


УДК 536.46; 621.455

Особенности расчета состава и температуры продуктов сгорания переобогащенного кислород-метанового топлива

А.А. Дорофеев¹, Д.А. Ягодников¹, К.О. Чертков²¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1² ЦНИИМАШ, 141070, Королев, Московская область, Российская Федерация, Пионерская ул., д. 4

Special Features of Calculating the Composition and Temperature of Combustion Products of Superrich Oxygen-Methane Fuel

A.A. Dorofeev¹, D.A. Yagodnikov¹, K.O. Chertkov²¹ BMSTU, 105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1² Central Scientific and Research Institute of Mechanical Engineering, 141070, Korolev, Moscow region, Russian Federation, Pionerskaya St., Bldg. 4 e-mail: a.a.dorofeev@bmstu.ru, daj@bmstu.ru

i Проанализированы особенности сжигания переобогащенного кислород-метанового топлива в газогенераторах жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), обоснованы преимущества двухзонного представления совокупного рабочего процесса. Проведены термодинамические расчеты равновесного и замороженного составов продуктов сгорания метана в кислороде с использованием программного комплекса «Терра». Применительно к газогенератору ЖРД рассмотрены условия возникновения химической неравновесности типа установленного экспериментально отсутствия конденсированного углерода (сажи), возможность образования которого следует из выполненных в равновесном приближении расчетов. Предложена методика моделирования неравновесности при выполнении термодинамических расчетов с использованием директивных команд программного комплекса «Терра». Приведены примеры задания исходных данных для расчетов и результаты математического моделирования.

Ключевые слова: переобогащенное кислород-метановое топливо, образование сажи, химическая неравновесность, термодинамический расчет, жидкостный ракетный двигатель, жидкостный газогенератор.

i Special features of combustion of superrich oxygen-methane fuels in gas generators of liquid propellant rocket engines (LPRE) are analyzed. The benefits of two-zone representation of the combined working process are justified. Thermodynamic calculations of the equilibrium and frozen combustion products of methane in oxygen are performed using the Terra software package. The conditions of occurrence of chemical non-equilibrium are considered with regard to the LPRE gas generator. They include experimentally determined absence of condensed carbon (soot), whose possibility of formation follows from the equilibrium approximation calculation. The methodology of the non-equilibrium modelling through thermodynamic calculations using instructional commands of the Terra software package is proposed. Examples of setting the initial data for calculations, and the results of mathematical simulation are given.

Keywords: superrich oxygen-methane fuel, soot formation, chemical non-equilibrium, thermodynamic calculation, liquid propellant rocket engine, liquid gas generator.

Применение метановых горючих (жидкого метана или сжиженного природного газа — СПГ, содержащего, по объему, метана $96,0 \pm 2,0$ %, этана и пропана $2,820 \pm 2,0$ % [1]) как компонентов топлива жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) — одно из направлений инновационного развития ракетного двигателестроения, реализация которого позволит, по сравнению с применением традиционного углеводородного горючего типа керосина и кислорода, повысить удельный импульс и снизить стоимость выведения на орбиту единицы массы полезной нагрузки, а также создать ЖРД многоразового использования. При этом схемой двигательной установки предусмотрено предварительное сжигание метанового горючего в жидкостных газогенераторах (ЖГГ) при существенном недостатке окислителя [2, 3] (так называемое переобогащенное кислород-метановое топливо).

Термодинамические расчеты, проведенные с использованием апробированных программных комплексов [4, 5] на основе исходных данных [6, 7], показали, что в предположении полного термодинамического и фазового равновесия при горении метана в кислороде и времени пребывания топлива в зоне реакций, достаточном для установления равновесных концентраций всех реагентов, в продуктах сгорания может образовываться свободный углерод в твердой фазе (сажа) — k -фаза. В частности, при увеличении коэффициента избытка окислителя α от 0 до 0,1 с увеличением температуры и концентрации продуктов неполного окисления углерода массовая доля k -фазы в продуктах сгорания Z возрастает и при $\alpha \approx 0,1$ достигает максимальных значений: при давлении $p_k = 10$ МПа $Z = 0,136$, при $p_k = 13$ МПа $Z = 0,130$ и при $p_k = 17$ МПа $Z = 0,125$.

При значении коэффициента избытка окислителя более $\alpha \approx 0,1$ равновесное массовое содержание твердого углерода снижается, и при коэффициенте избытка окислителя $\alpha > 0,24$ образование конденсированной фазы не наблюдается, а диапазон $\alpha \approx 0,23 \dots 0,24$ выступает как граница сажеобразования. Это может интерпретироваться как следствие увеличения доли кислорода, превращающего в оксид углерода тот углерод, который высвобождается дополнительно при увеличивающейся температуре в результате пиролиза — термического разложения углеводородов, идущего при температуре $400 \dots 1400$ К.

Однако в экспериментах [1–3, 8] в диапазоне $\alpha = 0,10 \dots 0,24$ конденсированной фазы (сажи) в

продуктах сгорания не обнаружено, что требует объяснения и обоснованной корректировки методик термодинамического расчета, в которых должны учитываться существенные различия реального рабочего процесса в ЖГГ ЖРД и его равновесного представления, что и является целью настоящего исследования.

Действительно, физическая и математическая модели, положенные в основу примененных программных продуктов [4, 5], соответствуют полной завершенности всех возможных обменных процессов и установлению полного термодинамического равновесия. Однако это чаще всего не реализуется в ЖГГ (особенно ЖГГ двигательных установок с дожиганием генераторного газа), работающих при соотношениях компонентов, значительно отличающихся от стехиометрических.

Кроме того, рабочий процесс и в двухзонных, и в однозонных (по конструктивным признакам) ЖГГ реализуется по двухзонной схеме. В первой зоне горение происходит при соотношении компонентов в зоне реакций, соответствующем устойчивому воспламенению и горению преимущественно в кинетическом режиме при температуре $T \approx 1600 \dots 2200$ К ($1873 \dots 2473$ °С) и $0,35 < \alpha_1 < 0,45$. Во второй, низкотемпературной, зоне поступившие из первой зоны продукты сгорания балластируются горючим до заданного значения $\alpha_2 \ll 1$ при резком снижении температуры и соответствующем уменьшении скорости химических реакций практически до их прекращения и фиксации («замораживания») химического состава смеси продуктов сгорания и паров горючего (рис. 1). При этом время пребывания реагентов в камере ЖГГ не превосходит $1,5 \cdot 10^{-2}$ с [9]. Можно предположить, что эти особенности в совокупности и обуславливают отсутствие сажи, образование которой возможно при полном равновесном протекании всех химических и физических превращений.

Процессы образования свободного углерода изучают как с целью их подавления и снижения (или исключения) содержания сажи в продуктах сгорания и выхлопе в окружающую среду [8, 10], так и в поисках способов интенсификации образования свободного углерода как полезного продукта [11].

В частности, в основу получения печного технического углерода (так называемого техуглерода) [11] положено сжигание углеводородного сырья в условиях недостатка окислителя и

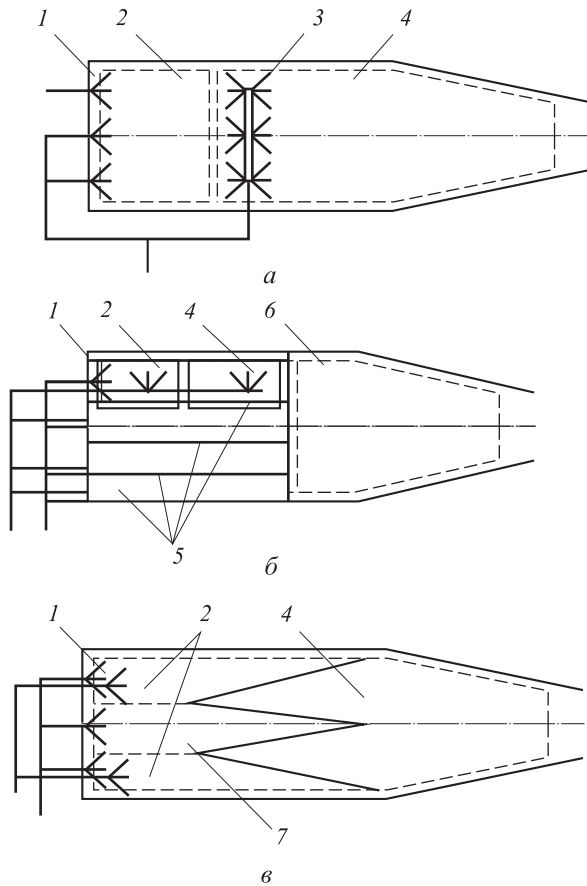
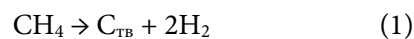


Рис. 1. Схемы организации рабочего процесса в ЖГГ: а — с продольным расположением зон; б — с продольным расположением зон в смесительных элементах и общей зоной балластировки; в — с чередованием зон по радиусу единой камеры сгорания ЖГГ; 1 — смесительная головка; 2 — зона устойчивого горения (первая зона); 3 — коллектор подачи избыточного компонента (СПГ или метана); 4 — зона балластировки (вторая зона); 5 — двухзонные смесительные элементы; 6 — зона выравнивания температур и концентраций; 7 — зона с избыточным содержанием балластирующего компонента (СПГ или метана)

неполного сгорания в реакторах, где одновременно с собственно горением природного газа при интенсивном тепловыделении происходит пиролиз углеводородов с образованием свободного углерода, который взаимодействует со всеми газообразными продуктами, находящимися в реакционной зоне. При температуре 1 373... 1 673 К (1 100...1 400 °С) практически весь кислород вступает в реакцию за время до 0,5 с, при этом что содержание метана становится минимальным в течение 0,8...1,0 с, а образование свободного водорода продолжается еще почти 1 с. Это интерпретируется как образование твердого углерода в результате не одностадийного эндотермического пиролиза метана по схеме



а преимущественно многостадийного пиролиза метана и образования сажи в процессе разложения промежуточных и конечных неустойчивых при нагревании углеводородов.

Контроль состава реагирующих смесей прямыми измерениями и сопоставление его со стехиометрическими соотношениями позволяют подтвердить отсутствие термодинамического равновесия даже при таком продолжительном (до 1 с) времени пребывания в реакторе. Тем более невозможно равновесное протекание аналогичных рабочих процессов в камере восстановительного ЖГГ, где, как правило, среднее время пребывания реагентов в зоне избытка горючего не превосходит $(1,0...1,5) \cdot 10^{-2}$ с [9].

В основе большинства концепций динамического сажеобразования в совокупном рабочем процессе сгорания углеводородов в кислороде при значительном недостатке окислителя лежит представление о конкурентном балансе скорости образования сажи как неравновесного промежуточного продукта при пиролизе углеводородов $W_{\text{обр}}$ и скорости перехода в газовую фазу (далее — газификации) твердого углерода $W_{\text{газиф}}$ при взаимодействии с диоксидом углерода, например, по реакции



идущей в присутствии водорода и воды. Это может быть схематично проиллюстрировано графиком, представленным на рис. 2, где значению коэффициента избытка окислителя $\alpha_{\text{мин}}$ соответствует температура, начиная с которой условная, в общем случае многостадийная реакция пиролиза некоторого углеводорода с образованием свободного углерода $\text{C}_{\text{ТВ}}$ вида $\text{C}_m\text{H}_n \rightarrow$ промежуточные продукты по стадиям $\rightarrow \text{C}_{m-x}\text{H}_{n-y} + \text{C}_{\text{ТВ}}$ успевает пройти за время пребывания углеводорода в зоне подогрева. При этом значению $\alpha_{\text{макс}}$ отвечает температура, превышение которой приводит к исчезновению сажи ($Z \approx 0$) из состава продуктов газогенерации, так как скорость газификации углерода, например по реакции (2), увеличивается с возрастанием температуры и существенно превышает скорость образования сажи при пиролизе углеводорода.

Насыщенные углеводороды (алканы, общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$), в их числе и метан, подвержены термическому разложению — дегидрированию, например по схеме газофазной реакции (1), с образованием устойчивых продуктов

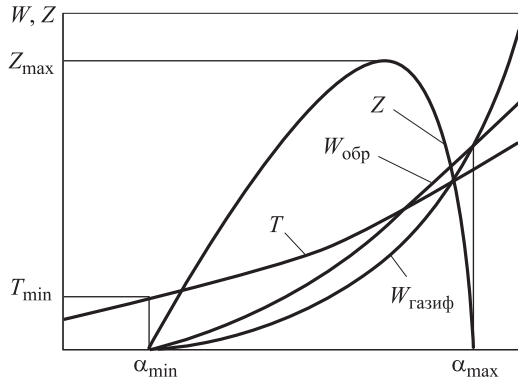
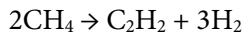


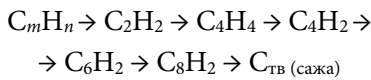
Рис. 2. К модели динамического образования сажи в результате конкуренции процессов образования твердого углерода и его газификации

или ацетилена C₂H₂, разлагающегося затем экзотермически:



По некоторым оценкам, первичная минимальная частица углерода, выступающая зародышем сажеобразования при активном квазикаталитическом участии поверхности и размере порядка одного нанометра, может содержать около 50...60 атомов углерода, что приближает ее к фуллерену C₆₀.

При этом наиболее вероятен, по мнению большинства исследователей, предложенный Дж. Портером [10, 11] комплексный многостадийный «ацетиленовый механизм»:

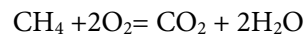


подтверждаемый большим числом экспериментов, в которых в зонах пламени, предшествующих началу появления сажи, обнаруживались ацетилен C₂H₂, винилацетилен C₄H₄, диацетилен C₄H₂ и полиацетилены в увеличивающихся и в дальнейшем проходящих через максимум концентрациях, тогда как массовая доля k-фазы (сажи) Z синхронно монотонно возрастала. Это

можно интерпретировать как образование сажи в результате последовательности процессов синтеза и разложения ацетилена и его высших производных, являющихся промежуточными продуктами реакций, идущих одновременно и взаимосвязанно при изменении концентраций реагентов, которые могут участвовать в разных реакциях.

Необходимо отметить, что скорости одновременно идущих реакций могут различаться на несколько порядков и в разной степени зависеть от температуры и давления. Скорости этих реакций определяют такую характеристику динамики рабочего процесса, выступающую косвенной мерой неравновесности, как время релаксации, т. е. период, по истечении которого концентрации реагентов перестают изменяться. Очевидно также, что этот период равен времени установления динамического равновесия между идущими одновременно сопряженными реакциями диссоциации—рекомбинации (две последние реакции в табл. 1 [9]). Для реакций, формально обратимых, а фактически односторонних, идущих только слева направо, это может отвечать установлению соответствия между температурой и давлением насыщенных паров k-фазы, в нашем рассмотрении — дисперсного твердого углерода (сажи). Это равносильно формальному установлению динамического равновесия между сопряженными реакциями при достижении скоростей, близких к нулю для всех химических превращений, в частности реакции термического разложения метана, этана и этилена (см. табл. 1).

Поскольку идущая в газовой фазе в кинетическом режиме стехиометрическая (α = 1) реакция окисления метана кислородом



с локальной температурой в зоне реакции около 3 500...3 600 К завершается за время порядка

Таблица 1

Расчетное время установления химического равновесия (с) при давлении 3,92 МПа (40 кгс/см²) как функция температуры [9]

№ п/п	Реакция	T, К			
		700	1000	1200	1500
1	CH ₄ → C _{ТВ} + 2H ₂	5,28 · 10 ¹²	3,55 · 10 ⁴	17,74	1,24 · 10 ⁻²
2	C ₂ H ₆ → 2C _{ТВ} + 3H ₂	1,59 · 10 ⁷	0,99 · 10 ²	8,00 · 10 ⁻²	2,50 · 10 ⁻⁴
3	C ₂ H ₄ → 2C _{ТВ} + 2H ₂	1,02 · 10 ²	2,16 · 10 ⁻²	9,24 · 10 ⁻⁴	2,50 · 10 ⁻⁵
4	CO ₂ + C _{ТВ} → 2CO	1,59 · 10 ⁸	7,20 · 10 ²	3,00 · 10 ⁻¹	1,00 · 10 ⁻³
5	CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	1,45 · 10 ⁻⁵	6,31 · 10 ⁻⁷	1,41 · 10 ⁻⁷	9,25 · 10 ⁻⁹

10^{-3} с, для неравновесного протекания процессов образования сажи существенны соотношения между временем пребывания реагентов в зоне реакций и временем релаксации характерных химических процессов (см. табл. 1, строки 1–3). В частности, при характерном для ЖГГ времени пребывания $\tau_{пр} < 0,015$ с возможность установления предельных (максимальных для реакции пиролиза метана и других углеводородов) концентраций сажи возникает только в зонах высокой температуры ($T > 1500$ К). При такой температуре возможно равновесное протекание реакции газификации твердого углерода (см. табл. 1, строка 4).

Заметим, что газофазная реакция восстановления углекислого газа до СО (строка 5) протекает равновесно во всем диапазоне температуры (время релаксации в 10^5 – 10^6 раз меньше, чем у гетерогенных реакций — строки 1–4) и, хотя и связана с реакцией газификации (строка 4), поскольку в них участвуют одни и те же реагенты, никак не может повлиять на установление неравновесных концентраций реагентов в камере сгорания и состав продуктов газогенерации ЖГГ.

Аналогичное соотношение между значениями времени релаксации реакций пиролиза метана, этана и этилена (строки 1–3 в табл. 1), различающимися на 2–5 порядков, также дает возможность оценивать приближение к равновесному состоянию продуктов газогенерации, сравнивая реализуемое время пребывания и соответствующее максимальное время установления химического равновесия. Это должно учитываться при выполнении термодинамических расчетов состава и свойств восстановительных продуктов газогенерации ЖГГ, работающих на кислороде и СПГ (метане).

Для методик термодинамического расчета, основанных на принципе установления такого сочетания концентраций всех возможных из известных химических соединений, при котором удовлетворяются уравнения сохранения массы и энергии и система принимает максимальное значение энтропии [4, 5], моделирование неравновесности, связанной с существенным недостатком времени для установления равновесия «медленной» реакции, возможно двумя способами:

1) исключением из базы данных веществ, образование которых невозможно при наличии моделируемой неравновесности; например, исключение из базы данных конденсиро-

ванного углерода позволяет моделировать ситуацию недостаточности времени пребывания $\tau_{пр}$ по сравнению со временем релаксации τ_r , т. е. $\tau_{пр} \ll \tau_r$ для самой быстроидущей реакции (см. табл. 1, строка 3), а значит, и для всех реакций, идущих с участием сажи как реагента $\tau_{пр} \ll \tau_{r1-4}$ (см. табл. 1, строки 1–4);

2) заданием и фиксацией абсолютного содержания нескольких реагентов (исходных компонентов горючего или некоторых промежуточных продуктов совокупного рабочего процесса), выраженного, например, в моль вещества на 1 кг продуктов газогенерации.

Второй вариант эквивалентен также условному приданию конкретному количеству данного вещества свойства инертности, притом что одновременно исключается (запрещается) его образование, даже если оно принципиально возможно, при взаимодействии других химически активных компонентов продуктов газогенерации и вносится дополнительная погрешность. Присвоение постоянной нулевой (в пределах допустимой погрешности) концентрации некоему соединению равносильно исключению его из числа возможных, что по результатам эквивалентно первому варианту моделирования неравновесности (исключение вещества из базы данных).

Какова степень приближения реального рабочего процесса к его равновесному варианту и какой именно вариант неравновесности целесообразно отражать в методике термодинамического расчета и тем или иным образом моделировать, определяется конструкцией и соответственно схемой организации совокупного рабочего процесса (см. рис. 1), параметрами газогенератора (давление, соотношение компонентов, схема и качество их смешения в зоне реакций) и существенными для совокупного рабочего процесса свойствами компонентов, в частности СПГ (метана).

Рассмотрим особенности формирования файла исходных данных программного комплекса «Астра 4.рс» [4, 5] для выполнения термодинамических расчетов в равновесном приближении в предположении однозонного протекания совокупного рабочего процесса сжигания СПГ с удельной формулой $N_{1.19843}C_{61.5883}H_{241.568}$ в кислороде при давлении 10 МПа и коэффициенте избытка окислителя $0,05 \leq \alpha \leq 0,35$.

Файл исходных данных для этой задачи имеет вид

$l=0, P=10,$
 $\text{fuel}=(\text{N1.19843 C61.5883 H241.568}[-5340.66]),$
 $\text{ox}=(\text{O2}[-398.3]),$
 $\text{ALPHA}=0.05,0.1,0.15,0.25,0.3,0.35;$ (3)

где заданное нулевое значение полной энтальпии $I = 0$ означает, что числа в квадратных скобках соответствуют значениям полной энтальпии горючего и окислителя (здесь -5340.66 кДж/кг для СПГ и -398.3 кДж/кг для жидкого кислорода) в состоянии подачи в газогенератор.

Полученные для этого файла результаты будут сопоставлены с расчетными данными, соответствующими моделируемой неравновесности.

Формально возможная и практически реализуемая для всех приведенных на рис. 1 схем организации рабочего процесса неравновесность в виде отсутствия сажи моделируется исключением из числа возможных продуктов конденсированного углерода. Это реализуется введением в файл исходных данных специального оператора $\text{del} = k^*C$:

$l=0, P=10,$
 $\text{fuel}=(\text{N1.19843 C61.5883 H241.568}[-5340.66]),$
 $\text{ox}=(\text{O2}[-398.3]), \text{del} = k^*C,$
 $\text{ALPHA}=0.05,0.1,0.15,0.25,0.3,0.35;$ (4)

или фиксацией близкого к нулю $10^{-5} \dots 10^{-4}$ значения мольной концентрации конденсированного углерода с помощью оператора $\text{Fix} = k^*C - 0.0001$:

$l=0, P=10,$
 $\text{fuel}=(\text{N1.19843 C61.5883 H241.568}[-5340.66]),$
 $\text{ox}=(\text{O2}[-398.3]), \text{Fix} = k^*C - 0.0001,$
 $\text{ALPHA}=0.05,0.1,0.15,0.25,0.3,0.35;$ (5)

Отметим практическую идентичность результатов расчета для файлов исходных данных (4) и (5) при существенных отличиях их от расчетных результатов, соответствующих исходным данным (3) для равновесной модели.

В полученном расчете для файлов исходных данных (4) и (5) составе, как и следовало ожидать, отсутствует конденсированная фаза во всем заданном диапазоне $0,05 \leq \alpha \leq 0,35$ и в соответствующих границах значений соотношения компонентов $0,1952 \leq K_m \leq 1,366$, где $K_m = K_{m0}\alpha$, $K_{m0} = 3,9032$, тогда как в полученном расчете для файла исходных данных (3) составе равновесных продуктов сгорания k -фаза присутствует при $0,05 \leq \alpha \leq 0,23$, проходя через максимальное значение $Z = 0,1365$ вблизи значения $\alpha \approx 0,1$ при соответствующей температуре около 1000 К. Отметим, что, согласно дан-

ными, приведенным в табл. 1, в условиях камеры сгорания ЖГГ с однозонным протеканием рабочего процесса при времени пребывания компонентов в зоне реакции около 10^{-3} с пиролиз углеводородов, входящих в состав СПГ, маловероятен. Это соответствует многим экспериментальным данным об отсутствии сажи в продуктах сгорания при таком соотношении компонентов [2, 8].

В продуктах сгорания принципиально возможно образование более 120 химических соединений, что и рассматривается при расчете, но концентрации большинства из них приближаются к нулю и вклад их в работоспособность продуктов сгорания пренебрежимо мал, хотя именно эти соединения могут влиять на токсичность генерируемого рабочего тела, существенную, например, в экологическом отношении.

Протекание совокупного рабочего процесса по двухзонной схеме (см. рис. 1) может быть отражено в методике термодинамического расчета. Так, для первой зоны, где горение происходит при высокой температуре и достаточном для установления равновесного состава продуктов сгорания времени пребывания, допущения, реализуемые в методике расчета, должны соответствовать равновесной модели.

Например, для $\alpha_1 = 0,35$ ($K_{m1} = 1,366$) и температуры более 1500 К, когда время пребывания реагентов в первой зоне достаточно для равновесного протекания как собственно горения, так и реакций пиролиза углеводородов и сопряженной газификации твердого углерода (см. табл. 1), файл исходных данных записывается в виде, где значение $\alpha_2 = 0,1$ ($K_{m2} = 0,3903$):

$l=0, P=10,$
 $\text{fuel}=(\text{N1.19843 C61.5883 H241.568}[-5340.66]),$
 $\text{ox}=(\text{O2}[-398.3]), \text{ALPHA}=0.35,0.1;$

или в эквивалентной форме через задание соотношений компонентов $K_{m1} = 1,366$ и $K_{m2} = 0,3903$, которые присваиваются параметру N1, равному отношению расходов окислителя и горючего K_m в первой и второй зонах соответственно:

$l=0, P=10,$
 $(1\% \text{N1.19843 C61.5883 H241.568}[-5340.66]),$
 $(\text{N1}\% \text{O2}[-398.3]), \text{N1}=1.366, 0.3903;$ (6)

Здесь результаты расчета для выходного сечения зоны балластировки, где $\alpha_2 = 0,1$ и $K_{m2} = 0,3903$, соответствуют предельному равно-

весному варианту однозонного рабочего процесса и времени пребывания реагентов в зоне реакции, близком к бесконечности. Эти результаты могут использоваться как база для сравнения с продуктами газогенерации в неравновесном состоянии.

Введение в состав файла (7) оператора $del=k^*C$ обеспечивает моделирование неравновесности процессов, идущих с участием твердого углерода, аналогично файлам (4) и (5):

$I=0, P=10,$
 $(1\%N1.19843 C61.5883 H241.568[-5340.66]),$
 $(N1\%O2[-398.3]), del=k^*C, N1=1.366, 0.3903;$ (7)

Расчетное значение температуры в первой зоне восстановительного ЖГГ составляет $T_{ГГ} = 1532$ К, и наличие только газообразных компонентов в составе продуктов сгорания соответствует предположению о достижении режима равновесного протекания всех возможных (наиболее вероятных) химических реакций, в том числе приведенных в табл. 1. Это подтверждается присутствием в продуктах сгорания как реагентов, соответствующих реакции собственно горения (водяного пара и углекислого газа), так и избыточного метана, продуктов его неполного окисления, водорода и, в малых равновесных концентрациях, этана C_2H_6 , ацетилена C_2H_2 , этилена C_2H_4 при отсутствии наименее термически устойчивого пропана C_3H_8 , входящего в состав СПГ как нормируемый компонент ракетного горючего.

Во второй зоне, где подаваемый метан как избыточный компонент не проявляет химической активности, массовое содержание его условно стабильных составляющих (метана, этана и пропана) должно фиксироваться. Это моделирование химической неравновесности по отношению только к указанным веществам, тогда как химическая активность продуктов сгорания топлива, поступивших из первой зоны, моделируется по достаточной для продолжения их химического взаимодействия равновесной модели.

Файл исходных данных для такого моделирования совокупного рабочего процесса записывается в виде

$I=0, P=10,$
 $(1\%N0.506522 C26.0306 H102.1 O 36.0855 [0152487.2]),$
 $(N1\%N1.19843 C61.5883 H241.568[-5340.66]),$
 $Fix=C1H4-29.572,$
 $Fix=C2H6-0.616621, Fix=C3H8-0.308313, N1=1.057;$ (8)

Выражение $(1\%N0.506522C26.0306H102.1O36.0855[-2487.2])$ представляет собой удельную формулу продуктов сгорания и значение полной энтальпии (кДж/кг) топлива в первой зоне, а значение параметра $N1$ задает коэффициент балластирования g ($N1=g$), здесь численно равный расходу горючего (СПГ или метана), подаваемого во вторую зону, если в первую зону подается 1 кг/с топлива (равный единице множитель 1% перед удельной формулой горючего).

В общем виде коэффициент балластирования задают и вычисляют по формуле

$$g = \frac{\dot{m}_{r2}}{\dot{m}_{r1} + \dot{m}_{o1}} = \frac{\alpha_1/\alpha_2 - 1}{1 + \alpha_1 K_{m0}},$$

где $\dot{m}_{r1}, \dot{m}_{o1}$ — расход горючего и окислителя в первой зоне; \dot{m}_{r2} — расход горючего во второй зоне.

Для данного примера $g = 1,057$, а фиксируемые концентрации компонентов СПГ M_{μ} метана, этана и пропана, выраженные в размерности вещества моль на 1 кг продуктов газогенерации (например, для метана $M_{CH_4} = 29,57$ моль/кг), рассчитывают по соотношению

$$M_{\mu} = \frac{gC_{\mu}}{1 + g}, \quad (9)$$

где C_{μ} соответствуют составу СПГ или метана, и таким образом учитывают эти компоненты, поступившие во вторую зону в составе горючего в качестве условно инертных составляющих.

Расчет для файла исходных данных (8) показывает наличие k -фазы в продуктах газогенерации, так как, во-первых, охлаждение поступивших из первой зоны продуктов сгорания идет, согласно модели, равновесно и, следовательно, моделируется химическая активность их компонентов; во-вторых, вследствие неизбежной неточности задания фиксируемых концентраций балластирующего компонента его неучтенная и поэтому незафиксированная часть также проявляет химическую активность, которая может реализоваться в превращениях, завершающихся образованием k -фазы.

Предельная химическая неравновесность, когда уже на начальном участке зоны балластирования в результате практически мгновенного снижения температуры химические реакции прекращаются и исключается образование k -фазы, может моделироваться фиксацией только преобладающих семи компонентов, тогда как в составе продуктов сгорания топли-

ва в первой зоне веществ более 120. Такой модели неравновесности отвечает следующий файл исходных данных:

$$\begin{aligned}
 &I=0, P=10, \\
 &(1\%N0.506522 C26.0306 H102.1 O 36.0855 [-2487.2]), \\
 &(N1\%N1.19843 C61.5883 H241.568[-5340.66]), \\
 &Fix=C1H4-30.01, \\
 &Fix=C2H6-0.6161, Fix=C3H8-0.3078, Fix=C1O-11.28, \\
 &Fix=C1O2-0.929, Fix=H2-19.53, Fix=H2O-4.398, del=k*C, \\
 &N1=1.057; \tag{10}
 \end{aligned}$$

Эта запись соответствует аналогичной соотношению (9) расчетной формуле

$$M_{\mu} = \frac{C_{\mu 1}}{1+g} + \frac{gC_{\mu}}{1+g} = \frac{C_{\mu 1} + gC_{\mu}}{1+g}. \tag{11}$$

Первое слагаемое в (11) позволяет учесть содержание конкретного компонента $C_{\mu 1}$, поступающего в зону балластировки из зоны горения, второе слагаемое — добавление этого же газа с балластирующим компонентом, как и в (9).

При этом в файле (10) по сравнению с (8) существенно увеличилось только фиксируемое мольное содержание метана M_{CH_4} , поскольку концентрация этана в продуктах сгорания $C_{\mu 1}$ меньше $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, а пропан практически отсутствует в продуктах сгорания СПГ в кислороде в рассматриваемом диапазоне соотношения компонентов.

Однако расчет для исходных данных (10) не может быть завершен, так как приближенное задание фиксируемых концентраций только семи из более чем 120 возможных компонентов не отвечает точно уравнению сохранения массы и решаемая система уравнений становится несовместной и не имеющей решения. Округление значений фиксируемых концентраций в меньшую сторону до двух значащих цифр в файле исходных данных

$$\begin{aligned}
 &I=0, P=10, \\
 &(1\%N0.506522C26.0306H102.1O36.0855[-2487.2]), \\
 &(N1\%N1.19843C61.5883H241.568[-5340.66]), \\
 &fix=C1H4-30.0, fix=C2H6-0.61, fix=C3H8-0.30, fix=H2-19, \\
 &fix=H2O-4.3, fix=C1O1-11, fix=C1O2-0.92, \\
 &del=k*C, N1=1.057; \tag{12}
 \end{aligned}$$

делает систему уравнений совместной и имеющей решение. Однако некоторая произвольность в округлении значений фиксируемых концентраций не позволяет считать полученные количественные данные объективно обоснованными.

Если неравновесность рабочего процесса в зоне балластировки моделировать фиксацией концентраций компонентов СПГ, подаваемого во вторую зону, а химическую активность пришедших из первой зоны продуктов сгорания условно ограничить исключением из базы данных конденсированного углерода, то файл исходных данных примет вид

$$\begin{aligned}
 &I=0, P=10, \\
 &(1\%N0.506522C26.0306H102.1O36.0855[-2487.2]), \\
 &(N1\%N1.19843C61.5883H241.568[-5340.66]), \\
 &fix=C1H4-29.572, fix=C2H6-0.61662, fix=C3H8-0.308313, \\
 &del=k*C, N1=1.057; \tag{13}
 \end{aligned}$$

Поскольку время, требуемое для пиролиза метана, значительно больше времени для термического разложения этана и пропана, представляется обоснованным предположить, что в отличие от метана этан и пропан могут частично проявить химическую активность в зоне балластировки, но без образования сажи (что отвечает экспериментальным данным), т. е. их концентрации могут измениться. Такой модели неравновесности отвечает файл исходных данных

$$\begin{aligned}
 &I=0, P=10, \\
 &(1\%N0.506522C26.0306H102.1O36.0855[-2487.2]), \\
 &(N1\%N1.19843C61.5883H241.568[-5340.66]), \\
 &fix=C1H4-30.011, \\
 &del=k*C, N1=1.057; \tag{14}
 \end{aligned}$$

Отметим, что состав и температура продуктов газогенерации, полученные для файла (14), близки к результатам расчета для файла (13), где фиксируются («замораживаются») концентрации всех компонентов горючего.

Предложенная расчетная методика, отражающая двухзонное протекание рабочего процесса в ЖГГ, если неравновесность моделируется в целом только исключением возможности образования конденсированного углерода ($del=k*C$) при сохранении возможности образования и в первой, и во второй зонах всех других веществ из подключенной базы данных, для файла исходных данных

$$\begin{aligned}
 &I=0, P=10, \\
 &(1\%N0.506522C26.0306H102.1O36.0855[-2487.2]), \\
 &(N1\%N1.19843C61.5883H241.568[-5340.66]), \\
 &del=k*C, N1=1.057; \tag{15}
 \end{aligned}$$

позволяет получить значения температуры и состав продуктов газогенерации, практически совпадающие с рассчитанными при моделировании аналогичной неравновесности для одно-

Таблица 2

**Температура и состав продуктов сгорания и генерируемого рабочего тела ЖГГ
с двухзонной организацией рабочего процесса**

№ п/п	Файл исходных данных	T, К	Состав продуктов сгорания (продуктов газогенерации), моль/кг						Работоспособность газа $R_r T_r$, кДж/кг
			H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	Z	
1	(6)	1532	40,18	9,048	23,21	1,911	0,9032	0	961,9
2	(6)	1023	15,46	12,17	1,758	1,808	29,58	0,1336	601,2
3	(7)	1023	9,147	5,532	4,574	3,670	35,99	0	506,5
4	(8)	1031	13,43	11,19	2,042	2,156	29,57	0,1006	569,4
5	(12)	710	19,00	4,300	11,00	0,920	30,00	0	394,8
6	(13)	910	14,83	5,706	4,419	3,707	29,57	0	459,2
7	(14)	958	12,20	5,598	4,633	3,656	30,01	0	474,5
8	(15)	1024	9,142	5,631	4,571	3,670	35,99	0	506,2

зонного представления рабочего процесса с файлами исходных данных (4) или (5).

Основные результаты расчетов, соответствующие файлам исходных данных (6)–(8) и (12)–(15), сведены в табл. 2. Эти данные можно использовать для сравнения результатов и обоснованного выбора модели неравновесности и соответствующей записи файла исходных данных.

Проведенный анализ и расчет позволяют сформулировать следующие выводы.

Выводы

1. Совокупный рабочий процесс в ЖГГ ЖРД, работающих на метановом горючем и жидком кислороде, как правило, включает зону горения (первая зона) с преимущественно равновесным протеканием и полным завершением обменных процессов и зону балластировки (вторая зона), где химические превращения практически прекращаются и формируется состояние генерируемого рабочего тела, близкое к предельному химическому неравновесию. Термодинамические расчеты для процессов, проходящих в первой зоне, можно вести в равновесном приближении (файл (10), строка 1 в табл. 2), а в модели и методике термодинамических расчетов для второй зоны должна учитываться химическая неравновесность, которая наиболее характерно проявляется в подтвержденном экспериментально отсутствии конденсированной фазы (сажи) в продуктах газогенерации.

2. Температура и состав продуктов газогенерации, соответствующие их максимальной работоспособности («мажоранта»), могут быть рассчитаны при моделировании химической неравновесности исключением из перечня возможных компонентов продуктов газогенерации конденсированного углерода как в однозонном — файлы исходных данных (4) и (5), так и в двухзонном — файлы (7), (14) и (15) — представлении рабочего процесса (строки 3, 7 и 8 в табл. 2). Однако при этом не гарантируется моделирование имеющегося на практике сохранения состава продуктов сгорания топлива в первой зоне.

3. Для моделирования неравновесности, состоящей в фиксации химического состава продуктов сгорания топлива в первой зоне и балластирующего горючего (например, СПГ в продуктах газогенерации), исключают образование сажи и фиксируют ожидаемые значения суммарных мольных концентраций составляющих, определенных по данным термодинамического расчета для первой зоны и с учетом поступления с балластирующим компонентом — файлы (12) и (13) (строки 5 и 6 в табл. 2). Полученные по этой методике данные определяют нижнюю границу («миноранту») свойств продуктов газогенерации по их работоспособности — произведению $R_r T_r$.

4. Приемлемое для количественных проектных оценок соответствие полученных по этим методикам значений экспериментальным данным подтверждается практической апробацией примененного программного обеспечения [4, 5]

и баз данных [6, 7] до давлений 10...15 МПа. Для расчетов при больших давлениях требуется переход к математическим моделям, учитывающим свойства газообразных компонентов как реальных газов с соответствующим уравнением состояния [12].

Достоверность расчетных данных может быть увеличена, если фиксируемые значения концентраций составляющих продуктов сгорания топлива в первой зоне будут получены или уточнены экспериментально на основе прямых измерений.

Литература

- [1] *Технические условия ТУ021 00480689–96. Газ горючий природный сжиженный. Топливо для ракетной техники.* Санкт-Петербург, ГИПХ, 1996. 15 с.
- [2] Клепиков И.А., Буканов В.Т., Мирошкин В.В., Прищепа В.И., Ромасенко Т.Я. ЖРД на метановом горючем. История, состояние и перспектива. *Сб. тр. НПО Энергомаш.* 2000, № 18, с. 192–204.
- [3] Leontyev N.I., Kolkin Ye.N., Zavyalov V.S. KB Khimmash Lox/LNG development status. *48th Intern. Aerospace Congress, Berlin, 2000*, pp. 23–28.
- [4] Белов Г.В., Трусов Б.Г. Программные комплексы для термодинамического моделирования равновесных состояний продуктов сгорания топлив. *Ракетно-космические двигательные установки. Сб. материалов Всерос. науч.-техн. конф., Москва, ООО «Диона», 2010*, с. 21–22.
- [5] Trusov B.G. Program System Terra For Simulation Phase and Chemical Equilibrium. *Proc. of the 14 Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics, St-Petersburg, 2002*, pp. 483–484.
- [6] Глушко В.П., ред. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Москва, ВИНТИ АН СССР, т. 3, 1973. 637 с.
- [7] База данных «Термические Константы Веществ». URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (дата обращения 21 сентября 2014).
- [8] Зимогляд В.М., Худяков В.Н. К вопросу о сажеобразовании и выбросе сажи в процессе огневых испытаний ЖРД на стендах открытого типа. *Труды НПО Энергомаш*, 2001, № 19, с. 251–264.
- [9] Беляев Н.М. *Системы наддува топливных баков ракет.* Москва, Машиностроение, 1976, 336 с.
- [10] Бакиров Ф.Г., Захаров В.М., Полищук И.З., Шайхутдинов З.Г. *Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив.* Москва, Машиностроение, 1989. 128 с.
- [11] Лапшин М. П. *Разработка новых технологических решений при получении печного техуглерода.* Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2007. 120 с.
- [12] Белов Г.В. *Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы.* Москва, Научный мир, 2002, 184 с.

References

- [1] *Tekhnicheskie usloviia TU 021 00480689–96 Gaz goriuchii prirodnyi szhizhennyi. Toplivo dlia raketnoi tekhniki* [Specifications TU 021 00480689-96 liquefied natural gas fuel. Fuel for rocketry]. St. Petersburg, GIPKh publ., 1996. 15 p.
- [2] Klepikov I.A., Bukanov V.T., Miroshkin V.V., Prishchepa V.I., Romasenko T.Ia. ZhRD na metanovom goriuchem. Istoriia, sostoianie i perspektiva [LRE to methane fuel. History, status and prospect]. *Sbornik trudov NPO Energomash* [Proceedings NPO Energomash]. 2000, no. 18, pp. 192–204.
- [3] Leontyev N.I., Kolkin Ye.N., Zavyalov V.S. KB Khimmash Lox/LNG development status. *48th Intern. Aerospace Congress, Berlin, 2000*, pp. 23–28.
- [4] Belov G.V., Trusov B.G. Programmnye komplekсы dlia termodinamicheskogo modelirovaniia ravnovesnykh sostoianii produktov sgoraniia topliv [Software for simulation of thermodynamic equilibrium states of combustion fuels]. *Raketno-kosmicheskie dvigatel'nye ustanovki. Sbornik materialov Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Rocket and space propulsion systems. Collected materials of All-Russian Scientific and Technical Conference]. Moscow, ООО «Диона» publ., 2010, pp. 21–22.

- [5] Trusov B.G. Program System Terra For Simulation Phase and Chemical Equilibrium. *Proc. of the 14 Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics*, St-Petersburg, 2002, pp. 483–484.
- [6] *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produktov sgoraniia* [Thermodynamic and transport properties of combustion products]. Ed. Glushko V.P. Moscow, VINITI AN SSSR publ., 1971–1979. Vol. 3, 1973. 637 p.
- [7] *Baza dannykh Termicheskie Konstanty Veshchestv* [Database Thermal Constants of Substances]. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (accessed 21 September 2014).
- [8] Zimogliad V.M., Khudiakov V.N. K voprosu o sazheobrazovanii i vybrose sazhi v protsesse ognevnykh ispytanii ZhRD na stendakh otkrytogo tipa [On the question of soot formation and soot emissions in the process of firing tests LRE stands for open-ended]. *Trudy NPO Energomash* [Proceedings of NPO Energomash]. 2001, no. 19, pp. 251–264.
- [9] Beliaev N.M. *Sistemy nadduva toplivnykh bakov raket* [Pressurization system fuel tank missiles]. Moscow, Mashinostroenie publ., 1976. 336 p.
- [10] Bakirov F.G., Zakharov V.M., Polishchuk I.Z., Shaikhutdinov Z.G. *Obrazovanie i vygoranie sazhi pri szhiganii uglevodorodnykh topliv* [Education and burning soot from combustion of hydrocarbon fuels]. Moscow, Mashinostroenie publ., 1989. 128 p.
- [11] Lapshin M.P. *Razrabotka novykh tekhnologicheskikh reshenii pri poluchenii pechnogo tekhnugleroda*. Diss. kand. tekhn. nauk [The development of new technological solutions in the preparation of the furnace carbon black. Cand. tech. sci. diss.]. Moscow, 2007. 120 p.
- [12] Belov G.V. *Termodinamicheskoe modelirovanie: metody, algoritmy, programmy* [Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs]. Moscow, Nauchnyi mir publ., 2002. 184 p.

Статья поступила в редакцию 31.08.2015

Информация об авторах

ДОРОФЕЕВ Анатолий Александрович (Москва) — доктор педагогических наук, кандидат технических наук, профессор кафедры «Ракетные двигатели». МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, e-mail: a.a.dorofeev@bmstu.ru).

ЯГОДНИКОВ Дмитрий Алексеевич (Москва) — доктор технических наук, зав. кафедрой «Ракетные двигатели». МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, Москва, Российская Федерация, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, e-mail: daj@bmstu.ru).

ЧЕРТКОВ Константин Олегович (Московская область) — ведущий инженер, старший научный сотрудник. ЦНИИ-МАШ (141070, Королев, Московская область, Российская Федерация, Пионерская ул., д. 4).

Information about the authors

DOROFEEV Anatoly Aleksandrovich (Moscow) — Doctor of Science (Pedagogy), Candidate of Science (Eng.), Professor, Department of Rocket Engines. Bauman Moscow State Technical University (105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1, e-mail: a.a.dorofeev@bmstu.ru)

YAGODNIKOV Dmitry Alekseevich (Moscow) — Doctor of Science (Eng.), Head of Department of Rocket Engines. Bauman Moscow State Technical University (105005, Moscow, Russian Federation, 2nd Baumanskaya St., Bldg. 5, Block 1, e-mail: daj@bmstu.ru).

CHERTKOV Konstantin Olegovich (Moscow region) — Senior Engineer. Central Scientific and Research Institute of Mechanical Engineering (141070, Korolev, Moscow region, Russian Federation, Pionerskaya St., Bldg. 4).