

УДК 621.181.001

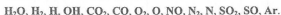
В.Т. МИХАЙЛЮК

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

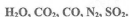
[Приложение разработки для  $\alpha > 1$  к условиям  $\alpha < 1$ ]

Данная работа является приложением предыдущей [9] к условиям  $\alpha < 1$ , для которых выше рассмотренная последовательность обоснования и определения 14-ти компонентного равновесного состава и адиабатической температуры продуктов сгорания, в основном, — та же, поэтому использованная в [9] нумерация разделов формул и таблиц сохраняется и для данных условий, а отличающиеся элементы вышеотмеченной совокупности приводятся ниже под теми же номерами что и в [9], но с префиксным символом "м".

1. Общие положения первого раздела [9] и учетные реакции 17...24 (см. Таб.1 там же), полностью приложим к рассматриваемым условиям при этом и равновесный состав продуктов сгорания включает те же 14 компонентов:



2. Для *богатых* топливных смесей ( $\alpha < 1$ ), пятимерный вектор базовых компонентов отличается от аналогичного в [9] лишь одним элементом (здесь вместо  $\text{O}_2$  содержится  $\text{CO}$ ) и включает:



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 <sub>2</sub>	0	0.02	-287.918	0.061	1302.648
CO	-110530	0.03	-110821.33	0.151	-109217.7
H <sub>2</sub> S	-20600	0.02	-20941.751		
CH <sub>4</sub>	-74600	89.70	-74954.4	0.263	-72953.375
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52400	0.65	51976.539		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-84000	2.93	-84517.429		
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	20418	0.75	19782.259		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103846	2.05	-104578.33		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-126	0.35	-987.772		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-126148	1.15	-127101.92		
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-146440	0.55	-147616.23		
N <sub>2</sub>	0	1.06	-291.177	72.937	1310.997
O <sub>2</sub>	0	0.06	-293.416	25.007	1327.468
Ar	0	0.08	-207.86	0.913	935.37
CO <sub>2</sub>	-393510	0.60	-393879.18	0.559	-391793.62
SO <sub>2</sub>	-296810			0.059	-294980.39
H <sub>2</sub> O	-241814	1.2441621	-242153.6	3.8876944	-240283.31
		$I_T^\circ$	-78115.921	$I_{OK}^\circ$	-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	$U'_{O_2}$	0.00632	

Таблица М2

окислителя и их исходной смеси

$\alpha = 0.85, V^0 = 9.2401645$			
состав исходной смеси		"теоретический" состав	
$V^{CM}$	R, %	$V^*$	R, %
0.0048023	0.0542376	0.0000296	0.0003327
0.0116950	0.1320845	0.0000444	0.0004990
0.0001975	0.0022307	0.0000296	0.0003327
0.9056932	10.2290360	0.1328760	1.4921251
0.0064191	0.0724986	0.0009629	0.0108125
0.0289355	0.3268015	0.0043403	0.0487394
0.0074067	0.0836523	0.0011110	0.0124760
0.0202450	0.2286495	0.0030367	0.0341010
0.0034565	0.0390377	0.0005185	0.0058221
0.0113569	0.1282668	0.0017035	0.0191298
0.0054316	0.0613450	0.0008147	0.0091490
5.5201070	62.3449270	5.5201070	61.9878070
1.8883196	21.3269680	0.0000889	0.0009981
0.0697105	0.7873215	0.0697105	0.7828116
0.0481231	0.5435097	1.0366549	11.6410720
0.0044538	0.0503018	0.0046217	0.0518989
0.3177866	3.5891297	2.1284992	23.9018910
8.8541398	100	8.9051496	99.999998

[H] 4.8804342

[O] 4.2112745

[N] 11.0402140

[S] 0.0046513

[Ar] 0.0697105

[C] 1.2055867

$$k_H = [H]/[C] = 4.0481818$$

$$k_O = [O]/[C] = 3.4931328$$

$$k_N = [N]/[C] = 9.1575446$$

$$k_S = [S]/[C] = 3.858122 \cdot 10^{-3}$$

$$k_A = [Ar]/[C] = 5.782292 \cdot 10^{-3}$$

$$V^0 = \frac{U_T^I - E_0^I}{\alpha_0^I - U_0^I} \cdot \frac{1 - r_{H_2O}^I}{1 - r_{H_2O}^{CK}} = 9.2401645$$

$$I_{H_2O}^0 = \frac{I_T^0 + V^0 \alpha I_{H_2O}^0}{1 + V^0 \alpha} = -18322.009$$

При этом соотношение (2) для констант равновесия  $k_1 \dots k_8$ , порядок определения их значений (формулы 1 или 5) посредством термодинамических параметров [3] как функций задаваемой температуры продуктов сгорания  $T$ , а также балансовые уравнения определяющие константы  $k_H, k_O, k_N, k_S, k_A$ , приводимые в [9] под номерами (2), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) – в точности соответствуют рассматриваемой задаче.

Некоторые отличия имеют место в подсистеме (3), определяющей выражения парциальных долей  $O_2, H_2, O, NO, N, SO, OH$  и  $H$  через составляющие вышеприведенного вектора базовых компонентов

$$\left. \begin{aligned} P_{O_2}^{0.5} &= \rho_2 = k_2 P_{CO_2} / P_{CO}, & P_{O_2} &= \rho_2^2, & P_{H_2} &= \tau_3 = k_3 P_{H_2O} / \rho_2, & P_O &= k_4 \rho_2 \\ P_{NO} &= k_7 \rho_2 P_{N_2}^{0.5}, & P_N &= k_8 P_{N_2}^{0.5}, & P_{SO} &= \tau_5 = k_5 P_{SO_2} / \rho_2, & P_{OH} &= k_1 P_{H_2O} / \tau_5^2, & P_H &= k_4 \tau_5^{0.5} \end{aligned} \right\} \quad (M3)$$

3. Выражения для элементов вектора-функционала, матрицы Якоби и вспомогательных переменных  $\rho_2, \tau_3, \tau_8$ , имеют отличия от (13), (14), (15), в [9] в соответствии с соотношениями (M3)

$$\left. \begin{aligned} f_{41} &= k_4 \tau_5^{0.5} + k_1 P_{H_2O} / \tau_5^{0.5}, & f_{37} &= \rho_2 + k_5 + k_7 P_{N_2}^{0.5}, & f_{23} &= P_{CO_2} + P_{CO} \\ F_1 &= 2(P_{H_2O} + \tau_3) - k_H f_{23} + f_{41} \\ F_2 &= P_{H_2O} (1 + k_1 / \tau_5^{0.5}) + P_{CO_2} - (k_O - 1) f_{23} + \rho_2 (\rho_2 + f_{37}) + 2 P_{SO_2} + \tau_8 \\ F_3 &= P_{H_2O} + \tau_3 + (1 + k_S + k_A) f_{23} + f_{41} + \rho_2 f_{37} + k_6 P_{N_2}^{0.5} + P_{N_2} - 1 \\ F_4 &= 2 P_{N_2} - k_N f_{23} + P_{N_2}^{0.5} (k_7 \rho_2 + k_8) \\ F_5 &= P_{SO_2} + \tau_8 - k_S f_{23} \end{aligned} \right\} \quad (M13)$$

$$\rho_2 = k_2 P_{CO_2} / P_{CO}, \quad \tau_3 = k_3 P_{H_2O} / \rho_2, \quad \tau_8 = k_4 P_{SO_2} / \rho_2 \quad (M14)$$

$$\left. \begin{aligned} b_1 &= 0.5(k_1 / \tau_5^{0.5} + k_4 \tau_5^{0.5} / P_{H_2O}), & b_2 &= 0.5(k_1 P_{H_2O} / \tau_5^{0.5} - k_4 \tau_5^{0.5}) \\ b_3 &= 2\rho_2 + k_5 + k_7 P_{N_2}^{0.5}, & b_4 &= k_5 + k_A + 1, & b_{12} &= 2\tau_3 - b_2 \\ b_{22} &= 0.5k_1 P_{H_2O} / \tau_5^{0.5} + \rho_2 (2\rho_2 + b_3) - \tau_8, & b_{33} &= -\tau_3 + b_2 + \rho_2 b_3 \end{aligned} \right\} \quad (M15.0)$$

$$a_{11} = 2(1 + \tau_3 / P_{H_2O}) + b_1, \quad a_{12} = -k_H - b_{12} / P_{CO}, \quad a_{13} = -k_H + b_{12} / P_{CO}, \quad a_{14} = 0, \quad a_{15} = 0. \quad (M15.1)$$

$$a_{21} = 1 + 0.5k_1 / \tau_5^{0.5}, \quad a_{22} = 2 - k_O + b_{22} / P_{CO_2}, \quad a_{23} = 1 - k_O - b_{22} / P_{CO}, \quad a_{24} = 0.5k_7 \rho_2 / P_{N_2}^{0.5}, \quad a_{25} = 2 + \tau_8 / P_{SO_2}. \quad (M15.2)$$

$$a_{31} = 1 + \tau_3 / P_{H_2O} + b_1, \quad a_{32} = b_{33} / P_{CO_2} + b_4, \quad a_{33} = -b_{33} / P_{CO} + b_4, \quad a_{34} = 1 + 0.5(k_7 \rho_2 + k_8) / P_{N_2}^{0.5}, \quad a_{35} = a_{25} - 1. \quad (M15.3)$$

$$a_{41} = 0, \quad a_{42} = -k_N + k_7 \rho_2 P_{N_2}^{0.5} / P_{CO_2}, \quad a_{43} = -k_N - k_7 \rho_2 P_{N_2}^{0.5} / P_{CO}, \quad a_{44} = a_{34} + 1, \quad a_{45} = 0. \quad (M15.4)$$

$$a_{51} = 0, \quad a_{52} = -k_5 - \tau_8 / P_{CO_2}, \quad a_{53} = -k_5 + \tau_8 / P_{CO}, \quad a_{54} = 0, \quad a_{55} = a_{25}. \quad (M15.5)$$

Уточнение текущих значений базового вектора и проверка условия окончания итераций производится согласно выражений (16) и (17) приведенных в [9].

4. **Последовательность** расчета равновесного состава и адиабатической температуры продуктов сгорания, включающая 8 пунктов и формулы (15)...(23) в четвертом разделе [9], практически полностью приложима к данной задаче за исключением ссылок на формулы, таблицы и приводимых в тексте переменных, которые изменены выше в соответствии с условием  $\alpha < 1$ . Эти, незначительные, поправки относятся к 3-м пунктам.

4.3. Рассчитываются промежуточные переменные  $\rho_2, \tau_3, \tau_8$  согласно (M14), а также элементы вектора-функционала  $\bar{F}$  и матрицы Якоби  $\bar{A}$  в соответствии с (M13) и (M15).

4.5. На основании базового вектора  $\bar{P}$ :  $\{P_1 = P_{H_2O}, P_2 = P_{CO_2}, P_3 = P_{CO}, P_4 = P_{N_2}, P_5 = P_{SO_2}\}$  – рассчитывается 14-ти мерный вектор состава  $\bar{P}_{14}$  в соответствии с (M3) и (12) ...

...все последующие позиции данного пункта, в т.ч. и формулы (18) и (19) в [9] полностью приложимы к рассматриваемой задаче.

4.7. Уточнения касаются последнего абзаца данного пункта в [9]...

В правой части таблицы M3 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 ( $I_{\text{ис}}^0 = -18332.547$ ) кДж/кмоль – приведена в итоговой строке таблицы М3) и исходной смеси реагентов ( $I_{\text{исх}}^0 = -18322.009$  кДж/кмоль см. табл. М2), – составляет 0.058%.

Таблица М3

Расчетные величины по исходной смеси топлива и окислителя из таблицы М2 при  $\alpha=0.85$

В-во	T=1600 К – начальная температура			T <sub>A</sub> =2317.2471 К – адиабатическая температура		
	О-приближение		Состав продуктов сгорания	Состав продуктов сгорания		I° (T <sub>A</sub> )
	p	p	R, %	p	R, %	кДж/кмоль
H <sub>2</sub> O	2.321141·10 <sup>-1</sup>	2.3211705·10 <sup>-1</sup>	23.2117050	2.3681785·10 <sup>-1</sup>	23.6817850	-152019.43
H <sub>2</sub>	3.1970866·10 <sup>-2</sup>	3.1960039·10 <sup>-2</sup>	3.1960039	2.4329025·10 <sup>-2</sup>	2.4329025	63991.76
H		9.6675489·10 <sup>-6</sup>	0.0009668	1.6414450·10 <sup>-3</sup>	0.1641445	259965.98
OH		2.7323947·10 <sup>-6</sup>	0.0002732	2.6142478·10 <sup>-3</sup>	0.2614248	104298.57
CO <sub>2</sub>	9.216047·10 <sup>-2</sup>	9.2169393·10 <sup>-2</sup>	9.2169393	8.2125317·10 <sup>-2</sup>	8.2125317	-282776.68
CO	3.831043·10 <sup>-2</sup>	3.8300679·10 <sup>-2</sup>	3.8300679	4.7945291·10 <sup>-2</sup>	4.7945291	-42229.84
O <sub>2</sub>		2.2595210·10 <sup>-9</sup>	0.0000002	4.8192911·10 <sup>-4</sup>	0.0481929	71305.58
O		6.8501024·10 <sup>-10</sup>	0.0000001	1.1961327·10 <sup>-4</sup>	0.0119613	291491.28
NO		1.7492401·10 <sup>-7</sup>	0.0000175	6.7739240·10 <sup>-4</sup>	0.0677392	160834.10
N <sub>2</sub>	5.9739657·10 <sup>-1</sup>	5.9739271·10 <sup>-1</sup>	59.7392710	5.9522498·10 <sup>-1</sup>	59.5224980	67621.28
N		5.1309151·10 <sup>-13</sup>		3.6854129·10 <sup>-8</sup>	0.0000037	514652.03
SO <sub>2</sub>	5.024722·10 <sup>-4</sup>	4.8649968·10 <sup>-4</sup>	0.0486500	4.6318182·10 <sup>-4</sup>	0.0463182	-187471.69
SO		1.6869780·10 <sup>-5</sup>	0.0016870	3.8646450·10 <sup>-5</sup>	0.0038647	78255.48
Ar		7.5441604·10 <sup>-3</sup>	0.7544160	7.5210624·10 <sup>-3</sup>	0.7521062	41968.98
					I <sub>ис</sub> <sup>0</sup> :	-18332.547

## 5. Определение параметров исходной смеси реагентов и задание нулевого приближения

### 5.1. В верхней части таблицы М2 приведены...

... Далее, в текстовой части этого пункта в [9], сделаны еще две ссылки на элементы таблицы 2, которые следует относить к аналогичным составляющим приведенной здесь Таблицы М2.

Выражения (24)...(29) для [\*] – параметров в [9] не приложимы к состоянию  $\alpha < 1$ , их аналоги – соответствующие рассматриваемым условиям – приведены ниже.

$$[H] = [H]_T (1 - r_{H_2O}^T) + 2r_{H_2O}^T + \alpha V^0 \{ [H]_{OK} (1 - r_{H_2O}^{OK}) + 2r_{H_2O}^{OK} \} = \sum n_H V_H^{CM} = 2(V_{H_2}^* + V_{H_2O}^* + V_{H_2O}^*) + \sum n V_{C,H}^* \quad (M24)$$

$$[O] = [O]_T (1 - r_{H_2O}^T) + r_{H_2O}^T + \alpha V^0 \{ [O]_{OK} (1 - r_{H_2O}^{OK}) + r_{H_2O}^{OK} \} = \sum n_O V_O^{CM} = 2(V_{O_2}^* + V_{CO_2}^* + V_{SO_2}^*) + V_{CO}^* + V_{H_2O}^* \quad (M25)$$

$$[N] = [N]_T (1 - r_{N_2O}^T) + \alpha V^0 \{ [N]_{OK} (1 - r_{N_2O}^{OK}) \} = \sum n_N V_N^{CM} = 2V_{N_2}^* \quad (M26)$$

$$[S] = [S]_T (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 \{ [S]_{OK} (1 - r_{H_2O}^{OK}) \} = \sum n_S V_S^{CM} = V_{H_2S}^* + V_{SO_2}^* \quad (M27)$$

$$[Ar] = [Ar]_T (1 - r_{N_2O}^T) + \alpha V^0 \{ [Ar]_{OK} (1 - r_{N_2O}^{OK}) \} = \sum n_{Ar} V_{Ar}^{CM} = V_{Ar}^* \quad (M28)$$

$$[C] = [C]_T (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 \{ [C]_{OK} (1 - r_{H_2O}^{OK}) \} = \sum n_C V_C^{CM} = V_{CO}^* + V_{CO_2}^* + \sum n V_{C,H}^* \quad (M29)$$

Все последующие соотношения, приведенные в (9), в том числе относящиеся к процедуре задания нулевого приближения, не приложимы к процессам, протекающим при  $\alpha < 1$ , поэтому далее в нумерации формул отсутствует префиксная буква "М".

Выражения для парциальных объемов "теоретического" состава продуктов сгорания, – числовые значения которых приведены в предпоследнем столбце таблицы М2 – и имеют вид

$$V_{N_2}^* = g_N (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 d'_N (1 - r_{H_2O}^{OK}), \quad (30)$$

$$V_{O_2}^* = (1 - \alpha) r_{O_2}^T (1 - r_{H_2O}^T) \quad (31)$$

$$V_{Ar}^* = g_A (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 d'_A (1 - r_{H_2O}^{OK}), \quad (32)$$

$$V_{CO_2}^* = \alpha g_C (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 d'_C (1 - r_{H_2O}^{OK}) + (1 - \alpha) r_{CO_2}^T (1 - r_{H_2O}^T), \quad (33)$$

$$V_{SO_2}^* = \alpha g_S (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 d'_S (1 - r_{H_2O}^{OK}) + (1 - \alpha) r_{SO_2}^T (1 - r_{H_2O}^T), \quad (34)$$

$$V_{H_2O}^* = \alpha g_W (1 - r_{H_2O}^T) + \alpha V^0 d'_W (1 - r_{H_2O}^{OK}) + r_{H_2O}^T + \alpha V^0 r_{H_2O}^{OK}, \quad (35)$$

$$V_{N_2}^* = (1 - \alpha)r_{N_2}^T (1 - r_{N_2,O}^T), \quad (36)$$

$$V_{CO}^* = (1 - \alpha)r_{CO}^T (1 - r_{N_2,O}^T), \quad (37)$$

$$V_{N_2,S}^* = (1 - \alpha)r_{N_2,S}^T (1 - r_{N_2,O}^T), \quad (38)$$

$$V_{C,H,N}^* = (1 - \alpha)r_{C,H,N}^T (1 - r_{N_2,O}^T). \quad (39)$$

Поскольку данный состав не теоретический, как при  $\alpha \geq 1$ , а именно “теоретический”, то вышеприведенные соотношения имеют учетный смысл в соответствии с балансом атомов по азоту, кислороду, аргону, углероду, сере и водороду.

Для сравнения, ниже приведены шесть аналогичных выражений для теоретического состава ( $\alpha \geq 1$ ), которые в [9] отсутствуют, но их числовые значения – содержатся в таблице 2.

$$V_{N_2}^* = g_N^* (1 - r_{N_2,O}^T) + \alpha V^0 d_N^* (1 - r_{N_2,O}^{OK}), \quad (30^*)$$

$$V_{O_2}^* = (1 - \alpha)V^0 (d_o^* - U_o^*) (1 - r_{N_2,O}^{OK}), \quad (31^*)$$

$$V_{Ar}^* = g_A^* (1 - r_{N_2,O}^T) + \alpha V^0 d_A^* (1 - r_{N_2,O}^{OK}), \quad (32^*)$$

$$V_{CO_2}^* = g_C^* (1 - r_{N_2,O}^T) + \alpha V^0 d_C^* (1 - r_{N_2,O}^{OK}), \quad (33^*)$$

$$V_{SO_2}^* = g_S^* (1 - r_{N_2,O}^T) + \alpha V^0 d_S^* (1 - r_{N_2,O}^{OK}), \quad (34^*)$$

$$V_{H_2O}^* = g_w^* (1 - r_{N_2,O}^T) + \alpha V^0 d_w^* (1 - r_{N_2,O}^{OK}) + r_{N_2,O}^T + \alpha V^0 r_{N_2,O}^{OK}. \quad (35^*)$$

5.2. Задание нулевого приближения производится на основе балансовых уравнений (7)...(12) в [9], константы равновесия  $k_{32}$ , рассчитываемой согласно (2)-[9] при  $T=1600K$  как отношение  $k_3/k_2$  ( $k_{32} = p_{N_2} p_{O_2}^{0.5} p_{H_2O}^{-1} / p_{CO} p_{O_2}^{0.5} p_{CO_2}^{-1} = p_{N_2} p_{CO_2} / p_{CO} p_{H_2O}$ ), без учета

$p_{O_2} \cdot p_{N_2} \cdot p_{O_2} \cdot p_{O_2} \cdot p_{N_2} \cdot p_{NO} \cdot p_{SO}$ .

В соответствии с отмеченным, из (10), (7), (11), (12)-[9], последовательно определяются

$$(p_{CO_2} + p_{CO}) = 2p_{N_2} / k_N, \quad (40)$$

$$(p_{N_2O} + p_{N_2}) = k_N (p_{CO_2} + p_{CO}) / 2 = k_N p_{N_2} / k_N, \quad (41)$$

$$(p_{SO_2} + p_{SO}) = k_S (p_{CO_2} + p_{CO}) = k_S 2p_{N_2} / k_N, \quad (42)$$

$$p_{Ar} = k_A (p_{CO_2} + p_{CO}) = k_A 2p_{N_2} / k_N. \quad (43)$$

Эти выражения подставляются затем в (9)-[9], из которого находится парциальная доля азота

$$p_{N_2} = k_N / [k_N + k_N + 2(1 + k_S + k_A)], \quad (44)$$

на основе которой, путем совместного решения ((8) и (9))-[9] определяется – с учетом (40) – промежуточный параметр В.

$$\left. \begin{aligned} p_{N_2O} + p_{O_2} + p_{NO} + p_{CO_2} + p_{SO_2} + 2p_{O_2} &= (p_{CO_2} + p_{CO})(k_O - 1 - k_S) \\ p_{N_2O} + p_{O_2} + p_{NO} + p_{CO_2} + p_{SO_2} + p_{O_2} &= 1 - k_A (p_{CO_2} + p_{CO}) - p_{N_2} - p_{CO} - p_{N_2} \\ V = p_{CO} + p_{N_2} &= 1 - p_{N_2} [1 + 2(k_O - 1 - k_S + k_A) / k_N]. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Согласно (40), (41) и (45), парциальные доли  $H_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  определяются через соответствующую долю  $CO$ , и выражение для константы  $k_{32}$  принимает вид

$$k_{32} = \frac{p_{N_2} p_{CO_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{(B - p_{CO})(-p_{CO} + 2p_{N_2} / k_N)}{p_{CO}(p_{CO} - B + k_N p_{N_2} / k_N)}.$$

После приведения подобных членов, искомая доля  $CO$  определится из квадратного уравнения

$$p_{CO}^2 (1 - k_{32}) - p_{CO} [B(1 - k_{32}) + p_{N_2} (2 + k_{32} k_N) / k_N] + 2B p_{N_2} / k_N = 0, \quad (46)$$

Из двух положительных корней которого выбирается тот, что обеспечивает положительное значение парциальной доли водорода

$$p_{H_2} = B - p_{CO} > 0. \quad (47)$$

Таким образом, последовательность операций задания нулевого приближения состоит в следующем:

- 1) определение значения  $k_{32}$  при  $T=1600$  К по формуле (5)-[9] на основе термодинамических параметров [3] для реакции  $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+\text{CO}_2$ , в частности  $k_{32}(1600)=3.3145694 \cdot 10^{-1}$ ;
  - 2) вычисление  $p_{\text{N}_2}$  и  $V$  согласно (44) и (45);
  - 3) нахождение  $p_{\text{CO}}$  из (46) при условии (47);
  - 4) задание значений трем оставшимся компонентам базового вектора на основе (40), (41), (45);
- $$p_{\text{CO}_2} = 2p_{\text{N}_2}/k_N - p_{\text{CO}}, \quad (48)$$
- $$p_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2} p_{\text{N}_2}/k_N - V + p_{\text{CO}}, \quad (49)$$
- $$p_{\text{SO}_2} = k_s (p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}). \quad (50)$$

В левой части таблицы М3 приведено нулевое приближение по 5-ти базовым компонентам (включая и 6-й, контрольный компонент  $\text{H}_2$ ), для исходной смеси реагентов при  $\alpha=0.85$  (см. таблицу М2) и 14-ти компонентный равновесный состав продуктов сгорания при этой же, начальной, температуре  $T=1600$ К.

Сравниваемые величины нулевых приближений данного метода по 4-м базовым компонентам, а также, дополнительно, по водороду (выделены курсивом) и соответствующие расчетные значения из 11-ти компонентного равновесного состава продуктов сгорания при  $T=1600$  К, приводимые в работе [4], – показаны в таблице М4.

Таблица М4

Нулевые приближения по нулевым компонентам и им соответствующие значения равновесного состава работы [4]

	$a_0$	$k_N$	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	$p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}}$	$p_{\text{N}_2}$	$p_{\text{H}_2}$
$\alpha=1, k_0=4$							
П	0,2	16	<i>0,181644</i>	<i>0,090701</i>	<i>0,000180</i>	<i>0,727055</i>	<i>0,000120</i>
Р			0,181700	0,090720	0,000170	0,727100	0,000110
П	0,4	6	<i>0,333114</i>	<i>0,166436</i>	<i>0,000180</i>	<i>0,499850</i>	<i>0,000120</i>
Р			0,333100	0,166400	0,000250	0,499800	0,000170
П	0,6	8	<i>0,461280</i>	<i>0,230520</i>	<i>0,000180</i>	<i>0,307600</i>	<i>0,000120</i>
Р			0,461200	0,230400	0,000310	0,307600	0,000200
П	0,8	1	<i>0,571138</i>	<i>0,285448</i>	<i>0,000180</i>	<i>0,142814</i>	<i>0,000120</i>
Р			0,521000	0,285300	0,000350	0,142800	0,000230
П	0,98	4	<i>0,657401</i>	<i>0,328530</i>	<i>0,000180</i>	<i>0,013419</i>	<i>0,000120</i>
Р			0,657200	0,328400	0,000380	0,013410	0,000250
$\alpha=0,8, k_0=3,2$							
П	0,2	12,8	<i>0,172013</i>	<i>0,062030</i>	<i>0,044353</i>	<i>0,680851</i>	<i>0,040753</i>
Р			0,172100	0,061970	0,044410	0,680800	0,040690
П	0,4	4,8	<i>0,299429</i>	<i>0,107978</i>	<i>0,077207</i>	<i>0,444444</i>	<i>0,070941</i>
Р			0,299500	0,107900	0,077310	0,444400	0,070820
П	0,6	32	<i>0,397603</i>	<i>0,143381</i>	<i>0,102521</i>	<i>0,262295</i>	<i>0,094200</i>
Р			0,397700	0,143200	0,102700	0,262300	0,094050
П	0,8	0,8	<i>0,475564</i>	<i>0,171494</i>	<i>0,122623</i>	<i>0,117647</i>	<i>0,112671</i>
Р			0,475700	0,171300	0,122800	0,117600	0,112500
П	0,98	16	<i>0,533170</i>	<i>0,192268</i>	<i>0,137477</i>	<i>0,010767</i>	<i>0,126319</i>
Р			0,533400	0,192100	0,137700	0,010770	0,126100
$\alpha=0,6, k_0=2,4$							
П	0,2	9,6	<i>0,142090</i>	<i>0,037397</i>	<i>0,090808</i>	<i>0,615385</i>	<i>0,114321</i>
Р			0,142200	0,037310	0,090890	0,615400	0,114200
П	0,4	3,6	<i>0,230896</i>	<i>0,060771</i>	<i>0,147563</i>	<i>0,375000</i>	<i>0,185771</i>
Р			0,231000	0,060640	0,147700	0,375000	0,185600
П	0,6	1,6	<i>0,291658</i>	<i>0,076763</i>	<i>0,186395</i>	<i>0,210526</i>	<i>0,234658</i>
Р			0,291800	0,076600	0,186600	0,210500	0,234500
П	0,8	0,6	<i>0,335849</i>	<i>0,088394</i>	<i>0,214636</i>	<i>0,090909</i>	<i>0,270212</i>
Р			0,336000	0,088200	0,214800	0,090910	0,270000
П	0,98	12	<i>0,366442</i>	<i>0,096446</i>	<i>0,234188</i>	<i>0,008097</i>	<i>0,294827</i>
Р			0,366600	0,096240	0,234400	0,008100	0,294600

Продолжение таблицы М4

$\alpha=0.4, k_0=1.6$							
П	0,2	6,4	0,080715	0,016059	0,145231	0,516129	0,241866
Р			0,080760	0,016010	0,145300	0,516100	0,241800
П	0,4	2,4	0,119151	0,023706	0,214389	0,285714	0,357040
Р			0,119200	0,023630	0,214400	0,285700	0,356900
П	0,6	16	0,141632	0,028179	0,254840	0,150943	0,424406
Р		15	0,141700	0,028090	0,254900	0,150900	0,424300
П	0,8	0,4	0,156386	0,031115	0,281386	0,062500	0,468615
Р			0,156400	0,031020	0,281500	0,062500	0,468500
П	0,98	8	0,163908	0,033009	0,298520	0,005413	0,497150
Р		245	0,166000	0,032900	0,298600	0,005410	0,497000
$\alpha=0.3, k_0=1.2$							
П	0,2	4,8	0,031503	0,005534	0,179651	0,444444	0,338867
Р			0,031503	0,005534	0,179651	0,444444	0,338867
П	0,4	1,8	0,043620	0,007662	0,248784	0,230769	0,469201
Р			0,043620	0,007662	0,248784	0,230769	0,469201
П	0,6	0,8	0,050034	0,008789	0,285329	0,117647	0,538201
Р			0,050034	0,008789	0,285329	0,117647	0,538201
П	0,8	0,3	0,054005	0,009487	0,307974	0,047619	0,580915
Р			0,054005	0,009487	0,307974	0,047619	0,580915
П	0,98	6	0,056475	0,009921	0,322058	0,004065	0,607482
Р		245	0,056475	0,009921	0,322058	0,004065	0,607482

Для принятых в [4] абсолютно сухих реагентов (100%-й метан и азот-кислородная смесь с  $d_0$ -долей последнего), балансовая константа  $k_N=4$  (в таблице не указана); константа  $k_0$ , определяемая величиной избытка окислителя, приведена для каждого блока значений  $d_0$  совместно с  $\alpha$ , константа  $k_N$ , зависящая от содержания кислорода  $d_0$  в окислителе, в ряде случаев – в целях компактности представления материала – указана 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].

Нулевые приближения для первого блока таблицы приведены в подкреплении возможностей данного метода при распространении его в область значений  $\alpha$  больших, но близких к единице. Формально, в таких условиях начальное приближение следует задавать руководствуясь рекомендациями пункта 5.2 в [9], вместе с тем, равновесные составы, рассчитанные на основе нулевого приближения рассматриваемого метода ( $\alpha < 1$ ) и на основе рекомендаций [9] для  $\alpha > 1$ , – полностью совпадают по всем 14-ти компонентам (именно в области значений  $\alpha$  близких к единице), при этом и быстрота сходимости к решению остается той же – на уровне пяти циклов.

В последнем блоке таблицы ( $\alpha=0.3$  и  $k_0=1.2$ ), отсутствуют расчетные значения соответствующих величин, которые в [4] не приведены, хотя там и отмечается, что для таких условий определение равновесного состава продуктов сгорания производилось.

**Выводы**, сделанные в [9] по работе в целом, охватывают и рассмотренную здесь часть общей задачи применительно к богатым топливным смесям.

### 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, экономика, технологии, экология, №2, 2005, С. 66-75.
  8. Н.Н. Калиткин, Численные методы. М.: Наука, 1978, 512 с.
  9. В.Т.Михайлюк. Метод расчета равновесного состава продуктов сгорания газообразных топлив при высоких температурах для бедных топливных смесей/ Энергетика: экономика, технологии, экология. - №2, 2007. С.21-34.
- 
-