,15	2918,15
				20,00	0,0031	320,31	2773,88
				50,00	0,0012	800,77	2583,17
				70,00	0,0009	1121,08	2513,14
				100,00	0,0006	1601,55	2438,91
Правая система Метан - воздух	300	-258,34	-257,78	0,10	0,90	1,11	7222,54
				0,50	0,18	5,56	6740,12
				1,00	0,09	11,12	6532,35
				2,00	0,04	22,24	6324,58
				5,00	0,02	55,60	6049,92

Как доказано в [124] при увеличенном начальном давлении целесообразно рассмотреть отличие равновесного термодинамического состояния с применением модели реального газа от совершенного. При численном моделировании считается, что в состав продуктов сгорания входит 74 веществ:  $O_2, N_2, Ar, CO_2, C, CH_2, CH_3, CH_2OH, CHO^+, HCO, CN, CNN, CO, COOH, H^-, H, H_2, H_2CO, HCOOH, H_2O^+, H_2O, H_2O_2, H_3O^+, HCN, HN_3, HNC, HNO, HNO_2, HNO_3, HO_2, HO_2^-, N, NCN, N_2H_2, N_2O, N_2O_3, N_3, NCO, NH, NH_2, NH_3, NH_2OH, NO, NO^+, NO_2, NO_2^-, O^-, O, O_2^-, O_2^+, O_3, OH, OH^-, e^-, C_2O, CH, CH_3O, CH_3OH, CN^-, CO_2^+, NH_4^+, NO_2^+, NO_3^-, OH^+, H_3^+, CO^+, NH_2NO_2, N_2H_4, C_2N_2, C_2H_2, N_2O_4, C_3O_2, C^*(сажа)$ , теплофизические свойства которых заимствованы из [126, 6, 68, 69, 101]. Варьировалось начальное значение

давления  $p_0$ , параметры за детонационной волной Чепмена Жуге показаны на графиках рисунка 3 при 2 разных моделях газа.

Расчеты показывают, что при заданном диапазоне параметров ( $p_0, p_1$ ) справа реализуется детонационная волна Чепмена-Жуге с примыкающим к ней веером волн разрежения (ВВР+ДВ), слева в инертном газе – УД или ВВР. Примеры результатов моделирования с учетом реальных свойств газа для каждой конфигурации приведены в таблице 4.3. В последнем столбе при ВВР указываются скорость детонационной волны Чепмена-Жуге и крайняя скорость характеристик  $\xi$  веера волны разрежения, при УВ слева – скорость распространения фронта детонации по инертному газу.

Таблица 4.3

$p_0$ , МПа	$p_1$ , МПа	Конфигурация	$p$ , МПа	T, К	$u$ , м/с	Скорость УВ, ВВР, м/с
0,5	50	Вправо – ВВР+УВ Влево - ВВР	5,42	2672,52 123,41	404,16	1837,37; -176,97 - 206,91
2	5	Вправо – ВВР+УВ Влево – УВ	11,24	2424,81 421,73	- 170,91	1893,07; 844,42 612,05

Результаты моделирования показали, что при начальном давлении горючей смеси  $p_n = 5 \text{ МПа}$  давление на контактном разрыве для модели реального газа превышает на 4-5% (рис. 4.11-4.16), при этом давление в точке ЧЖ отличается приростом на 6,4% -  $p_{II} = 95,33 \text{ МПа}$  для реального газа, 89,61 МПа для совершенного. На значение температуры и скорости на КР вид модели газа оказывает малое влияние. Наблюдается монотонный рост давления на контактном разрыве при увеличении давления, как и в инертном газе, так и в горючей смеси. Возрастание  $p_0$  приводит к большому приросту давления на разрыве. Так при фиксированном  $p_1 = 10 \text{ МПа}$  при увеличении начального давления горючего газа от 2 МПа до 5 МПа прирост давления на КР составляет  $\Delta p = 14,7 \text{ МПа}$ .

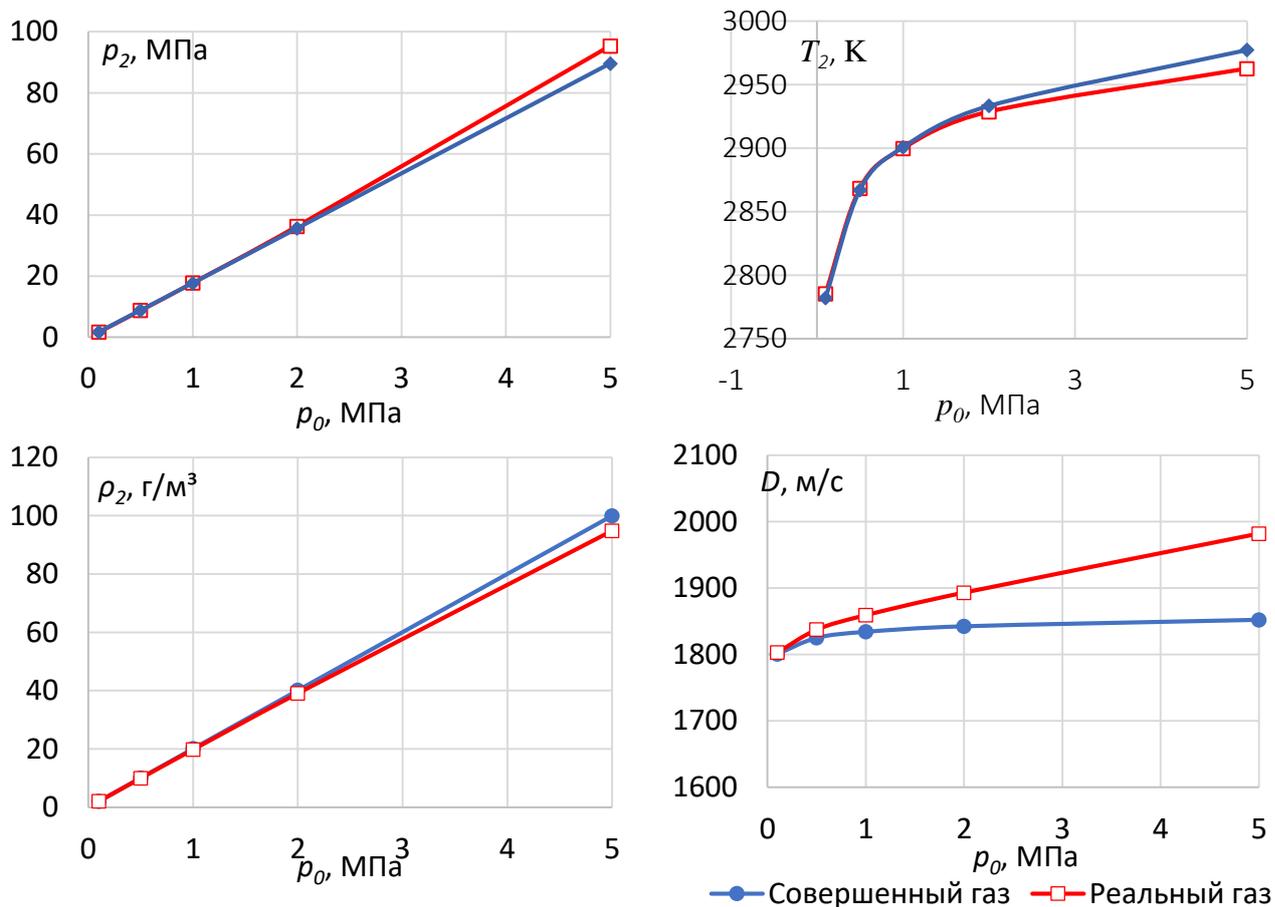


Рис. 4.10– Зависимости давления, температуры, плотности и скорости волны в точке ЧЖ от начального давления при разных моделях газа.

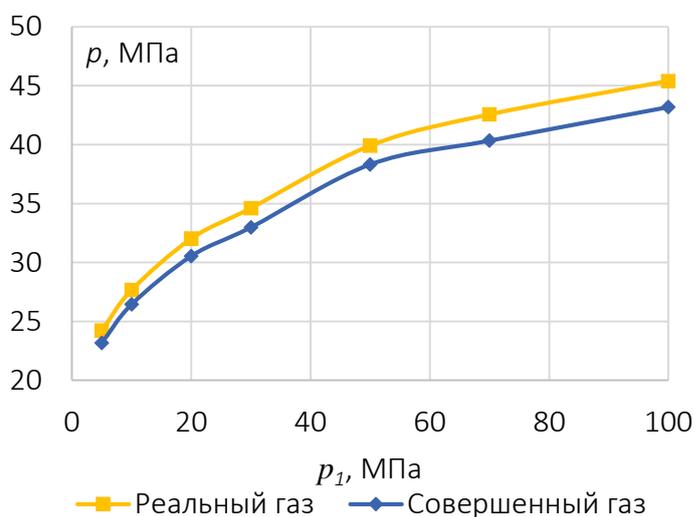


Рис. 4.11 – Изменение давления на контактном разрыве в зависимости от давления инертного газа при начальном давлении горючей смеси  $p_0 = 5$  МПа.

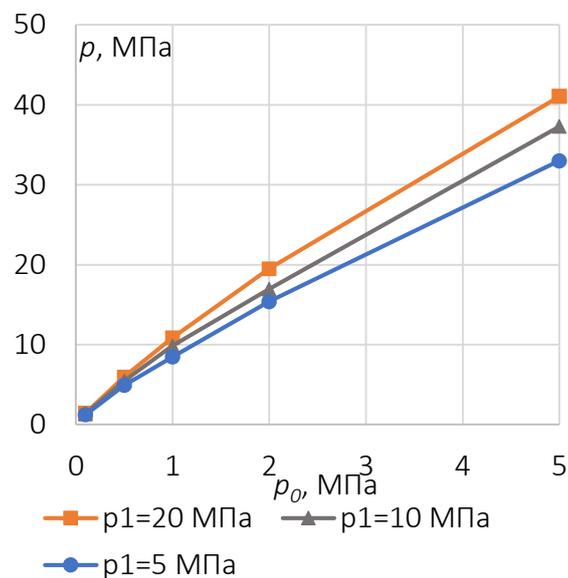


Рис. 4.12 – Зависимости давления на контактном разрыве от изменения начального давления горючего при различных давлениях  $Ar$ .

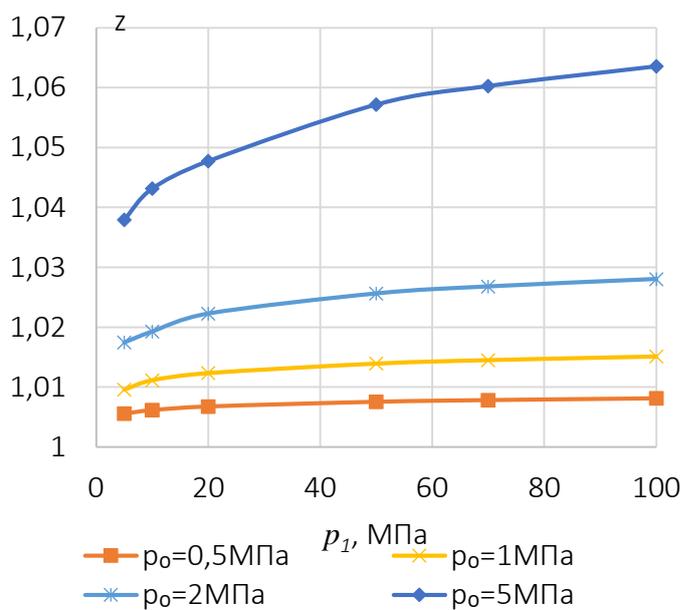


Рис. 4.13 – Влияние заданных давлений на параметр сжимаемости газа  $z$ .

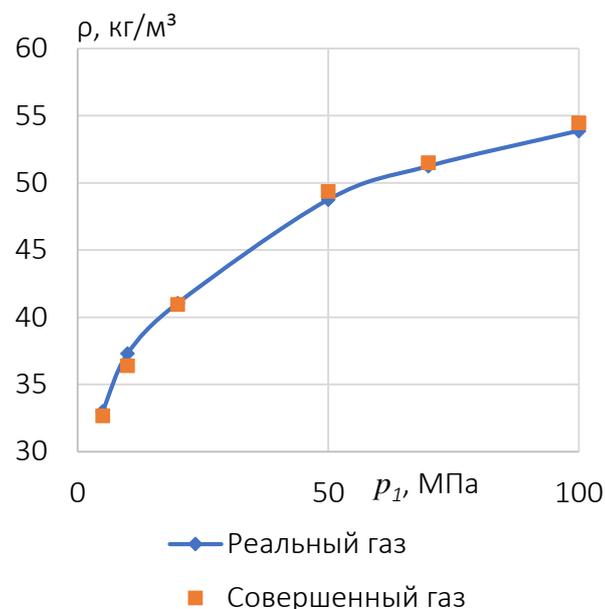


Рис. 4.14 – Изменение плотности смеси в детонационной волне справа при  $p_0=5$  МПа для разных моделей газа.

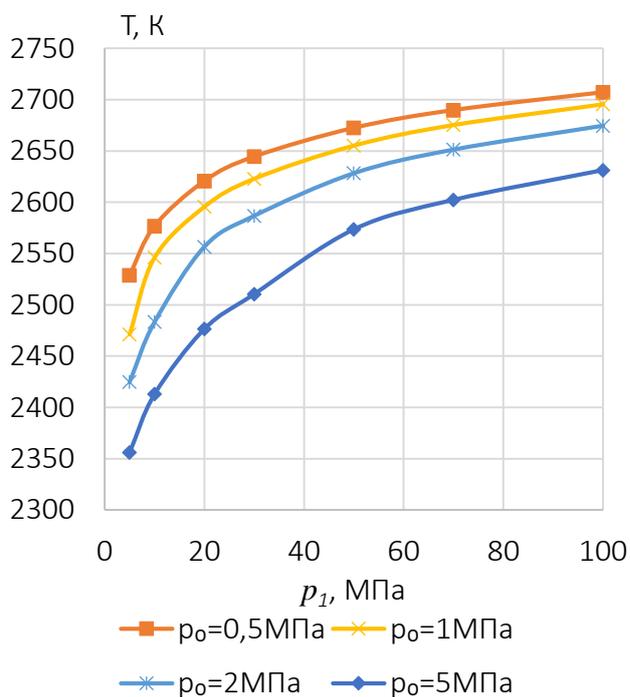


Рис. 4.15 – Зависимости температуры горючей смеси справа от контактного разрыва от давлений для модели реального газа.

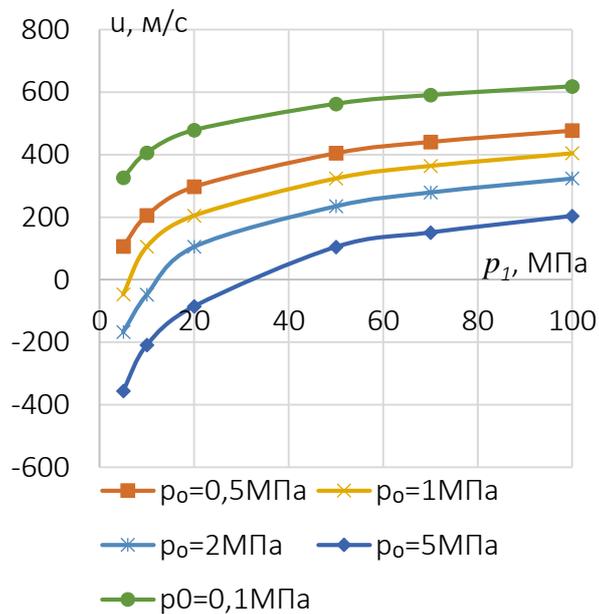


Рис. 4.16 – Закон изменения скорости контактного разрыва для модели идеального газа.

Из анализа химического состава продуктов сгорания справа от КР (табл. 4.4) следует, что при модели реального газа снижение давление на КР оказывает существенное влияние на равновесные концентрации продуктов рекомбинации таких, как  $H_2O$ ,  $CO_2$  возрастают, при этом снижаются концентрации  $CO$  (рис. 4.17, 4.18),  $O$ ,  $OH$ . При расчетных давлениях  $p_0 = 5\text{МПа}$ ,  $p_1 = 100\text{МПа}$  мольная доля  $CO$  снижается на 14,01%,  $O$  – 13,18%,  $OH$  – 9,33%.

Таблица 4.4

$p_1$ , МПа	[CO], моль/кг		[O], моль/кг		[OH], моль/кг		[CO <sub>2</sub> ], моль/кг		[H <sub>2</sub> O], моль/кг	
	Реальный газ	Соверш. газ	Реальный газ	Соверш. газ	Реальный газ	Соверш. газ	Реальный газ	Соверш. газ	Реальный газ	Соверш. газ
5	0,0993	0,1074	0,0005	0,0006	0,0314	0,0288	3,3285	3,3205	6,7868	6,7820
10	0,1184	0,1281	0,0007	0,0008	0,0383	0,0350	3,3095	3,2997	6,7780	6,7722
20	0,1422	0,1539	0,0009	0,0011	0,0471	0,0430	3,2856	3,2740	6,7670	6,7600
50	0,1837	0,2011	0,0015	0,0017	0,0637	0,0573	3,2442	3,2268	6,7480	6,7374
70	0,1971	0,2129	0,0017	0,0019	0,0680	0,0620	3,2308	3,2149	6,7418	6,7317
100	0,2111	0,2294	0,0019	0,0022	0,0739	0,0670	3,2168	3,1985	6,7354	6,7238

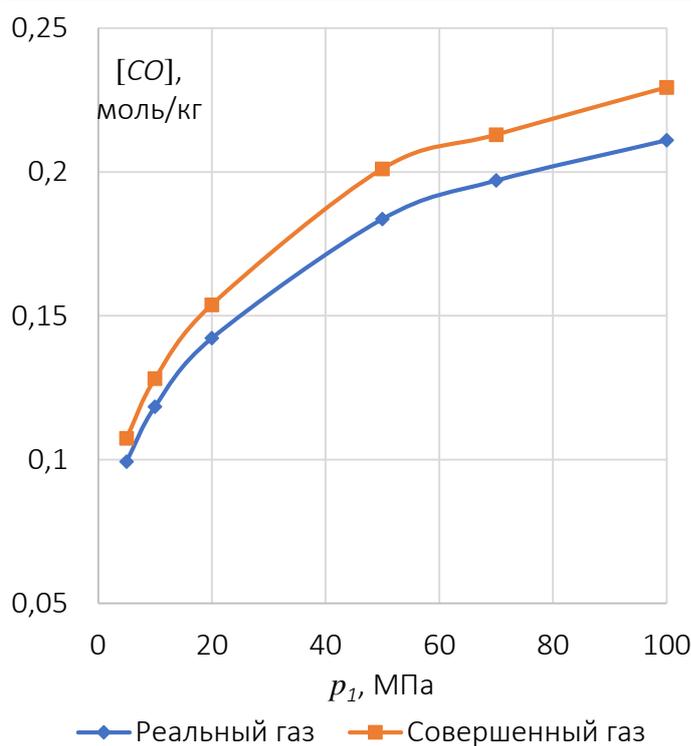


Рис. 4.17 – Сравнение концентраций  $CO$  при  $p_0=5\text{МПа}$  для разных моделей газа.

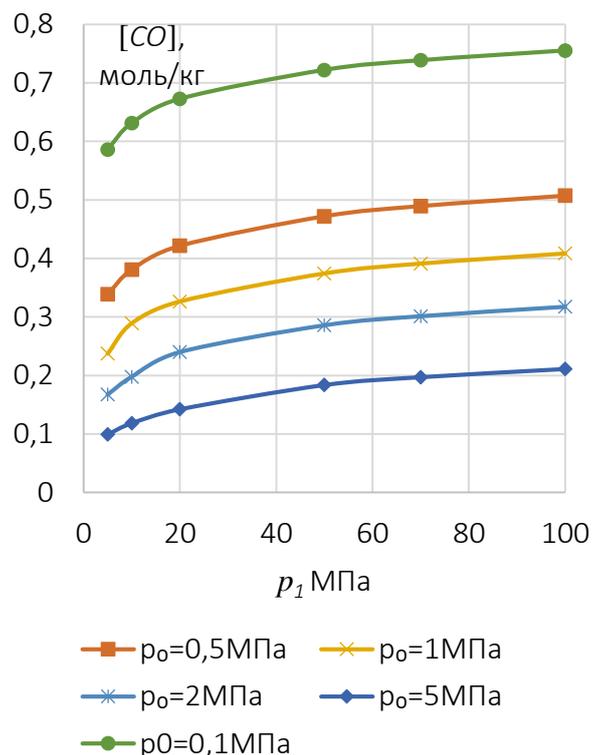


Рис. 4.18 – Зависимость концентрация  $CO$  от давлений при модели реального газа

## Выводы

В четвертой главе приведены вычислительные алгоритмы решения задачи о распаде произвольного разрыва на границе между инертным и детонирующим газами. Для описания свойств детонирующего газа использовались уравнения состояния совершенного и реального газов. Были рассмотрены две газофазные системы. Первая – в качестве инертного газа – гелий, детонирующего – стехиометрическая водородо-кислородную смесь. Исследовано влияние начального давления на степень отличия результатов, полученных при использовании уравнений состояния реального и совершенного газов. Вторая – включает в качестве инертного газа - аргон, детонирующего газа – стехиометрическую метано-воздушную смесь. Получены зависимости параметров детонационных волн и коэффициента сжимаемости от начального давления.

## Заключение

В соответствии с поставленными задачами, в работе были получены следующие научные результаты, содержащие новизну и выносимые на защиту:

1. Разработаны и апробированы физико-математическая и вычислительная модели для расчета равновесного состава многокомпонентной многофазной смеси, для случая, когда газовая фаза описывается термическим уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения при заданных парах термодинамических величин, а также равновесных ударных адиабат и изоэнтропических течений.

2. Даны количественные оценки влияния вида уравнения состояния, описывающего исходную газовую смесь и продукты сгорания на достигаемые термодинамически равновесные параметры при расчете детонационных адиабат, параметров детонации Чепмена-Жуге и равновесных изоэнтропических течений для смесей водород-кислород, метан-кислород-азот-инертный газ.

3. Разработан и апробирован вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва для случая, когда слева и справа от начального разрыва и результирующего контактного разрыва газовая смесь может быть, как замороженная, так и равновесная и описываться как уравнением состояния совершенного газа, так и уравнением состояния с вириальными коэффициентами и однофлюидной моделью смешения.

4. Количественные характеристики, описывающие влияние уравнения состояния продуктов сгорания на реализующиеся при решении задачи о распаде произвольного разрыва параметры течения, для газовых пар: гелий – смесь водорода с кислородом, аргон – смесь метана с воздухом, для случая равновесного состояния продуктов сгорания.

Разработанные физико-математическая и вычислительные модели позволяют проводить экспресс-анализ химически равновесных многофазных течений, газовая фаза в которых описывается уравнениями состояния совершенного и реального газа.

## Литература

1. Цирельман Н.М. Техническая термодинамика. СПб.: Лань, 2018.
2. Архаров А.М., Архоров А.М., Афанасьев В.Н. Теплотехника. Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.
3. Гухман А.А. Об основаниях термодинамики. Москва: ЛКИ, 2010.
4. Кириллин В.А. Техническая термодинамика. Москва: Дом МЭИ, 2008.
5. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
6. Глушко В.П., Алемасов В.Е., и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник в 5-и т. Т. 3. М.: ВИНТИ, 1971. 338-350 с.
7. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н., др и. Физическая химия. Москва: Высшая школа, 1995.
8. Прохоров Е.С. Расчет равновесных состояний реагирующей углеводородной термодинамической системы // Сибирский физический журнал, Т. 13, No. 1, 2018. pp. 95-101.
9. Missen R.W., Mims C.A., Saville B.A. Chemical reaction engineering and kinetics. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999.
10. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Москва: Химия, 1975.
11. Brinkley S.R. Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents // Journal of Chemical Physics, Т. 14, No. 9, 1946. pp. 563-564.
12. Kandiner H.J., Brinkley S.R. Calculation of Complex Equilibrium Problem // Industrial and Engineering Chemistry, Т. 42, No. 5, 1950. pp. 850-855.
13. Zeleznik F.J., Gordon S.A. General IBM 704 or 7090 Computer Program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, and Chapman-Jouget Detonations.. NASA, 1962.

14. Гиббс Д.В. Термодинамика, статистическая физика. Москва: Наука, 1982.
15. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс Физики. Механика. Основы молекулярной физики и термодинамики. Москва: Высшая школа, 1973.
16. Скрипов Н.И., Степанова Т.П. Гетерогенные фазовые равновесия. Иркутск: ИГУ, 2013.
17. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. Москва: Высшая школа, 1982.
18. Lewis G.N., Randall M. Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. NY: McGraw-Hill, 1923.
19. Глушко В.П. Термические константы веществ. Справочник. Выпуск IV. Москва: ВИНТИ АН СССР, 1970.
20. Добровольский М.В. Жидкостные ракетные двигатели. Основы проектирования. Под редакцией Д. А. Ягодникова. Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016.
21. Дорофеев А.А. Основы теории тепловых ракетных двигателей. Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014.
22. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., К М.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. Москва: Наука, 1982. 35-37 pp.
23. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. Москва: Издательство Московского университета, 1992.
24. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия, No. 6, 1999. pp. 646-652.
25. Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. Москва: Мир, 1981.
26. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Avchenko O.V., Vychinskii V.A. Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming // Geochemistry International, T. 11, No. 39, 2001. pp. 1108-1119.

27. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А., Имховик Н.А., Кобылкин И.Ф., Колпаков В.И., Ладов С.В., Одинцов В.А., Орленко Л.П., Охитин В.Н., et al. Физика разрыва/ Под ред. Л. П. Орленко. третье, исправленное ed. Москва: Физматлит, 2004.
28. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Методы расчета равновесных термодинамических параметров и состава продуктов детонации конденсированных веществ. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983.
29. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Термодинамический расчет идеальной и неидеальной детонации // Физика горения и взрыва, No. 4, 1987. pp. 75-84.
30. Архипкин В.С., Добролюбов С.А. Океанология: основы термодинамики морской воды. Москва: Юрайт, 2018.
31. Holub R., Vonka P. The Chemical Equilibria Of Gaseous Systems. Prague: D.Reidel Publishing Company, 1976.
32. William R.S., Ronald W.M. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. New York: John Wiley & Sons, 1982.
33. Воронин Г.Ф. Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах // In: Физическая химия. Современные проблемы. Химия, 1984. pp. 112-143.
34. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Москва: Химия, 1981.
35. Мосеев Г.К., Вяткин Н.А., Маршук Л.А. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: ЮУрГУ, 1999.
36. Барри Е. Прикладная химическая термодинамика. Москва: Мир, 1988.
37. Smith W.R. The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems // Ind. Eng. Chem. Fundamen, No. 19, 1980. pp. 1-10.
38. Мину М. Математическое моделирование. Теория и алгоритмы. Москва: Наука, 1990.

39. Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование.. Москва: Мир, 1972.
40. Greiner H. Computing complex chemical equilibria by generalized linear programming // Math. Comput. Modelling. 1988. Vol. 10. No. 7. pp. 529-550.
41. Белов Г.В. Использование методов линейного программирования для расчета равновесного состава гетерогенных систем с растворами // Вычислительные методы и программирование, Т. 10, 2009. pp. 56-61.
42. A. C.J. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // Earth and Planetary Science Letters 236, 2005. pp. 524-541.
43. Воронин Г.Ф. Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм состояний гетерогенных систем // Журнал физической химии, Т. 77, No. 10, 2003. P. 1984.
44. Theodore M.B., Jacob W.M., Srdjan S. Application of thermochemical modeling to assessment/evaluation of nuclear fuel behavior // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry., No. 55, 2016. pp. 47-51.
45. M.H.A.Piro. Updating the estimated assemblage of stable phases in a Gibbs energy minimizer phases in a Gibbs energy minimizer // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, Т. 58, 2017. pp. 115-121.
46. Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, No. 23, 1998. pp. 86-89.
47. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Москва: Металлургия, 1994. 45-47 pp.
48. Назырова Р.Р. Вариационное исчисление как фундамент исследования течения среды при учете уравнения состояния реальных газов // Труды МАИ, No. 92, 2017. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=76946>.

49. Назырова В.В., Пономарев Н.Б. ИТ–технологии моделирования реальности рабочих тел в процессах жидкостных ракетных двигателей // Инженерный журнал: наука и инновации, No. 4, 2013. pp. 69-85.
50. Назырова Р.Р. Термодинамика равновесных систем как фундаментальная основа анализа проблем глобальной интеграции // НКТЭ-2006. Казань. 2006. Vol. 1. pp. 73-76.
51. Назырова Р.Р. Об оценке параметров термодинамических систем на основе топологии гильбертовых и банаховых пространств. Краевые задачи аэрогидромеханики и их приложения // Труды Математического центра имени Н. И. Лобачевского, Т. 7, 237-245 2000. pp. 237-245.
52. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А. Равновесное термодинамическое моделирование диссипативных макроскопических систем. ИСЭМ СО РАН, 2007.
53. Каганович Б.М., Кейко, А.В., Шаманский А.В. Термодинамические модели экстремальных промежуточных состояний и их приложения в энергетике // Теплоэнергетика, No. 2, 2011. pp. 51-58.
54. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Анализ технических и экологических проблем энергетике методами равновесной термодинамики // Изв. РАН. Энергетика, No. 6, 2000. pp. 13-21.
55. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Шаманский В.А., Ширкалин И.А. Об осуществимости равновесий в процессах преобразования // Изв. РАН. Энергетика, No. 5, 2004. pp. 122-130.
56. Cowan R.D., Fickett W. Calculation of the Detonation Properties of Solid Explosives with the Kistiakowsky Wilson Equation of State // The Journal of Chemical Physics, No. 24, 1956. pp. 932-939.
57. Legendre J.F., Giraud M., Bauer P. Detonation properties of dense methane-oxygen-diluent gaseous mixtures: application to ram accelerators // Shock Wave, No. 8, 1998. pp. 267-273.

58. Черный Г.Г. Газовая динамика. Наука, 1988.
59. Мельник Ю.П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза. Москва: Наук. думка, 1978.
60. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубокого петрогенеза. Москва: Наука, 1973.
61. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Москва: Наука, 1966.
62. Ч М. Численное моделирование детонации. Москва: Мир, 1985.
63. Volk F., Bahelt H. Application of the Virial Equation of State in Calculating Interior Ballistics Quantities // Propellants and Explosives, No. 1, 1976. pp. 7-14.
64. Phoenix A.V., Heidemann R.F. A non-ideal multiphase chemical equilibrium algorithm // Fluid Phase Equilibria, No. 150-151, 1998. pp. 255-265.
65. Folkman J., Shapiro N.Z. Approximating One Convex Function by Another // SIAM Journal of Applied Mathematics, T. 5, No. 16, 1968. pp. 993-997.
66. Губин С.А., Михалкин В.Н., Одинцов В.В. Расчет параметров и состава продуктов детонации низкоплотных смесей различного агрегатного состояния // Химическая физика, Т. 2, No. 3, 1983. pp. 420-427.
67. Michels Н.Н., Schneiderman S.B. Kinetics, Equilibria and Performance of High Temp. Systems: Proceeding of the 2-nd Conf. // Chemical Equilibria in Real Gas Systems. London. 1963. pp. 205-234.
68. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. М.: Наука, 1982.
69. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977.
70. Белов Г.В., Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Морозов И.В. Опыт создания теплофизических баз данных с использованием современных информационных технологий (обзор) // Теплофизика высоких температур, Т. 58, No. 4, 2020. pp. 615-633.

71. Иориш В.С., Белов Г.В. О качестве информации в базах данных по термодинамическим свойствам веществ // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, No. 4, 2021. pp. 473-482.
72. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Форкин Л.Р. Логическая структура физико-химических данных. Проблемы стандартизации и обмена численными данными // ЖФК, Т. 82, No. 1, 2008. P. 20.
73. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (Справочник в 2-х томах). Москва: АН СССР, 1962.
74. Белов Г.В. Термодинамика. Vol 2. Москва: Юрайт, 2016.
75. Белов Г.В. Об определении фазового состава сложных термодинамических систем // Журнал физической химии, Т. 93, No. 6, 2019. pp. 810-817.
76. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана, No. 1, 2012.
77. Назырова Р.Р. Вариационные принципы термодинамики как основа расчета многофазного течения // Математическое моделирование, Т. 30, No. 1, 2018. pp. 76-90.
78. Пирумов У.Г., Росляков Г.С. Численные методы газовой динамики. Москва: Высшая школа, 1987.
79. Гидаспов В.Ю. Численное моделирование стационарных детонационных волн в смеси частиц алюминия с воздухом // Труды МАИ, No. 49, 2011. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17321872>.
80. Гидаспов В.Ю., Северина Н.С. Элементарные модели и вычислительные алгоритмы физической газовой динамики. Термодинамика и химическая кинетика. М.: Факториал, 2014. 61-82 pp.
81. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013.

82. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002. 64-71 с.
83. Акимов В.М. Теория и расчет воздушно-реактивных двигателей. Москва: Машиностроение, 1987.
84. Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф., Чирков А.М., Ильинский А.А., Зрелов В.Н. Химитология ракетных двигателей и реактивных топлив. Москва: Химия, 1987.
85. Дрегалин А.Ф., Зенуков И.А., Крюков В.Г., Наумов В.И. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках/ Под ред. В.Е.Алемасова. Москва: Казанского университета, 1985.
86. Силуянова М.В., Челебян О.Г. Применение альтернативных топлив в авиационных газотурбинных двигателях // Труды МАИ, No. 87, 2016. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26293293>.
87. Гидаспов В.Ю. Численное моделирование стационарных волн горения и детонации в смеси частиц магния с воздухом // Труды МАИ, No. 66, 2013. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20359617>.
88. Старик А.М., Титова Н.С., Торохов С.А. Кинетика окисления и горения сложных углеводородных топлив: авиационной керосин // Физика горения и взрыва. 2013. Vol. 49, №4.
89. Гидаспов В.Ю., Кононов Д.С. Численное моделирование сжигания топлива в стационарной детонационной волне в канале переменного сечения со сверхзвуковым потоком на входе и выходе // Труды МАИ, No. 109, 2019. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=111353>.
90. Щелкин К.И., Трошин Я.К. Газодинамика горения. Москва: Издательство Академии наук СССР, 1963.
91. Гидаспов В.Ю., Северина Н.С. Некоторые задачи физической газовой динамики. М.: Издательство МАИ, 2016. 25-60 с.

92. Зыонг Минь Дык, Гидаспов В.Ю. Вычислительный алгоритм расчета состава продуктов сгорания углеводородных топлив при наличии конденсированной фазы // Труды МАИ, No. 112, 2020. URL: <https://mai.ru/publications/index.php?ID=116331>.
93. Ривкин С.Л., Александр А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара: Справочник 1984. Москва: Энергоатомиздат, 1984.
94. Farzi N., Hosseini P. A new equation of state for gaseous, liquid, and supercritical fluids // Fluid Phase Equilibria, No. 409, 2016. pp. 59-71.
95. Недоступ В.И. Модель Ван-Дер-Ваальса в термодинамике реальных газов // Журнал структурной химии, Т. 20, No. 2, 1979.
96. Недоступ В.И., Галькевич Е.П., Каминский Е.С. Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях. Киев: Наук. думка, 1990.
97. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение. Москва: Мир, 1972.
98. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкости. Москва: Издательство иностранной литературы, 1961.
99. Brown W.B. The Statistical Thermodynamics of Mixtures of Lennard-Jones Molecules // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Т. 250, No. 976A, 1957. pp. 175-246.
100. Meilanov R.P., Magomedov R.A. Thermodynamics in fractional calculus // Journal of Engineering physics and thermophysics, Т. 87, No. 6, 2014. pp. 1521-2531.
101. A. B.J. The computation of the thermodynamic properties of real gases and mixtures of real gases // Chemical Reviews, Т. 2, No. 44, 1949. pp. 141-192.
102. Crow A.D., Grimshaw W.E. On the Equation of State of Propellant Gases // Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Т. 682A, No. 230, 1931. pp. 39-73.
103. Fedoroff B.T., Sheffield O.E. Encyclopedia of Explosives and Related Items. Dover: Picatinny Arsenal, 1962.

104. Ягодников Д.А., Рудинский А.В. Диагностика ракетных и реактивных двигателей по характеристикам собственного электромагнитного поля продуктов сгорания // Теплофизика высоких температур, Т. 55, No. 5, 2017. pp. 808-824.
105. Дорофеев А.А., Ягодников Д.А. Термодинамическое моделирование состава и характеристик продуктов сгорания переобогащенных жидких ракетных топлив в режиме закалки // Теплофизика высоких температур, Т. 56, No. 2, 2018. pp. 270-276.
106. Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Никандрова М.В., Гасилин В.В. Генерация сокращенных реакционных механизмов для гетерогенных течений в соплах // Труды МАИ, No. 112, 2020. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=116335>.
107. Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Никандрова М.В., Исхакова Р.Л. Сокращение механизмов реакций при моделировании высокотемпературных течений в соплах // Труды МАИ, No. 105, 2019. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=38567442>.
108. Пирумов У.Г., Росляков Г.С. Газовая динамика сопел. М.: Наука, 1990.
109. Булат П.В., В Д.П., Волков К.Н. Тенденции разработки детонационных двигателей для высокоскоростных воздушно-космических летательных аппаратов и проблема тройных конфигураций ударных волн // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, Т. 16, No. 1, 1-2 2016. URL: <http://ntv.ifmo.ru/>.
110. Глазнев В.Н., Запрягаев В.И., Усков В.Н., Терехова В.К., Григорьев В.В., Кожемякин А.О., Котенок В.А., Омельченко А.В. Струйные и нестационарные течения в газовой динамике. Новосибирск: СО РАН, 2000.
111. Александров В.Ю., Арефьев К.Ю., Баскаков А.А., Ильченко М.А. Детонация воздушно-метановых смесей в сверхзвуковом сносящем потоке // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2017.

112. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Ин-т гидродинамики им. М. А. Лаврентьева, 2003.
113. Погосбекян М.Ю., Сергиевская А.Л., Крупнов А.А. Сравнительное моделирование процесса диссоциации молекул N<sub>2</sub> в термически неравновесных условиях // Труды МАИ, No. 102, 2018. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=98822>.
114. Jouget E. On the propogation of chemical reaction in gases // J. Math. Pure and Appl., T. 7, 1905. pp. 347-425.
115. Гидаспов В.Ю. Численное моделирование одномерного стационарного равновесного течения в детонационном двигателе // Труды МАИ, No. 83, 2015. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=61826>.
116. Зельдович Я.Б., Компанеец А.С. Теория детонации. Москва. 1955.
117. Гидаспов В.Ю., Северина Н.С., Дык З.М. Численное исследование влияния неидеальности газа на фокусировку ударной волны в канале с полусферическим торцом // Теплофизика высоких температур, T. 59, No. 5, 2021. pp. 730-736.
118. Крайко А.Н., Макаров В.Е. Явные аналитические формулы, определяющие равновесный состав и термодинамические функции воздуха для температур от 200 до 20000К // Теплофизика высоких температур, T. 24, No. 2, 1996. pp. 208-219.
119. Бам-Зеликович Г.М. Распад произвольного разрыва в горючей смеси // Теоретическая гидромеханика, No. 4, 1949. pp. 112-141.
120. Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я., Крайко А.Н., Прокопов Г.П. Численное решение многомерных задач газовой динамики. Под редакцией С. К. Годунова. М.: Наука, 1976.
121. Гидаспов В.Ю. Вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва в равновесно-реагирующем газе // Матем. моделирование, T. 18, No. 8, 2006. pp. 64-76.

122. Гидаспов В.Ю. Распад разрыва в детонирующем газе // Вестник Московского авиационного университета, Т. 17, No. 6, 2010. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15405111>.
123. Кули-заде М.Е., Решетникова О.Ф., Скороход Е.П. Разработка кинетических моделей движущейся плазмы. Коэффициенты Эйнштейна для иона ксенона // Труды МАИ, No. 89, 2018. URL: <https://trudymai.ru/published.php?ID=90094>.
124. Зыонг Минь Дык. Особенность численного моделирования при построении равновесной адиабаты продуктов сгорания с использованием уравнения реального газа // Труды МАИ, No. 120, 2021. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=161415>.
125. Гидаспов В.Ю., Зыонг М.Д. Влияние свойств реального газа на распад произвольного разрыва в детонирующем газе // Труды МАИ, Т. 123, 2022.
126. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкости: Справочное пособие/Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. Л.: Химия, 1982.