

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА, КИСЛОРОДА  
И ИХ СМЕСЕЙ: РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ  
СМЕСЕЙ В КАМЕРЕ СГОРАНИЯ ЖИДКОСТНОГО  
РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ ПЕРЕД ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ

Н. М. Кузнецов, В. В. Козында, В. Я. Басевич, С. М. Фролов

ИХФ РАН  
г. Москва, Россия

В настоящее время в ведущих космических державах большое внимание уделяют разработке жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) на экологически чистом топливе кислород–сжиженный природный газ с многократным полетным использованием в составе перспективных средств выведения. При проектировании камер сгорания таких ЖРД встает вопрос о характеристиках топливных компонентов и их смеси в окрестности огневого днища. Цель данного сообщения — разработка методики расчета термодинамических параметров метанокислородной смеси в камере сгорания ЖРД до воспламенения, т. е. при поступлении топливных компонентов в камеру и их последующем смешении.

В [1, 2] на основе имеющихся литературных данных и собственных расчетов получены термические и калорические уравнения состояния (УС) метана и кислорода в аналитической форме. Термическое УС газообразного метана [2] обеспечивает хорошую точность расчета  $P$ – $\rho$ – $T$  данных в области давлений  $0,1 < P < 100$  МПа и сверхкритических температур  $250 < T < 1000$  К. Погрешность по давлению в среднем составляет менее 1%, а максимальная погрешность, относящаяся к сравнительно небольшой области температуры и плотности, составляет 4,2%. Аналогичное УС для кислорода [1] обеспечивает такую же точность расчета  $P$ – $\rho$ – $T$  данных в широком диапазоне давлений и температур. Калорические УС метана и кислорода вычислялись с использованием спектроскопических справочных данных о частотах (характеристических температурах) внутримолекулярных колебаний: метан ( $\Theta_1(1) = 4197$  К,  $\Theta_2(2) = 2206$  К,  $\Theta_3(3) = 4344$  К,  $\Theta_4(3) = 1886$  К [3]) и кислород ( $\Theta = 2273$  К [4]).

На основе указанных УС решено несколько задач, иллюстрирующих методику расчета термодинамических параметров метанокислородной смеси и ее компонентов в камере сгорания ЖРД до воспламенения:

- (I) проведен расчет температуры и давления равновесного состояния метанокислородной смеси после подачи и перемешивания компонентов и установления равновесия по температуре;

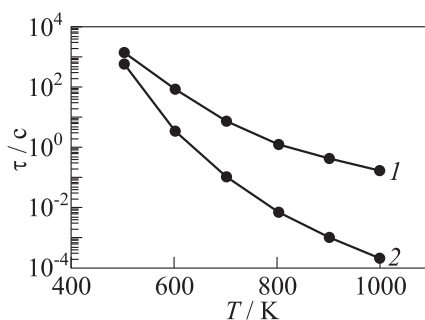
- (II) проверены известные правила смешения и предложено УС для смеси реальных газов;
- (III) проведен расчет плотности смеси при заданных значениях общего давления и температур компонентов в камере сгорания;
- (IV) проведен расчет плотности смеси при заданных значениях общего давления и равновесной температуры смеси в камере сгорания.

## 1 Расчет температуры и давления равновесного состояния перед воспламенением

Сначала провели расчет температуры и давления равновесного состояния метанокислородной смеси с заданными неравными начальными температурами ( $T_1, T_2$ ) и с заданной массой компонентов — состояния, достигаемого в камере сгорания ЖРД после подачи и перемешивания компонентов и установления равновесия по температуре. Получаемое при этом равновесие с некоторой общей температурой ( $T$ ) условно в том смысле, что оно относится к некоторому неизменному составу смеси (например, к стехиометрическому составу 33%  $\text{CH}_4 + 67\% \text{O}_2$  или к другому составу). Такое состояние смеси, вновь поступившей в камеру сгорания ЖРД, существует ограниченное время  $t \leq \tau$ , где  $\tau$  — время самовоспламенения или вынужденного зажигания смеси внешним источником или горячими продуктами горения тех порций смеси, которые поступили в камеру в предыдущие моменты времени. Иллюстрация такой зависимости для периода индукции самовоспламенения  $\tau$  от температуры ( $T$ ) и давления ( $P$ ) приведена на рис. 1.

Уравнение, из которого вычисляется температура смеси  $T$  как функция температур компонентов ( $T_1, T_2$ ), вводимых в камеру сгорания, имеет вид:

$$x_1 H_{\text{CH}_4}(T_1) + x_2 H_{\text{O}_2}(T_2) - r = x_1 H_{\text{CH}_4}(T) + x_2 H_{\text{O}_2}(T), \quad (1)$$



**Рис. 1** Расчетная зависимость адiabатического периода индукции самовоспламенения метанокислородной смеси от начальной температуры при разных начальных давлениях: 1 —  $P = 0,1$  МПа; 2 —  $P = 20$  МПа

где

$$H_{\text{CH}_4}(z) = 4Rz + H_{\text{кол}}^{\text{CH}_4}(z); \quad H_{\text{O}_2}(z) = 3,5Rz + H_{\text{кол}}^{\text{O}_2}(z); \quad z = T_1, T_2, T.$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $H_{\text{CH}_4}$  и  $H_{\text{O}_2}$  — энтальпии одного моля метана и кислорода соответственно, отсчитываемые от абсолютного нуля температуры;  $H_{\text{кол}}^{\text{CH}_4}$  и  $H_{\text{кол}}^{\text{O}_2}$  — колебательные составляющие энтальпии компонентов;  $r = 188,8$  кДж/кг — теплота испарения жидкого кислорода [5];  $x_1$  и  $x_2$  — молярные концентрации  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  соответственно, нормированные на единицу.

В качестве примера приведем результаты расчетов общей температуры смеси  $T$ , которая устанавливается, если в камеру сгорания ЖРД подается метан при  $T_1 = 850$  К и кислород при  $T_2 = 110$  К. Массовое соотношение топливных компонентов в двигателе метаноокислородного ЖРД с дожиганием восстановительного газа  $m_{\text{ок}}/m_{\text{гор}} = 3,4$  [6]. Это означает, что на 1 моль  $\text{CH}_4$  приходится 1,7 молей  $\text{O}_2$ , т. е.  $x_1 = 0,37$  и  $x_2 = 0,63$  (богатая смесь). Общая температура, которая получается в результате выравнивания температур компонентов, равна 392 К согласно (1).

Аналогичный расчет для стехиометрической смеси ( $\text{CH}_4 + \alpha\text{O}_2$ ,  $\alpha = 2$ ) дает  $T = 348$  К.

## 2 Уравнение состояния для смеси реальных газов

К числу известных приближенных правил смешения относятся следующие два соотношения (на примере двух компонентов: 1 и 2) [7]:

$$P = P_1 + P_2; \tag{2}$$

$$P = x_1 P_1 + x_2 P_2. \tag{3}$$

В (2) давления  $P_1$  и  $P_2$  считаются функциями парциальной молярной плотности  $x_1 \rho$ , а в (3) — функциями полной молярной плотности  $\rho$ .

Правило смешения (2) не учитывает взаимодействие компонентов смеси, поэтому в той области термодинамических параметров, где давление больше, чем в идеальном газе (т. е. в области, где преобладают силы межмолекулярного отталкивания), вычисления по правилу (2) будут давать заниженные давления смеси.

Правило смешения (3) называют законом (приближением) аддитивности давлений Бартлетта [7]. Это правило учитывает взаимодействие компонентов приближенно — путем замены парциальной молярной плотности на полную. Такова цена, которую приходится платить, если свойства смеси определяются только по данным о свойствах индивидуальных компонентов.

Получить «точный» результат без использования приближенных правил смешения можно, рассчитав статистическую сумму газовой смеси. При этом

**Таблица 1** Сравнение расчетов давления при заданных значениях плотности и температуры с использованием правил смешения (2) и (3) и экспериментальных данных [8]

$T$ , К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$P_{\text{табл}}$ , МПа [8]	$P_{\text{прав. (2)}}$ , МПа	$\frac{ P_{\text{табл}} - P_{\text{прав. (2)}} }{P_{\text{табл}}}$ , %	$P_{\text{прав. (3)}}$ , МПа	$\frac{ P_{\text{табл}} - P_{\text{прав. (3)}} }{P_{\text{табл}}}$ , %
400	84,55	10	10,10	1,0	10,19	1,9
400	338,15	50	46,17	7,7	50,78	1,6
400	509,11	100	81,11	18,9	101,06	1,1
600	55,80	10	10,001	0,1	10,13	1,3
600	234,50	50	47,44	5,1	50,94	1,9
600	382,99	100	87,41	12,6	100,93	0,9
800	41,98	10	9,99	0,1	10,11	1,1
800	181,74	50	48,14	3,7	51,15	2,3
800	308,65	100	90,9	9,1	102,10	2,1
1200	28,22	10	9,99	0,1	10,10	1,0
1200	224,42	100	94,46	5,5	103,20	3,2
1500	22,68	10	10,005	0,05	10,10	1,0
1500	187,02	100	95,86	4,1	103,45	3,5

**Примечание:** состав воздуха:  $y(\text{N}_2) = 0,768$ ,  $y(\text{O}_2) = 0,232$  ( $y$  — массовая доля).

в качестве исходных данных должны быть известны аддитивные потенциалы парного взаимодействия  $\varphi_{ik}$  молекул смеси. Например, для двухкомпонентной смеси индивидуальных веществ 1 и 2 необходимо задать три потенциала:  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{22}$  и  $\varphi_{12}$ . Слово «точный» заключено в кавычки, потому что аддитивность потенциалов парного взаимодействия в плотных газах тоже выполняется лишь приближенно. Однако такое приближение обычно является достаточно точным, а сложность решения такой задачи заключается в большой трудоемкости машинных расчетов многочастичных статистических сумм.

Попробуем выяснить, какое из двух приближенных правил смешения — (2) или (3) — дает более точные результаты. Это можно сделать путем сравнения расчетов с экспериментальными данными для смесей. Экспериментальные  $P$ - $V$ - $T$  данные хорошо известны для воздуха [8]. Сравнение правил смешения (2) и (3) с данными [8] приведено в табл. 1. Из таблицы видно, что правило (2) приводит к нерегулярным отклонениям от экспериментальных данных, в том числе и к очень большим (до 19%). Расчеты по правилу смешения (3) дают более удовлетворительные результаты: отклонения от экспериментальных данных имеют регулярный характер и сравнительно невелики — в среднем около 2%.

Предложенные в [1, 2] термические УС индивидуальных компонентов (метана и кислорода) содержат две составляющие — холодную  $P_c(\rho)$ , зави-

сящую только от плотности, и тепловую, зависящую от плотности и температуры:

$$P(\rho, T) = P_c(\rho) + \frac{\rho RT}{\mu} f(\rho),$$

где  $\mu$  — молекулярная масса;  $(\rho RT/\mu)f(\rho)$  — тепловая составляющая давления;  $f(\rho)$  — функция, зависящая только от плотности. Следовательно, применяя это УС к смеси и используя закон аддитивности давлений Барлетта [7], получим:

$$P_c(\rho) = \sum_{i=1}^2 x_i P_c(\rho_i)_i; \quad (4)$$

$$f(\rho) = \sum_{i=1}^2 x_i f(\rho_i)_i; \quad (5)$$

$$\rho_i = \frac{\rho \mu_i}{\mu}. \quad (6)$$

Индекс  $i = 1, 2$  в (4)–(6) относится к соответствующим величинам для индивидуальных веществ 1 и 2.

### 3 Расчет плотности смеси до выравнивания температур компонентов

При заданных значениях общего давления смеси  $P$  и температур компонентов  $T_1 = 850$  К и  $T_2 = 110$  К в камере сгорания плотность смеси  $\rho$  определяется в неявном виде уравнением:

$$P = x_1 P_1 \left( T_1, \frac{\rho \mu_1}{\mu} \right) + x_2 P_2 \left( T_2, \frac{\rho \mu_2}{\mu} \right), \quad (7)$$

где  $\mu = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2$  — молекулярная масса смеси. Сомножитель в первом члене в (7),  $P_1(T_1, \rho \mu_1/\mu)$ , представляет собой зависимость парциального давления метана от его плотности на изотерме  $T_1 = 850$  К, которая расположена выше критической температуры метана.

Сомножитель во втором члене в (7),  $P_2(T_2, \rho \mu_2/\mu)$ , представляет собой зависимость парциального давления кислорода от его плотности на изотерме  $T_2 = 110$  К. Эта изотерма расположена ниже критической температуры кислорода, поэтому она проходит как через однофазные области пара и жидкости, так и через двухфазную область жидкость–пар. В двухфазной области давление однозначно связано с температурой. При  $T_2 = 110$  К в двухфазной области  $P_2(T_2, \rho \mu_2/\mu) = const = 0,54$  МПа [5].

Анализ решения уравнения (7) при  $\alpha = 1,7$  и  $P = 20$  МПа показывает, что плотность  $\rho \mu_2/\mu$  на изотерме  $T_2 = 110$  К находится в двухфазной области. Соответственно,  $P_2 = 0,54$  МПа. При  $P = 20$  МПа и  $P_2 = 0,54$  МПа

решение уравнения (7) дает  $\rho = 0,1616$  г/см<sup>3</sup>,  $x_1 P_1 = 19,66$  МПа и  $x_2 P_2 = 0,34$  МПа. Плотности метана и кислорода связаны с плотностью смеси  $\rho$  соотношениями (6).

В аналогичном расчете для стехиометрической метаноокислородной смеси ( $\alpha = 2$ ,  $\mu = 26,7$  г/моль) получено:  $\rho = 0,1806$  г/см<sup>3</sup>.

#### 4 Расчет плотности смеси после выравнивания температур компонентов

Если в камере сгорания ЖРД задано давление смеси, то плотность смеси  $\rho$  после установления общей температуры  $T$  определяется в неявном виде уравнением:

$$P = x_1 P_1 \left( T, \frac{\rho \mu_1}{\mu} \right) + x_2 P_2 \left( T, \frac{\rho \mu_2}{\mu} \right), \quad (8)$$

где  $P_1(T, \rho \mu_1 / \mu)$ ,  $P_2(T, \rho \mu_2 / \mu)$  — зависимости давления компонентов от плотности на изотерме  $T$ , которые определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} P_1 \left( T, \frac{\rho \mu_1}{\mu} \right) &= P_c \left( \frac{\rho \mu_1}{\mu} \right)_1 + \frac{\rho R T}{\mu} f \left( \frac{\rho \mu_1}{\mu} \right)_1; \\ P_2 \left( T, \frac{\rho \mu_2}{\mu} \right) &= P_c \left( \frac{\rho \mu_2}{\mu} \right)_2 + \frac{\rho R T}{\mu} f \left( \frac{\rho \mu_2}{\mu} \right)_2. \end{aligned}$$

Для богатой метаноокислородной смеси ( $\alpha = 1,7$ ,  $\mu = 26,09$  г/моль) при давлении  $P = 20$  МПа и температуре  $T = 392$  К (см. разд. 1) решение (8) дает  $\rho = 0,1658$  г/см<sup>3</sup>. Для стехиометрической смеси ( $\alpha = 2$ ,  $\mu = 26,7$  г/моль) при  $P = 20$  МПа и температуре  $T = 348$  К (см. разд. 1) получим  $\rho = 0,1982$  г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, разработана методика расчета термодинамических параметров метаноокислородной смеси в камере сгорания ЖРД до воспламенения, т. е. при поступлении топливных компонентов в камеру и их последующем смешении. Методика продемонстрирована на примерах расчета температуры и давления равновесного состояния богатой и стехиометрической метаноокислородных смесей в окрестности огневого днища ЖРД, а также на примерах расчета плотности таких смесей при (а) заданных значениях общего давления и температур компонентов в камере сгорания и (б) заданных значениях общего давления и равновесной температуры смесей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-08-01297).

## Литература

1. Кузнецов Н. М., Дубровский А. В., Фролов С. М. Аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2011. Т. 6. № 1. С. 25–52.
2. Kozynda, V. V., A. V. Dubrovskii, and S. M. Frolov. 2012. Real gas equation of state for methane. In: *AIS-2012: Atmosphere, ionosphere, safety: Book of abstracts*. Ed. I. V. Karpov. Kaliningrad. 55–58.
3. Глушко В. П., Гурвич Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II, кн. 1. — М.: Наука, 1979.
4. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова. — Л.: Химия, 1979.
5. Сычев В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д., Спиридонов Г. А., Цымарный В. А. Термодинамические свойства кислорода: ГСССД. Сер. монографии. — М.: Изд-во стандартов, 1981, 304 с.
6. Клепиков И. А. Выбор энергомассовых характеристик маршевых многоразовых ЖРД на сжиженном природном газе. Дис. ... докт. техн. наук. — М., 2005.
7. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика / Пер. с англ. — М.: ИИЛ, 1950. 788 с.
8. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Термодинамические свойства воздуха и его компонентов. — М.: Наука, 1966. 376 с.