

МЕТОД РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ДЛЯ БЕДНЫХ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ

1. Итоговые данные термодинамического анализа — наиболее часто встречающихся химических реакций метана с неорганическими соединениями и элементами, а также реакций разложения их продуктов и образования оксидов азота — приведены в таблице 1.

Химические реакции, подобные приведенным в таблице, широко представлены, в частности, в работе [1], а применительно к процессам газификации и горения органических топлив — в монографии [2]. Значения табличных величин, рассчитанных на основе *последних* данных о термодинамических свойствах веществ [3] для принятого начала отсчета $T_0=298.15$ К, — согласуются с [1, 2, 4]. При этом *изменения* — вследствие химических реакций — *энергии Гиббса* (изобарно-изотермического потенциала $\Delta_r G^0(T)$, кДж/кмоль) и соответствующие значения десятичных логарифмов *констант равновесия*, в дополнении к данной величине отражающих влияние температурного фактора, — выражаются через стандартные термодинамические параметры [3] в виде:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G^0(T) &= \Delta_r I^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T) \\ R \ln k_p(T) &= -\Delta_r G^0(T)/T \\ I_j^0(T) &= \Delta_r H_j^0(T_0) + [H^0(T) - H^0(T_0)]_j \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где $\Delta_r I^0(T)$, $\Delta_r S^0(T)$ и $k_p(T)$ — *изменения* полной энтальпии, энтропии и *константа равновесия* данной химической реакции, соответственно; $I_j^0(T)$, $\Delta_r H_j^0(T_0)$ и $[H^0(T) - H^0(T_0)]_j$ — *полная* энтальпия, теплота образования соединения из элементов при T_0 и изменение теплосодержания от принятого начала отсчета T_0 до заданной температуры T , — каждого j -вещества этой реакции; $R=8.31441$ кДж/кмоль·К — универсальная газовая постоянная.

Отрицательные значения $\Delta_r G^0(T)$ свидетельствуют о самопроизвольном протекании реакции слева направо в приведенном порядке её записи; положительные значения этой величины указывают на устойчивость исходных веществ по отношению к продуктам реакции и на обратную направленность её протекания. Причем осуществление реакции в заданном направлении возможно при использовании соответствующих катализаторов либо через промежуточные станции с участием других веществ, не входящих в данную реакцию.

В частности, протекание *отдельно* каждой из реакций 1...8 (таблица 1) в изолированной среде возможно в довольно широком интервале температур *при достаточных* концентрациях исходных веществ. Реакция 9 является суммарной и имеет скорее учётный характер в процессе не полного окисления метана, т.к. механизм горения последнего, подробно рассмотренный в [2], в

суммарных стадиях включает: промежуточное образование формальдегида (реакция 10), последующее его термическое разложение (реакция 14) либо окисление ($\text{HCOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) и догорание CO и H_2 до предельных оксидов.

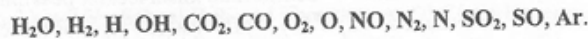
Суммарные реакции 11...13, сдвинутые вправо во всей области температур, свидетельствуют о практической невозможности присутствия в равновесном составе продуктов сгорания их исходных веществ CH_4 , H_2S и CS_2 . В равной мере это относится и к равновесным концентрациям формальдегида, метилового спирта и муравьиной кислоты (реакция 14...16). Кроме того, согласно экспериментальным данным, приводимым в монографии [2], наличие свободного метана в продуктах сгорания уже при температуре 1600 К не обнаруживается. Именно поэтому в рассматриваемой ниже процедуре этот температурный рубеж является начальным.

По мере накопления продуктов окисления органических топлив и, как следствие этого, повышения их температуры, последние начинают распадаться на исходные вещества, атомарные газы и происходит образование оксидов серы, азота и гидроксила. Эти реакции (17...24), приводимые во многих источниках, приняты в качестве учетных и в данной работе. При этом, несмотря на положительные значения $\Delta_r G^\circ(T)$, их протекание в указанном направлении обусловлено ещё и фактором скорости химической реакции, пропорциональной концентрациям исходных веществ. Первые семь рассматриваемых реакций, с некоторыми изменениями ($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{NO} + \text{H}_2$), присутствуют в работах [4, 5, 6]. Несмотря на отмеченные отличия, конечные результаты расчета равновесных составов по разработанному методу тождественны данным [4] в сходных условиях.

Все реакции 25...29 характерны для низких температур, причем наличие аммиака в продуктах сгорания (реакция 27) определяется присутствием свободного водорода.

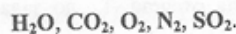
Комплексное осуществление реакций 30...32 также возможно в области низких и умеренных (800...1000 К) температур при наличии свободного углерода в виде частиц или сажистых образований, причем в таких условиях две последних реакции обуславливают увеличение выхода CO и H_2 с повышением температуры.

Таким образом, равновесный состав продуктов сгорания органических топлив при высоких температурах может включать следующие 14 компонентов:



Присутствие аргона в продуктах сгорания обусловлено использованием в большинстве промышленных установок в качестве окислителя воздуха (в общем случае включающего горючие и балластные примеси и кислород в большей или меньшей части от стандартных условий), нормальное содержание аргона в котором — 0.933% по объему. Термодинамические свойства аргона не тождественны азоту [3] и увеличение объемной доли последнего за счет аргона не допустимо по ряду причин. Как нейтральный элемент аргон не принимает участия в реакциях и его парциальный объем остается тем же, что и в исходной смеси топлива с окислителем. Однако его объемная доля в продуктах сгорания изменяется в зависимости от их состава.

2. Для условий работы промышленных установок на бедных топливных смесях, элементарный состав которых включает водород, кислород, азот, серу и углерод, в качестве базовых компонентов, через которые выражаются все остальные и посредством которых определяется 14-ти компонентный равновесный состав продуктов сгорания, приняты:



♦ В соответствии с реакциями 17...24, при любой зафиксированной температуре продуктов T константы равновесия принимают определённые числовые значения (k_1, k_2, \dots, k_8) и устанавливают взаимосвязь между компонентами в виде:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= p_{\text{OH}} \cdot p_{\text{H}_2}^{0.5} / p_{\text{H}_2\text{O}}, & k_2 &= p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5} / p_{\text{CO}_2}, & k_3 &= p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5} / p_{\text{H}_2\text{O}}, & k_4 &= p_{\text{H}} / p_{\text{H}_2}^{0.5} \\ k_5 &= p_{\text{O}} / p_{\text{O}_2}^{0.5}, & k_6 &= p_{\text{N}} / p_{\text{N}_2}^{0.5}, & k_7 &= p_{\text{NO}} / (p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^{0.5}, & k_8 &= p_{\text{SO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5} / p_{\text{SO}_2} \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где p_i — парциальное давление i-го компонента, выраженное в долях стандартного ($p^\circ = 101325$ Па), и поэтому численно равное соответствующей объемной доле.

Таблиця 1
 Дані термодинамічного аналізу хімічних реакцій метана з неорганічними речовинами в розкладі їх продуктів

№	РЕАКЦІЯ	T=298.15K		T=800K		T=1200K		T=1600K		T=2000K		T=2400K	
		$\Delta rG^0(T)$	$\lg K_p(T)$	$\Delta rG^0(T)$	$\lg K_p(T)$	$\Delta rG^0(T)$	$\lg K_p(T)$	$\Delta rG^0(T)$	$\lg K_p(T)$	$\Delta rG^0(T)$	$\lg K_p(T)$	$\Delta rG^0(T)$	$\lg K_p(T)$
1	$CH_4 + SO_2 = HCOOH + H_2S$	-33980	5.953	-46009	3.094	-57343	2.496	-69102	2.256	-80846	2.112	-92328	2.009
2	$CH_4 + 2H_2S = CS_2 + 4H_2$	184079	-32.25	87909	-5.740	3026	-0.132	-82776	2.702	-168014	4.388	-252285	5.491
3	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	170633	-29.89	32739	-2.138	-80604	3.509	-193071	6.303	-303990	7.939	-413280	8.995
4	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	141997	-24.88	33154	-2.165	-77421	3.370	-178380	5.823	-278600	7.276	-377735	8.221
5	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}C_2H_4 + H_2O$	143860	25.20	-149917	9.789	-155029	6.748	-159530	5.209	-163333	4.266	-166370	3.621
6	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}C_2H_2 + H_2O$	-187377	32.83	-212572	13.88	-233579	10.167	-23769	8.285	-272970	7.129	-291236	6.339
7	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3OH$	-111785	19.58	-86146	5.625	-63314	2.843	-44177	1.442	-22625	0.391	-570	0.012
8	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = HCOOH + H_2O$	-629220	92.72	-502003	32.777	-481481	20.958	-461033	15.052	-440397	11.502	-419175	9.123
9	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$	-86589	15.17	-180370	11.777	-238924	11.271	-337172	11.007	-414373	10.822	-490360	10.672
10	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = HCOH + 2H_2O$	-280708	49.18	-289384	18.895	-295869	12.879	-301451	9.841	-306073	7.934	-309864	6.744
11	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	-800983	140.33	-800528	52.268	-800232	34.834	-798839	26.08	-796302	20.797	-792689	17.252
12	$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = SO_2 + H_2O$	-495240	86.76	-455994	29.773	-424149	18.463	-391951	12.795	-359491	9.389	-326847	7.114
13	$CS_2 + 3O_2 = 2SO_2 + CO_2$	-1061199	183.92	-986327	64.40	-925561	40.29	-864814	28.233	-804178	21.003	-746609	16.184
14	$HCOH = CO + H_2$	-34475	6.04	-94511	6.171	-144538	6.292	-194513	6.350	-244073	6.375	-293224	6.382
15	$CH_3OH = CO + 2H_2$	25196	-4.414	-94224	6.152	-193611	8.423	-292996	9.565	-391748	10.231	-489789	10.660
16	$HCOOH = CO_2 + H_2$	-43177	7.564	-93001	6.203	-137267	5.975	-179013	5.844	-220192	5.751	-260891	5.678
17	$H_2O = OH + \frac{1}{2}H_2$	263202	-46.11	230261	-15.034	202299	-8.806	173885	-5.677	145308	-3.795	116701	-2.540
18	$CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$	237222	-45.06	213109	-13.914	178321	-7.762	144102	-4.704	110383	-2.883	77087	-1.678
19	$H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2$	228645	-40.06	203524	-13.289	181503	-7.901	158792	-5.184	135773	-3.546	112622	-2.451
20	$\frac{1}{2}H_2 = H$	203292	-35.62	176753	-11.541	154091	-6.707	138703	-4.267	106866	-2.791	82732	-1.801
21	$\frac{1}{2}O_2 = O$	231749	-40.60	200643	-13.101	174681	-7.604	148296	-4.841	121663	-3.178	94873	-2.065
22	$\frac{1}{2}N_2 = N$	455554	-79.81	424986	-27.748	399280	-17.380	373027	-12.178	346445	-9.048	319637	-6.957
23	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$	87577	-15.34	81283	-5.307	76220	-3.318	71136	-2.322	66845	-1.725	60970	-1.327
24	$SO_2 = SO + \frac{1}{2}O_2$	278693	-48.83	239602	-15.644	208307	-9.067	177141	-5.783	146061	-3.815	115002	-2.503
25	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$	-71007	12.44	-23586	1.540	13537	-0.589	30038	-1.634	86112	-2.249	121819	-2.651
26	$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2$	-33279	6.181	2561	-0.167	32812	-1.428	62802	-2.050	92545	-2.417	122078	-2.657
27	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$	-16440	2.880	38549	-2.517	85257	-3.711	132403	-4.322	179494	-4.688	226379	-4.927
28	$NO + NO_2 = N_2O + O_2$	-36176	6.338	-23901	1.561	-14854	0.647	-6255	0.204	1984	-0.052	9899	-0.216
29	$2NO = N_2O + \frac{1}{2}O_2$	-71455	12.519	-21340	1.393	17938	-0.782	56547	-1.846	94529	-2.469	131977	-2.872
30	$C_2H_6 + 2H_2 = CH_4$	-58563	8.838	-2048	0.134	41208	-1.794	85038	-2.776	128362	-3.338	171482	-3.732
31	$C_2H_6 + H_2O = CO + H_2$	91434	-16.019	21107	-1.378	-36213	1.576	-93342	3.047	-150038	3.919	-206253	4.489
32	$C_2H_6 + CO_2 = 2CO$	120070	-21.036	30692	-2.004	-39395	1.715	-108033	3.327	-125427	4.382	-241789	5.262

Парциальные доли CO, H₂, O, NO, N, SO непосредственно выражаются через соответствующие доли базовых компонентов, а P_{OH} и P_H — опосредованно, через P_{H₂}

$$\left. \begin{aligned} P_{CO} &= k_2 \cdot P_{CO_2} / P_{O_2}^{0.5}, & P_{H_2} &= k_3 \cdot P_{H_2O} / P_{O_2}^{0.5}, & P_O &= k_5 \cdot P_{O_2}^{0.5}, & P_{NO} &= k_7 \cdot (P_{N_2} \cdot P_{O_2})^{0.5}, \\ P_N &= k_6 \cdot P_{N_2}^{0.5}, & P_{SO} &= k_8 \cdot P_{SO_2} / P_{O_2}^{0.5}, & P_{OH} &= k_1 \cdot P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5}, & P_H &= k_4 \cdot P_{H_2}^{0.5} \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

при этом значения констант равновесия для любой зафиксированной температуры T, определяются для каждой из принятых реакций через термодинамические параметры веществ [3], участвующих в ней, по соотношениям (1) либо по любому из нижеследующих:

$$R \ln k_p(T) = \Delta_r \Phi^\circ(T) - \Delta_r H_f^\circ(0) / T, \quad (4)$$

$$R \ln k_p(T) = \Delta_r \Phi'(T) - \Delta_r H_f^\circ(298.15) / T, \quad (5)$$

$$\Phi_j'(T) = \Phi_j^\circ(T) + [H^\circ(298.15) - H^\circ(0)]_j / T, \quad (6)$$

где $\Phi_j^\circ(T)$, $[H^\circ(298.15) - H^\circ(0)]_j$ — соответственно, фугитивность (летучесть, кДж/кмоль·К) и изменение теплосодержания (кДж/кмоль) от стандартной температуры T₀ до нуля К j-вещества (задаваемые [3] термодинамические параметры); $\Phi_j'(T)$ — приведенная функция Гиббса этого же вещества; $\Delta_r \Phi^\circ(T)$, $\Delta_r H_f^\circ(0)$ — разности фугитивностей и теплот образования при нуле К — конечных продуктов реакции и ее исходных веществ, взятые с соответствующими стехиометрическими коэффициентами, (изменения этих величин в результате реакции); $\Delta_r \Phi'(T)$ и $\Delta_r H_f^\circ(298.15)$ — определяются аналогично предыдущим, только здесь последняя величина рассчитывается как соответствующая разность теплот образования при стандартной температуре T₀.

Значения констант равновесия, определяемые по любому из приведенных соотношений, одинаковы. В данной работе использовалась формула (5).

♦ Восемь соотношений системы (3) устанавливают взаимосвязь между 13-ю искомыми величинами, 14-й является парциальная доля аргона.

Дополнительные шесть связей выражаются на основе баланса атомов по [H]-водороду, [O]-кислороду, [N]-азоту, [S]-серу, [Ar]-аргону, [C]-углероду, содержание которых состоит в том, что количество атомов, пропорциональное числу киломолей каждого элемента, входящего в исходную смесь топлива и окислителя до реакции, должно оставаться тем же, что и на любой стадии её протекания или завершения. С учетом этого требования определяется не только равновесный состав, но и любой иной, например идеальный (теоретический) или оцениваемый по результатам газового анализа [7]. Порядок вычисления шести [*]-констант, учитывающих составы топлива, окислителя и его избыток α, будет рассмотрен ниже при определении начального приближения.

В практике расчета равновесных составов используются не абсолютные значения [*]-констант, а относительные, отнесенные к какой-либо одной из них. Чаще всего их относят к [C]-углероду, тогда дополняющим их уравнением является сумма всех парциальных давлений, равная давлению в промышленной установке, выраженному в долях стандартного P°. Давление смеси газов в рассматриваемой работе принято равным стандартному, а сумма парциальных давлений (в их относительном выражении) всех компонентов при этом будет равна единице.

С учетом отмеченного и используемых обозначений шесть балансовых уравнений принимают вид:

$$\frac{[H]}{[C]} = \frac{2P_{H_2O} + 2P_{H_2} + P_H + P_{OH}}{P_{CO_2} + P_{CO}} = k_H, \quad (7)$$

$$\frac{[O]}{[C]} = \frac{P_{H_2O} + P_{OH} + 2P_{CO_2} + P_{CO} + 2P_{O_2} + P_O + P_{NO} + 2P_{SO_2} + P_{SO}}{P_{CO_2} + P_{CO}} = k_O, \quad (8)$$

$$P_{H_2O} + P_{H_2} + P_H + P_{OH} + P_{CO_2} + P_{CO} + P_{O_2} + P_O + P_{NO} + P_{N_2} + P_N + P_{SO_2} + P_{SO} + P_{Ar} = 1, \quad (9)$$

$$\frac{[N]}{[C]} = \frac{2P_{N_2} + P_{NO} + P_N}{P_{CO_2} + P_{CO}} = k_N, \quad (10)$$

$$\frac{[S]}{[C]} = \frac{P_{SO_2} + P_{SO}}{P_{CO_2} + P_{CO}} = k_S, \quad (11)$$

$$\frac{[Ar]}{[C]} = \frac{P_{Ar}}{P_{CO_2} + P_{CO}} = k_A, \quad (12)$$

где k_N, k_O, k_N, k_S, k_A — константы, используемые в последующем.

Таким образом, восемь кинетических соотношений (2) и шесть балансовых (7)...(12) образуют замкнутую систему 14-ти нелинейных уравнений, структура расширенной матрицы которой приведена на рис.1 а.

	H ₂ O	H ₂	H	OH	CO ₂	CO	O ₂	O	NO	N ₂	N	SO ₂	SO	Ar	
1	*	*													
2					*	*	*								
3	*	*					*								
4		*	*												
5							*	*							
6									*	*					
7							*		*	*					
8							*					*	*		
9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
10	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
11	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

b
k ₁
k ₂
k ₃
k ₄
k ₅
k ₆
k ₇
k ₈
k _N
k _O
1
k _N
k _S
k _A

	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	F
1	+	+	*			f ₁
2	+	+	+	*	+	f ₂
3	+	+	+	+	+	f ₃
4	+	+	*	+		f ₄
5	+	*			+	f ₅

Рис.1. Структуры расширенных матриц для 14-ти искоемых компонентов а) и 5-ти базовых б)

Согласно сложившейся процедуре решения таких систем уравнений [4, 5, 6] выполняется их предварительное логарифмирование. Тогда кинетическая часть системы становится линейной относительно логарифмов парциальных давлений, а логарифмы сумм балансовой части раскладываются затем в функциональные ряды с ограниченным числом членов. После этого решается система известными методами, подробно рассмотренными в [4] применительно к 11-ти уравнениям (без учета долей соединений серы и аргона), с аналогичной структурой матрицы, на месте 8-й строки в которой расположена 12-я, а 12-й, 13-й, 14-й столбцы и соответствующие им строки — отсутствуют (рис.1.а).

3. Принципиальным отличием рассматриваемого способа является нахождение решения 14-ти нелинейных уравнений в свернутом виде относительно пяти базовых составляющих ($P_1=P_{H_2O}$, $P_2=P_{CO_2}$, $P_3=P_{O_2}$, $P_4=P_{N_2}$, $P_5=P_{SO_2}$), по классическому методу Ньютона [8] с последующим распространением полученного решения на все 14 неизвестных в соответствии с подсистемой (3) и уравнением (12), структура расширенной матрицы системы уравнений для которых показана на рис.1.б.

В процессе получения решения для любой зафиксированной на промежуточном этапе температуры продуктов сгорания T базовые парциальные доли P_{H_2O} , P_{CO_2} , P_{O_2} , P_{N_2} , P_{SO_2} уточняются на основе уравнений (7), (8), (9), (10), (11) соответственно. Изменяющаяся парциальная доля аргона входит в (9) в соответствии с (12).

После приведения правых частей уравнений (7), ..., (11) к нулю с учетом (3) выражение для пятимерного вектора-функционала \bar{F} принимает вид:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= 2(p_{H_2O} + r_3) - k_H(p_{CO_2} + r_2) + (k_4 r_3^{0.5} + k_1 p_{H_2O} / r_3^{0.5}) \\
 F_2 &= p_{H_2O} (1 + k_1 / r_3^{0.5}) + p_{CO_2} + (1 - k_0)(p_{CO_2} + r_2) + 2p_{O_2} + 2p_{SO_2} + p_{O_2}^{0.5} (k_5 + k_7 p_{N_2}^{0.5}) + r_8 \\
 F_3 &= p_{H_2O} + r_3 + (1 + k_A)(p_{CO_2} + r_2) + p_{O_2} + p_{N_2} + p_{SO_2} + r_8 + (k_4 r_3^{0.5} + k_1 p_{H_2O} / r_3^{0.5}) + p_{O_2}^{0.5} (k_5 + k_7 p_{N_2}^{0.5}) + k_6 p_{N_2}^{0.5} - 1 \\
 F_4 &= 2p_{N_2} - k_N(p_{CO_2} + r_2) + p_{N_2}^{0.5} (k_6 + k_7 p_{N_2}^{0.5}) \\
 F_5 &= p_{SO_2} + r_8 - k_S(p_{CO_2} + r_2)
 \end{aligned} \tag{13}$$

$$r_2 = p_{CO} = k_2 p_{CO_2} / p_{O_2}^{0.5}, \quad r_3 = p_{H_2} = k_3 p_{H_2O} / p_{O_2}^{0.5}, \quad r_8 = p_{SO} = k_8 p_{SO_2} / p_{O_2}^{0.5}. \tag{14}$$

▪ Элементы матрицы Якоби \bar{A} размерности 5×5 представляют собой первые производные от каждого выражения вектор-столбца \bar{F} по каждой базовой переменной:

$$a_{11} = \partial F_1 / \partial p_{H_2O}, \quad a_{12} = \partial F_1 / \partial p_{CO_2}, \quad a_{13} = \partial F_1 / \partial p_{O_2}, \dots, \quad a_{ij} = \partial F_i / \partial p_j, \dots, \quad a_{55} = \partial F_5 / \partial p_{SO_2}.$$

В результате построчного дифференцирования (13) с учетом соотношения для r_2, r_3, r_8 согласно (14), выражения элементов матрицы Якоби записываются в виде:

$$a_{11} = 2(1 + r_3 / p_{H_2O}) + 0.5(k_1 / r_3^{0.5} + k_4 r_3^{0.5} / p_{H_2O}), \quad a_{12} = -k_H(1 + r_2 / p_{CO_2}) \tag{15.1}$$

$$a_{13} = -\left[r_3 - 0.5k_H r_2 + 0.25(k_4 r_3^{0.5} - k_1 p_{H_2O} / r_3^{0.5}) \right] / p_{O_2}, \quad a_{14} = 0, \quad a_{15} = 0$$

$$a_{21} = 1 + 0.5k_1 / r_3^{0.5}, \quad a_{22} = 2 - k_0 + r_2(1 - k_0) / p_{CO_2}, \tag{15.2}$$

$$a_{23} = \left\{ 0.5[r_2(k_0 - 1) - r_8] + 0.25k_1 p_{H_2O} / r_3^{0.5} \right\} / p_{O_2} + 0.5(k_5 + k_7 p_{N_2}^{0.5}) / p_{O_2}^{0.5} + 2$$

$$a_{24} = 0.5k_7 (p_{O_2} / p_{N_2})^{0.5}, \quad a_{25} = 2 + r_8 / p_{SO_2}$$

$$a_{31} = 1 + r_3 / p_{H_2O} + 0.5(k_1 / r_3^{0.5} + k_4 r_3^{0.5} / p_{H_2O}), \quad a_{32} = (1 + k_A)(1 + r_2 / p_{CO_2}) \tag{15.3}$$

$$a_{33} = -\left\{ 0.5[r_2(1 + k_A) + r_3 + r_8] + 0.25(k_4 r_3^{0.5} - k_1 p_{H_2O} / r_3^{0.5}) \right\} / p_{O_2} + 0.5(k_5 + k_7 p_{N_2}^{0.5}) / p_{O_2}^{0.5} + 1$$

$$a_{34} = 1 + 0.5(k_7 p_{O_2}^{0.5} + k_6) / p_{N_2}^{0.5}, \quad a_{35} = 1 + r_8 / p_{SO_2} \tag{15.4}$$

$$a_{41} = 0, \quad a_{42} = -k_N(1 + r_2 / p_{CO_2}), \quad a_{43} = 0.5 \left[k_7 (p_{N_2}^{0.5} / p_{O_2})^{0.5} + k_N r_2 / p_{O_2} \right] \tag{15.5}$$

$$a_{44} = 2 + 0.5(k_7 p_{O_2}^{0.5} + k_6) / p_{N_2}^{0.5}, \quad a_{45} = 0$$

$$a_{51} = 0, \quad a_{52} = -k_S(1 + r_2 / p_{CO_2}), \quad a_{53} = 0.5(k_S r_2 - r_8) / p_{O_2}, \quad a_{54} = 0, \quad a_{55} = a_{35}. \tag{15.5}$$

▪ Уточнение текущих значений базового вектор-столбца $\bar{P}^{(k)}$ выполняется по известному рекуррентному соотношению метода Ньютона [8]:

$$\bar{R}^{(k)} = \left[\bar{A}^{(k)} \right]^{-1}, \quad \Delta \bar{P}^{(k)} = \left[\bar{R}^{(k)} \right] \times \left[\bar{F}^{(k)} \right], \quad \bar{P}^{(k+1)} = \bar{P}^{(k)} - \Delta \bar{P}^{(k)}, \tag{16}$$

где верхние индексы "k+1" и "k" символизируют текущее и предыдущее приближения; $\bar{R}^{(k)}, \bar{F}^{(k)}, \Delta \bar{P}^{(k)}, \bar{P}^{(k)}$ - обратная матрица Якоби, вектор-функционал, корректирующий и вектор значений парциальных давлений базовых компонентов на (k)-том приближении, соответственно.

Согласно классическому методу Ньютона решению соответствует нулевое значение вектора \bar{F} , рассчитанного по соотношениям (13). Это приемлемо при незначительном отличии элементов уточняемого вектора \bar{P} . Однако, как показали испытания данного метода в интервалах $0.3 \leq \alpha < 3$ и $1600 \leq T < 3000$, условие окончания итераций, обеспечивающее большую точность решения, базируется на относительных величинах $|\Delta p_1 / p_1|, |\Delta p_2 / p_2|, \dots, |\Delta p_5 / p_5|$, максимальное значение из которых не должно превышать установленную величину ϵ

$$\max \{ \Delta p / p \} < \epsilon. \tag{17}$$

При выполнении вычислений с числами 13-разрядной мантиссы ϵ может быть принято равным 10^{-7} . В этом случае условие (17) выполняется максимум на 5-м либо на 7-м цикле.

Последняя ситуация характерна для значений α , равных либо близких к единице, когда парциальная доля свободного кислорода мала. Вместе с тем, во всем указанном диапазоне значений α и T наблюдается устойчивая сходимость к решению, которое достигается и при меньшем числе итерационных циклов.

4. Последовательность расчета равновесного состава и адиабатической температуры продуктов сгорания

4.1 На основе известных температур и составов топлива, окислителя и его избытка α определяются: балансовые константы k_H, k_O, k_N, k_S, k_A ; полная энтальпия исходной смеси реагентов $I_{исх}^0$, а также задается нулевое приближение вектору парциальных долей базовых компонент $\bar{P}^{(0)}$ и устанавливаются начальная температура продуктов сгорания $T=1600$ К и шаг $\Delta T=100$ градусов (детально эти положения изложены в следующем, 5-м пункте).

4.2 Для зафиксированной температуры продуктов T и принятых реакций 17...24 рассчитываются константы равновесия по формуле (5) и фиксируются в виде локальных констант $k_1...k_8$ в соответствии с (2).

4.3 Рассчитываются промежуточные переменные r_2, r_3, r_8 согласно (14), а также элементы вектора-функционала \bar{F} и матрицы Якоби \bar{A} в соответствии с (13) и (15).

4.4 Производится уточнение базового вектора \bar{P} согласно (16) и выполняется проверка условия (17):

- если указанное условие не выполняется, то вычислительный процесс повторяется с пункта 4.3;
- в случае выполнения (17) производятся операции пункта 4.5.

4.5 На основе базового вектора $\bar{P}: \{p_1 = p_{H_2O}, p_2 = p_{CO_2}, p_3 = p_{O_2}, p_4 = p_{N_2}, p_5 = p_{SO_2}\}$

- рассчитываются 14-мерный вектор состава $\bar{P}_{пс}$ в соответствии с (3) и (12), а также полная энтальпия продуктов сгорания $I_{пс}^0$ - как сумма произведений полных энтальпий (см. формулу 1) каждого вещества, входящего в равновесный состав, на его парциальную долю, взятую из вектора $\bar{P}_{пс}$;
- обновляется информация в 3-х промежуточных переменных с фиксации последней

$$\left. \begin{aligned} T_1 = T_2, \quad I_1^0 = I_2^0, \quad \bar{P}_1 = \bar{P}_2 \\ T_2 = T_3, \quad I_2^0 = I_3^0, \quad \bar{P}_2 = \bar{P}_3 \\ T_3 = T, \quad I_3^0 = I_{пс}^0, \quad \bar{P}_3 = \bar{P}_{пс} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

- и проверяется условие

$$I_{исх}^0 > I_{пс}^0 \quad (19)$$

Как известно, адиабатической температуре соответствует равенство полных энтальпий конечных продуктов и исходной смеси реагентов.

Если условие (19) выполняется, то это является свидетельством того, что адиабатическая температура еще не достигнута. В этом случае устанавливается следующее значение температуры $T+\Delta T$ и возобновляется вычислительный процесс с пункта 4.2. При этом начальным приближением базового вектора \bar{P} будет его значение, полученное на данном этапе, которое автоматически переносится в новое температурное состояние.

4.6 Если условие (19) не выполняется, то это означает, что искомая адиабатическая температура лежит в интервале $T_1 < T_A < T_3$.

В предположении, что полная энтальпия между узлами I_1^0, I_2^0, I_3^0 на равномерной температурной сетке с шагом 100 градусов изменяется по квадратичному закону, коэффициенты (a, b, c) такой аппроксимирующей функции определяются путем решения системы 3-х линейных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} a + bT_1 + cT_1^2 &= I_1^0 \\ a + bT_2 + cT_2^2 &= I_2^0 \\ a + bT_3 + cT_3^2 &= I_3^0 \end{aligned} \right\}, \quad (20)$$

а значение адиабатической температуры T_A находится как результат решения квадратного уравнения $a + bT_A + cT_A^2 = I_{исх}^0$. (21)

При этом оставляется либо положительный корень, либо, если оба корня положительны, тот из них, который принадлежит интервалу $T_1 \dots T_3$.

4.7 Если значение шага ΔT , установленного в блоке 4.1, меньше 100 градусов, то действует изложенное в подпункте 2) данной позиции.

1) В итоге выполнения предыдущего этапа определено приближенное значение T_A , но состав продуктов сгорания, соответствующий этой температуре неизвестен. Для уточнения указанных величин температурный шаг ΔT уменьшается и устанавливается соответствующее значение температуры T , например,

$$\Delta T = 10, \quad T = T_A - \Delta T \quad (22)$$

и операции с пункта 4.2 повторяются.

2) В данной ситуации, в 3-х переменных процедуры (18) будут содержаться значения, соответствующие температурам $T_{A1} - 10, T_{A1}, T_{A1} + 10$ (здесь дополнительный индекс при T_A символизирует первое осуществление этапа 4.6), а уточненное значение T_A будет отличаться от предыдущего T_{A1} на сотые доли процента.

Детали сжатия температурного интервала и приведения в соответствие состава и адиабатической температуры, лежащие за пределами рассматриваемого метода, относятся уже к особенностям алгоритма, который здесь не приводится.

В правой части таблицы 3 приведен равновесный состав продуктов сгорания, соответствующий адиабатической температуре T_A , рассчитанной в результате *первого* выполнения этапа 4.6, т.е. без последующего сжатия температурного интервала. При этом *отличие* полных энтальпий продуктов сгорания ($I_{пс}^0 = -17299.451$ кДж/кмоль приведено в итоговой строке таблицы) и исходной смеси реагентов ($I_{исх}^0 = -17291.569$ кДж/кмоль, см. табл.2), составляет 0.046%.

4.8 На основе известных состава ($\bar{P}_{пс}$) и адиабатической температуры (T_A) по данным [3] рассчитываются термодинамические свойства продуктов сгорания:

$$\left. \begin{aligned} C_p &= \sum_{i=1}^{14} [C_p^0(T_A) \cdot P_{пс}]_i, \quad C_v = R - C_p, \quad k = C_p / C_v \\ S &= \sum_{i=1}^{14} [S^0(T_A) \cdot P_{пс}]_i, \quad \Delta H = \sum_{i=1}^{14} \{ [H^0(T_A) - H^0(T_0)] \cdot P_{пс} \}_i \\ \bar{c}_p \Big|_{T_0}^{T_A} &= \Delta H / (T_A - T_0), \quad \bar{c}_v \Big|_{T_0}^{T_A} = R - \bar{c}_p \Big|_{T_0}^{T_A} \end{aligned} \right\}. \quad (23)$$

5. Определение параметров исходной смеси реагентов и задание нулевого приближения

5.1 В верхней части таблицы 2 приведены: теплоты образования при стандартной температуре T_0 всех веществ, входящих в исходную смесь; составы *сухих* масс реагентов и процентные доли водяных паров в них; полные энтальпии веществ топлива и окислителя, соответствующие их температурам, рассчитанные согласно [1, 3]; составы исходной смеси реагентов и теоретический при $\alpha = 1$, а также итоговые значения полных энтальпий ($I_T^0, I_{ок}^0$), приходящихся на единицы *рабочих* масс топлива и окислителя, т.е. с учетом доли водяных паров в них и суммы по столбцам правой половины.

Нижняя часть таблицы 2 представлена: $[*]'_T, [*]'_{ок}$ - суммами произведений парциальных объемов веществ топлива и окислителя на соответствующие числа атомов — H, O, N, S, Ar, C —

их элементов; (g', d')-константами реагентов [7], где верхний индекс "штрих" указывает на принадлежность данных величин к "сухим" массам; значениями [*]-параметров, относящимися к исходной смеси и соответствующих балансовых k -констант, а также стехиометрического коэффициента V^0 и полной энтальпии исходной смеси при $\alpha = 1$ ($I_{\text{ИСК}}^0$).

Балансовые константы, выражаемые в форме отношений соответствующих [*]-параметров, не зависят от способа определения последних, которые могут быть рассчитаны вышеуказанным образом как на основе *объемных долей* — реагентов, их исходной смеси и теоретического состава, так и на основе *парциальных объемов* этих же совокупностей. В последнем случае значения [*]-параметров (приведенные в табл.2), будут одинаковы для всех указанных исходных данных (реагенты — их смесь — теоретический состав), и их выражения имеют вид:

$$[H] = [H]_{\text{IT}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^T) + 2r_{\text{H}_2\text{O}}^T + \alpha V^0 \{ [H]_{\text{OK}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}}) + 2r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}} \} = \sum n_{\text{H}} V_{\text{H}}^{\text{CM}} = 2V_{\text{H}_2\text{O}}^*, \quad (24)$$

$$[O] = [O]_{\text{IT}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^T) + r_{\text{H}_2\text{O}}^T + \alpha V^0 \{ [O]_{\text{OK}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}}) + r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}} \} = \sum n_{\text{O}} V_{\text{O}}^{\text{CM}} = 2(V_{\text{O}_2}^* + V_{\text{CO}_2}^* + V_{\text{SO}_2}^*) + V_{\text{H}_2\text{O}}^*, \quad (25)$$

$$[N] = [N]_{\text{IT}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^T) + \alpha V^0 \{ [N]_{\text{OK}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}}) \} = \sum n_{\text{N}} V_{\text{N}}^{\text{CM}} = 2V_{\text{N}_2}^*, \quad (26)$$

$$[S] = [S]_{\text{IT}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^T) + \alpha V^0 \{ [S]_{\text{OK}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}}) \} = \sum n_{\text{S}} V_{\text{S}}^{\text{CM}} = 2V_{\text{SO}_2}^*, \quad (27)$$

$$[Ar] = [Ar]_{\text{IT}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^T) + \alpha V^0 \{ [Ar]_{\text{OK}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}}) \} = \sum n_{\text{Ar}} V_{\text{Ar}}^{\text{CM}} = V_{\text{Ar}}^*, \quad (28)$$

$$[C] = [C]_{\text{IT}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^T) + \alpha V^0 \{ [C]_{\text{OK}}' (1 - r_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{OK}}) \} = \sum n_{\text{C}} V_{\text{C}}^{\text{CM}} = V_{\text{CO}_2}^*. \quad (29)$$

5.2 Задание нулевого приближения производится — на основе балансовых уравнений (7) ... (12), констант равновесия k_2 , k_3 , k_8 , рассчитываемых согласно (2) при $T=1600$ К, а также парциальной доли азота p_{N_2} , полагаемой меньшей на 0.02% от соответствующей его доли в идеальном составе $r_{\text{N}_2}^*$ — и выполняется в два этапа.

1) на первом этапе не учитываются P_{OH} , P_{H} , P_{O} , P_{N} , P_{NO} , и в этом предположении *последовательно* определяются:

$$(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}) = 2p_{\text{N}_2}/k_{\text{N}}, \quad (30)$$

$$(P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2}) = k_{\text{H}}(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}})/2 = k_{\text{H}}p_{\text{N}_2}/k_{\text{N}}, \quad (31)$$

$$(P_{\text{S}_2\text{O}} + P_{\text{SO}}) = k_{\text{S}}(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}) = k_{\text{S}}2p_{\text{N}_2}/k_{\text{N}}, \quad (32)$$

$$P_{\text{Ar}} = k_{\text{A}}(P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}) = k_{\text{A}}2p_{\text{N}_2}/k_{\text{N}}. \quad (33)$$

Эти выражения подставляются затем в уравнение (9), из которого находится парциальная доля кислорода и посредством последней —

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} &= P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}_2} k_2 / P_{\text{O}_2}^{0.5} = P_{\text{CO}_2} (1 + k_2 / P_{\text{O}_2}^{0.5}) \\ P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} &= P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}} k_3 / P_{\text{O}_2}^{0.5} = P_{\text{H}_2\text{O}} (1 + k_3 / P_{\text{O}_2}^{0.5}) \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

определяются — согласно (30) и (31) — парциальные доли CO_2 и H_2O .

Таким образом, цепочка *последовательных* операций задания нулевого приближения на первом этапе имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{N}_2} &= 0.9998r_{\text{N}_2}^*, \quad P_{\text{O}_2} = 1 - [k_{\text{N}} + k_{\text{H}} + 2(1 + k_{\text{S}} + k_{\text{A}})]/k_{\text{N}} \\ P_{\text{CO}_2} &= 2p_{\text{N}_2}/[k_{\text{N}}(1 + k_2/P_{\text{O}_2}^{0.5})], \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}}p_{\text{N}_2}/[k_{\text{N}}(1 + k_3/P_{\text{O}_2}^{0.5})], \quad P_{\text{SO}_2} = k_{\text{S}}2p_{\text{N}_2}/k_{\text{N}} \end{aligned} \right\}. \quad (35)$$

2) на втором этапе уточняется только парциальная доля кислорода с учетом расходования части его на образование двухатомных газов, а доли одноатомных также не учитываются.

Уточнение производится на основе значений пяти базовых компонентов, полученных на первом этапе согласно (35), через приближенное значение $p_{\text{O}_2}^*$, определяемое путем совместного решения уравнений (8) и (9) с учетом (30) и промежуточных переменных $r_2 = P_{\text{CO}}$, $r_3 = P_{\text{H}_2}$ и $r_8 = P_{\text{SO}}$, рассчитываемых по формулам (14).

Термодинамические и расчетные параметры топлива.

Вещество	$\Delta_f H^\circ (298.15)$ кДж/кмоль	Топливо: $t = 15^\circ\text{C}, d = 10 \text{ г/м}^3$		Окислит.: $t = 70^\circ\text{C}, d = 24 \text{ г/кг}$	
		состав сухого, %	$I^\circ (288.15)$ кДж/кмоль	состав сухого, %	$I^\circ (343.15)$ кДж/кмоль
H ₂	0	0.02	-287.918	0.061	1302.648
CO	-110530	0.03	-110821.33	0.151	-109217.7
H ₂ S	-20600	0.02	-20941.751		
CH ₄	-74600	89.70	-74954.4	0.263	-72953.375
C ₂ H ₄	52400	0.65	51976.539		
C ₂ H ₆	-84000	2.93	-84517.429		
C ₃ H ₆	20418	0.75	19782.259		
C ₃ H ₈	-103846	2.05	-104578.33		
C ₄ H ₈	-126	0.35	-987.772		
C ₄ H ₁₀	-126148	1.15	-127101.92		
C ₅ H ₁₂	-146440	0.55	-147616.23		
N ₂	0	1.06	-291.177	72.937	1310.997
O ₂	0	0.06	-293.416	25.007	1327.468
Ar	0	0.08	-207.86	0.913	935.37
CO ₂	-393510	0.60	-393879.18	0.559	-391793.62
SO ₂	-296810			0.059	-294980.39
H ₂ O	-241814	1.2441621	-242153.6	3.8876944	-240283.31
			I_T°		I_{OK}°
			-78115.921		-10708.965
	$[H]_T'$	4.2068		$[H]_{OK}'$	0.01174
	$[O]_T'$	0.0135		$[O]_{OK}'$	0.51401
	$[N]_T'$	0.0212		$[N]_{OK}'$	1.45974
	$[S]_T'$	0.0002		$[S]_{OK}'$	0.00059
	$[Ar]_T'$	0.0008		$[Ar]_{OK}'$	0.00913
	$[C]_T'$	1.1464		$[C]_{OK}'$	0.00973
	g'_w	2.1043		d'_w	0.00587
	g'_o	0.0006		d'_o	0.25007
	g'_n	0.0106		d'_n	0.72987
	g'_s	0.0002		d'_s	0.00059
	g'_a	0.0008		d'_a	0.00913
	g'_c	1.1464		d'_c	0.00973
	U'_T	2.1926		U'_o	0.00632

Таблица 2

окислителя и их исходной смеси

$\alpha = 1, V^{\circ} = 9.2401645$			
состав исходной смеси		идеальный (теоретический) состав	
$V^{см}$	R, %	V^*	R, %
0.0056149	0.054832		
0.0137065	0.1338502		
0.0001975	0.0019288		
0.9091967	8.8787312		
0.0064191	0.0626858		
0.0289355	0.2825683		
0.0074067	0.0723298		
0.020245	0.1977014		
0.0034565	0.0337539		
0.0113569	0.1109056		
0.0054316	0.0530418		
6.4923963	63.401286	6.4923963	63.031896
2.2214479	21.693477	0	0
0.081873	0.799528	0.081873	0.7948698
0.0555698	0.5426649	1.2185484	11.830364
0.0052398	0.0511686	0.0054373	0.0527881
0.371671	3.6295409	2.5019211	24.290081
10.2401645	99.999995	10.300176	99.999999
[H]	5.0038423	$k_H = [H]/[C] = 4.106369$ $k_O = [O]/[C] = 4.0621221$ $k_N = [N]/[C] = 10.655910$ $k_S = [S]/[C] = 4.4620824 \cdot 10^{-3}$ $k_Ar = [Ar]/[C] = 6.7188947 \cdot 10^{-2}$	
[O]	4.9498924		
[N]	12.984793		
[S]	0.0054373		
[Ar]	0.081873		
[C]	1.2185484		
$V^{\circ} = \frac{U'_T - g'_O}{d'_O - U'_O} \cdot \frac{1 - r_{H_2O}^T}{1 - r_{H_2O}^{OK}} = 9.2401645$			
$\Gamma^{\circ}_{исх} = \frac{\Gamma^{\circ}_T + V^{\circ} \Gamma^{\circ}_{OK}}{1 + V^{\circ}} = -17291.569$			

В частности, соотношения (8) и (9) могут быть представлены в виде:

$$\left. \begin{aligned} P_{H_2O} + P_{OH} + P_{NO} + P_{CO_2} + P_{SO_2} + 2P_{O_2} &= (P_{CO_2} + P_{CO})(k_O - 1 - k_S) \\ P_{H_2O} + P_{OH} + P_{NO} + P_{CO_2} + P_{SO_2} + P_{O_2} &= 1 - k_A (P_{CO_2} + P_{CO}) - P_{N_2} - r_2 - r_3 - r_8 \end{aligned} \right\}, \quad (36)$$

а их разность $P_{O_2}^* = P_{N_2} [1 + 2(k_O - 1 - k_S + k_A)/k_N] + r_2 + r_3 + r_8 - 1.$ (36)

Итоговая величина парциальной доли кислорода в задаваемом нулевом приближении устанавливается как среднее арифметическое двух значений в (35) и (36):

$$P_{O_2}^y = 0.5(P_{O_2} + P_{O_2}^*). \quad (37)$$

В левой части таблицы 3 приведено нулевое приближение по 5-ти базовым компонентам для исходной смеси реагентов при $\alpha = 1$ (см. табл.2) и 14-ти компонентный равновесный состав продуктов сгорания при начальной температуре $T=1600$ К, именно которой и соответствует заданное приближение.

Таблица 3
Расчетные величины по исходной смеси топлива и окислителя из таблицы 2 при $\alpha = 1$

Вещество	T=1600 К — начальная температура			T _A =2354.4155 К — адиабатическая температура		
	О-приближение	Состав продуктов сгорания		Состав продуктов сгорания		I ⁰ (T _A) кДж/кмоль
		P	P	R, %	P	
H ₂ O	2.4273989·10 ⁻¹	2.4269852·10 ⁻¹	24.2698520	2.2903325·10 ⁻¹	22.9033250	-150015
H ₂		1.3643347·10 ⁻⁴	0.0136434	6.7784721·10 ⁻³	0.6778472	65306
H		6.3164517·10 ⁻⁷	0.0000632	1.0444074·10 ⁻³	0.1044407	260738
OH		4.3726704·10 ⁻⁵	0.0043727	6.0669238·10 ⁻³	0.6066924	105624
CO ₂	1.1811501·10 ⁻¹	1.1808203·10 ⁻¹	11.8082030	9.950969·10 ⁻²	9.9509690	-280503
CO		2.0033511·10 ⁻⁴	0.0200335	1.7073018·10 ⁻²	1.7073018	-40867
O ₂	1.3865·10 ⁻⁴	1.3555305·10 ⁻⁴	0.0135553	8.772866·10 ⁻³	0.8772866	72738
O		1.6778128·10 ⁻⁷	0.0000168	6.2937362·10 ⁻⁴	0.0629374	292263
NO		4.4004741·10 ⁻⁵	0.0044005	3.1778195·10 ⁻³	0.3177820	162210
N ₂	6.301929·10 ⁻¹	6.3018359·10 ⁻¹	63.0183590	6.1956088·10 ⁻¹	61.9560880	68975
N		5.269852·10 ⁻¹³	0	5.4548947·10 ⁻⁸	0.0000055	515425
SO ₂	5.2777506·10 ⁻⁴	5.2771099·10 ⁻⁴	0.0527711	5.0749726·10 ⁻⁴	0.0507497	-185301
SO		7.4709626·10 ⁻⁸	0.0000075	1.2704401·10 ⁻⁵	0.0012704	79725
Ar		7.9472678·10 ⁻³	0.7947268	7.8330695·10 ⁻³	0.7833070	42741
I ⁰ _{ПС} = -17299.45						

Сравниваемые величины нулевых приближений данного метода по 4 базовым компонентам (выделены курсивом) и соответствующие расчетные значения из 11- компонентного равновесного состава продуктов сгорания при T=1600К, приводимые в работе [4], показаны в таблице 4.

Для принятых в [4] абсолютно сухих реагентов (100%-й метан и азот-кислородная смесь с d₀- долей последнего), балансовая константа k_H=4 (в таблице не указана); константа k_O, определяемая величиной избытка окислителя, приведена для каждого блока значений d₀ совместно с α; константа k_N и доля азота в идеальном составе (P_{N₂}), зависящие от содержания кислорода d₀ в окислителе, в ряде случаев — в целях компактности представления материала — указаны в виде правильных дробей; ключевые строчные символы «П» и «Р» объединяют нулевое приближение по рассматриваемому методу и расчетные значения этих же величин в равновесном составе работы [4].

Таблица 4
Нулевые приближения по 5-ти базовым компонентам и им соответствующие значения равновесного состава работы [4]

0	d_0	k_N	P_{N_1}	$\alpha=1, k_0=4$			k_N	P_{N_1}	$\alpha=1.2, k_0=4.8$					
				P_{H_2O}	P_{CO_2}	P_{O_2}			P_{H_2O}	P_{CO_2}	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	P_{O_2}
<i>II</i>	0.2	16	$\frac{8}{11}$	0.181698	0.090764	0.000105	19.2	0.727127	0.153810	0.076899	0.030770	0.738314	0.738314	0.738314
<i>P</i>				0.181700	0.090720	0.000110		0.727100	0.153800	0.076910	0.030360	0.738100	0.738100	0.738100
<i>II</i>	0.4	6	0.5	0.333113	0.166401	0.000193	7.2	0.499800	0.285649	0.142817	0.057141	0.514183	0.514183	0.514183
<i>P</i>				0.333100	0.166400	0.000170		0.499800	0.285600	0.142800	0.056660	0.513800	0.513800	0.513800
<i>II</i>	0.6	$\frac{8}{3}$	$\frac{4}{13}$	0.461233	0.230401	0.000268	3.2	0.307631	0.399911	0.199946	0.079996	0.319936	0.319936	0.319936
<i>P</i>				0.461200	0.230400	0.000220		0.307600	0.399800	0.200000	0.079530	0.319600	0.319600	0.319600
<i>II</i>	0.8	1	$\frac{1}{7}$	0.571050	0.285259	0.000331	1.2	0.142829	0.499890	0.249934	0.099993	0.149970	0.149970	0.149970
<i>P</i>				0.571000	0.285300	0.000260		0.142800	0.499800	0.250000	0.099610	0.149700	0.149700	0.149700
<i>II</i>	0.98	$\frac{4}{49}$	$\frac{2}{149}$	0.657282	0.328335	0.000381	$\frac{24}{245}$	0.013420	0.579755	0.289866	0.115967	0.014198	0.014198	0.014198
<i>P</i>				0.657200	0.328400	0.000290	$\frac{24}{245}$	0.013410	0.579600	0.289900	0.115800	0.014100	0.014100	0.014100
$\alpha=1.4, k_0=5.6$														
<i>II</i>	0.2	22.4	$\frac{56}{75}$	0.133303	0.066648	0.053327	25.6	0.746517	0.117621	0.058807	0.070578	0.752791	0.752791	0.752791
<i>P</i>				0.133200	0.066660	0.052800		0.746100	0.117600	0.058820	0.069970	0.752300	0.752300	0.752300
<i>II</i>	0.4	8.4	$\frac{21}{40}$	0.249945	0.124967	0.099987	9.6	0.524895	0.222174	0.11083	0.133312	0.53227	0.53227	0.53227
<i>P</i>				0.249900	0.125000	0.099360		0.524400	0.222100	0.111100	0.132600	0.532600	0.532600	0.532600
<i>II</i>	0.6	$\frac{56}{15}$	$\frac{28}{85}$	0.352865	0.176426	0.141156	64	0.329346	0.315722	0.157856	0.189442	0.336775	0.336775	0.336775
<i>P</i>				0.352800	0.176400	0.140500	15	0.328800	0.315600	0.157900	0.188700	0.336200	0.336200	0.336200
<i>II</i>	0.8	1.4	$\frac{7}{45}$	0.444349	0.222167	0.177751	1.6	0.155524	0.399915	0.199952	0.239959	0.159968	0.159968	0.159968
<i>P</i>				0.444200	0.222200	0.177300		0.155100	0.399800	0.200000	0.239400	0.159500	0.159500	0.159500
<i>II</i>	0.98	$\frac{28}{245}$	$\frac{14}{945}$	0.518407	0.259196	0.207375	$\frac{32}{245}$	0.014812	0.468800	0.234394	0.281291	0.015308	0.015308	0.015308
<i>P</i>				0.518200	0.259200	0.207100	$\frac{32}{245}$	0.014670	0.468600	0.234400	0.281000	0.015140	0.015140	0.015140
$\alpha=1.8, k_0=7.2$														
<i>II</i>	0.2	28.8	$\frac{72}{95}$	0.105240	0.052617	0.084197	32	0.757743	0.095217	0.047606	0.095222	0.761752	0.761752	0.761752
<i>P</i>				0.105200	0.052630	0.083540		0.757200	0.095100	0.047610	0.094520	0.761200	0.761200	0.761200
<i>II</i>	0.4	10.8	0.54	0.199957	0.099975	0.159972	12	0.539892	0.181779	0.090887	0.181785	0.545345	0.545345	0.545345
<i>P</i>				0.199900	0.099990	0.159200		0.539200	0.181700	0.090900	0.180900	0.544600	0.544600	0.544600
<i>II</i>	0.6	4.8	$\frac{12}{35}$	0.285653	0.142823	0.222851	16	0.342789	0.260814	0.130404	0.260822	0.347757	0.347757	0.347757
<i>P</i>				0.285500	0.142800	0.227800	$\frac{16}{23}$	0.342100	0.260700	0.130400	0.260000	0.347000	0.347000	0.347000
<i>II</i>	0.8	1.8	$\frac{9}{55}$	0.363559	0.181775	0.290856	2	0.163604	0.333263	0.166628	0.333271	0.166633	0.166633	0.166633
<i>P</i>				0.363400	0.181800	0.290200	$\frac{2}{6}$	0.163100	0.333100	0.166600	0.332600	0.166000	0.166000	0.166000
<i>II</i>	0.98	$\frac{36}{245}$	$\frac{18}{1145}$	0.427857	0.213924	0.342296	$\frac{8}{249}$	0.015717	0.393492	0.196742	0.393501	0.016061	0.016061	0.016061
<i>P</i>				0.427700	0.213900	0.342000	$\frac{8}{249}$	0.015330	0.393300	0.196800	0.393200	0.015800	0.015800	0.015800

Выводы

1. Метод определения объемных долей 14-ти соединений и простых веществ продуктов сгорания в состоянии химического равновесия по 5-ти базовым компонентам дает возможность сведения традиционной вычислительной процедуры к решению всего лишь 5-ти нелинейных уравнений по методу Ньютона с плотно заполненной матрицей Якоби, которая — в отработанных интервалах $0.3 \leq \alpha < 2.5$ и $1600 \leq T < 4000$ — всегда имеет обратную, т.к. определитель её в указанных границах принимает значения второго порядка.

2. Испытания данного метода в указанных интервалах показали устойчивую сходимость системы уравнений к решению, которое достигается в среднем за 5 итерационных циклов при максимальном значении одной из относительных поправок — отношения величины корректирующего дополнения к этой же величине уточняемого парциального давления — не определяющем 10^{-7} .

3. Применение данного метода к условиям работы [4], где рассчитывался 11-й компонентный равновесный состав продуктов сгорания 100%-го метана при 2-компонентном азот-кислородном окислителе с содержанием кислорода в последнем от 20% до 98%, показало полное совпадение результатов в вышеуказанных границах α , T и в пределах количества значащих цифр, приводимого в [4].

4. При распространении рассмотренного метода в области низких температур (меньших 1600 К), где количество компонентов равновесного состава может быть большим 14-ти, число балансовых констант, остается неизменным, равным пяти согласно элементам — водород, кислород, азот, сера, углерод, — образующим органические газообразные топлива и окислители.

5. Рассмотренная последовательность определения адиабатической температуры продуктов сгорания может иметь более широкие приложения, если известно количество тепла $\pm \Delta Q$, приходящееся на каждую единицу топлива и отводимое либо подводимое к газовой среде. В этом случае указанную величину с учетом её знака следует внести в исходное равенство полных энтальпий и находить тем же способом температуру продуктов сгорания, соответствующую данным условиям.

Заключение. В данной публикации приведена часть общей работы для случая $\alpha \geq 1$. В области значений $\alpha < 1$ определение равновесного состава также осуществляется на основе пяти базовых компонентов, только вместо O_2 используется CO . В этих условиях несколько изменяются выражения для вектора-функционала, элементов матрицы Якоби и последовательность задания нулевого приближения, а процедура получения решения остаётся неизменной.

Литература

1. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. Перевод с английского/ В.А. Левицкого и В.М. Сахарова. — М.: «Мир», 1971. — 808 с.
2. Н.В. Лавров. Физико-химические основы процесса горения топлива. — М.: Наука, 1971. — 270 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах./ А.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. — 3-е изд., перераб. и расшир. — М.: Наука, 1978. — Т.1, Кн.2 — 328 с. и Т.2, Кн.2. — 344 с.
4. И.Н. Карп, Б.С. Сорока, А.Н. Дашевский, С.Д. Семерина. Продукты сгорания природного газа при высоких температурах. — К.: Техника, 1967, 382 с.
5. В.Е. Алемасов, А.П. Тишин. Универсальный метод расчета термодинамических характеристик ракетных топлив. Известия вузов, «Авиационная техника», №2, 1958.
6. Я.М. Буждан, Н.М. Акимутин. Универсальный метод расчета химического равновесия в идеальных газовых смесях. Известия СО АН СССР, Серия химическая, №11, Вып. 3, 1963.
7. В.Т. Михайлюк. Оценка состава продуктов сгорания по результатам их анализа. Энергетика: економіка, технології, екологія. №2, 2005, С. 66-75.
8. Н.Н. Калиткин. Численные методы. М.: Наука, 1978, 512 с.