

УДК 536.46

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РАБОТЫ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАМЕНИ И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $H_2/O_2/H_2O$

К. О. Сабденов

Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, 010008 Нур-Султан, Казахстан  
sabdenovko@yandex.kz

Предложена общая модель горения перемешанных газов с учетом химической работы, в которой предполагается протекание одной химической реакции. Уравнение энергии записано для произвольной смеси горючее/окислитель/продукт горения. На основе модели рассмотрено горение смеси  $H_2/O_2$ . Моделирование проведено для двух вариантов: с учетом и без учета зависимости теплоемкости компонентов смеси  $H_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$  от температуры. Химическая работа имеет положительный знак, ее относительный вклад в основные характеристики процесса (температура и скорость горения) оценивается в 3.9 и 19 %.

Ключевые слова: химическая реакция, химическая работа, водород, кислород, газовая смесь, скорость горения, температура пламени.

DOI 10.15372/FGV20210205

## ВВЕДЕНИЕ

При протекании химической реакции в произвольном объеме образуется смесь из исходных реагирующих веществ и продуктов реакции. Эту смесь можно рассматривать как вещество с изменяющимися молекулярной структурой и молярной массой. Физические свойства индивидуальных веществ (теплоемкость, коэффициент диффузии, теплопроводность) зависят от температуры и давления, но для смеси с химически реагирующими веществами добавляется еще и зависимость от ее состава. Когда число частиц (атомов, молекул и пр.) какого-то вещества меняется и на его месте появляется новая частица другого вещества, то совершается химическая работа [1]. Знак такой работы зависит от разности теплоемкостей веществ [2] и отношения чисел новых и старых частиц. Поскольку в волне горения превращение одних частиц в другие происходит в зоне химических реакций, в ней появляется еще один положительный или отрицательный источник тепла, связанный с производством химической работы. Если физические свойства исходных компонентов смеси и продуктов горения сильно различаются, то и зависимость скорости выделения или поглощения тепла от состава будет сильной. В модели горения с химическим уравнением  $A \rightarrow P$ , где  $A$  — горючий газ,  $P$  — продукт горения с теплоемкостью при постоянном

давлении  $c_{p,P}$ , температура пламени  $T_b$  определяется [2] приближенно как

$$T_b = T_0 + \frac{Q}{c_{p,P}}(1 + \sigma), \quad \sigma = \frac{c_{p,A} - c_{p,P}}{c_{p,P}}, \quad (1)$$

где  $T_0$  — начальная температура,  $Q$  — тепловой эффект химической реакции, равный разности энергий связей атомов в молекулах горючей смеси и продукта горения,  $c_{p,A}$  — теплоемкость вещества  $A$  при постоянном давлении. Экспериментально измеряемый тепловой эффект  $Q_{real} = Q(1 + \sigma)$ , здесь параметр  $\sigma$  характеризует относительный вклад химической работы в реальное выделение тепла  $Q_{real}$ . Его небольшое изменение может приводить к сильным изменениям скорости горения. Учет в моделях горения химической работы может предсказать возникновение новых явлений или привести к новым объяснениям ранее известных. Типичными примерами химических реакций с сильно меняющимися составами являются разложение тяжелых углеводородов, сложных однокомпонентных взрывчатых веществ, например нитроглицерина, перхлората аммония, гексогена, октогена, CL-20 и др. [3–5]. Также представляет интерес оценка степени влияния химической работы, по сравнению с обычной теплотой, на скорость химической реакции для простых горючих газов. Поэтому для детального изучения горения высокомолекулярных высокоэнергетических материалов необходимы модели горения, в которых учитывается

изменение состава смеси.

В настоящее время сжигание газов является одним из главных источников тепловой энергии, в частности, большое внимание уделяется водороду [6–8]. Несмотря на ряд достигнутых успехов, в механизме горения смеси  $H_2/O_2$  остается еще много неясного, это стимулирует поиск новых подходов к моделированию такого процесса.

### ФИЗИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ

Внутренняя энергия термодинамической системы  $U$  зависит от температуры  $T$ , давления  $p$  и числа частиц  $n$ , составляющих эту систему. Поэтому, когда в среде меняется число частиц, его внутренняя энергия тоже меняется. При этом изменение  $dU$  при бесконечно малом  $dn$  равно [1]

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{p,T} dn.$$

Здесь правая часть равенства называется химической работой. Если термодинамическая система представляет собой смесь нескольких сортов частиц ( $n_1, n_2, \dots$ ) и их число меняется, то изменение внутренней энергии рассчитывается как сумма химических работ по каждому сорту частиц:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{p,T} dn_1 + \left( \frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{p,T} dn_2 + \dots$$

Горение сопровождается изменением числа молекул и (или) атомов, когда в результате химической реакции один сорт частиц превращается в другой. При моделировании горения удобно использовать не числа частиц, а парциальные плотности  $\rho_1 = m_1 n_1$ ,  $\rho_2 = m_2 n_2$ , ... или относительные (например, массовые) концентрации  $g_1 = \rho_1/\rho$ ,  $g_2 = \rho_2/\rho$ , ..., где  $m_1$ ,  $m_2$ , ... — масса частиц,  $\rho$  — плотность смеси. Тогда химическая работа определяется через изменение парциальной плотности или относительной концентрации.

Рассмотрим физическую природу химической работы. Каждая молекула с числом степеней свободы  $N$  несет в себе полную механическую энергию поступательного, вращательного и колебательного движения, в тепловом эквиваленте эта энергия равна  $0.5k_B T N$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Если эту частицу

убрать, то теряется связанная с ней механическая энергия, вместе с тем внесение вместо нее новой частицы с другой структурой приводит к изменению числа  $N$  на величину  $\Delta N$  и теплового эквивалента энергии на  $0.5k_B T \Delta N$ . Эта энергия называется химической работой при изменении числа частиц на единицу. Химическая работа отличается от изменения энергии, происходящего при изменении в объеме числа частиц одного сорта. Такое изменение энергии связано с переменностью плотности среды. Поскольку полная механическая энергия движения частиц непосредственно связана с теплоемкостью среды, учет изменения состава смеси при протекании химической реакции означает учет изменения теплоемкости, инициированного исчезновением одного типа и появлением других типов частиц. При этом сами теплоемкости каждого из типов частиц могут не зависеть от температуры и давления. В появлении дополнительного выделения тепла  $\sigma Q$  нарушения закона сохранения нет, тепло  $Q$  освобождается при разрыве связей между атомами в молекулах и создании новых связей.

В процессах горения наибольшие изменения теплоемкости можно ожидать в реакциях распада высокомолекулярных веществ с большим числом степеней свободы на простые вещества с малым числом атомов (соответствующие примеры приведены выше). Это свойство не учитывается в современных моделях горения высокоэнергетических материалов и газовых смесей (например, в [3, 9–12] и др.).

### ОБЩАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ В ОДНОМЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ. УРАВНЕНИЯ СОХРАНЕНИЯ МАССЫ СМЕСИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ГОРЮЧЕГО

Вывод уравнений сохранения массы смеси  $m$  и концентрации горючего  $g_A$  известен (см., например, [3, 12, 13]), но поскольку это необходимо для вывода уравнения температуры, то ниже приводится краткое его изложение. Предполагается движение газовой смеси, состоящей из окислителя, горючего и продукта горения, со скоростью  $u$  по направлению координаты  $x$ ; скорость  $u$  и плотность газа  $\rho$  зависят от координаты  $x$  и времени  $t$ .

Выделим в среде бесконечно малый цилиндр объемом  $v = S dx$  с площадью сечения  $S$  и длиной  $dx$  (рис. 1), в этом объеме содержится масса  $m = \rho v$ . Слева в точке  $x$  в этот цилиндр входит поток массы  $j_m$ , а справа в точке  $x + dx$

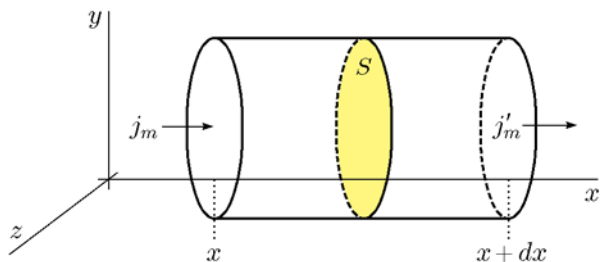


Рис. 1. Элементарный объем в выбранной системе координат для построения уравнений массы и энергии

выходит поток  $j'_m$ . Обозначим плотность газовой смеси  $\rho$ , потоки  $j'_m$  и  $j_m$  имеют размерность  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  и не равны друг другу.

За малое время  $dt$  в область цилиндра поступит масса  $j_m S dt$  и выйдет в количестве  $j'_m S dt$ . Потоки  $j'_m$  и  $j_m$  связаны между собой, и с учетом малости расстояния  $dx$  можно приближенно записать

$$j'_m = j_m + \frac{\partial j_m}{\partial x} dx.$$

Использование этого равенства позволяет получить уравнение сохранения массы

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial \rho u}{\partial x}. \quad (2)$$

Для нахождения концентрации участвующих в реакции веществ и продукта горения достаточно найти уравнение концентрации только для одного из веществ, например для  $g_A$ . Здесь рассматривается простая схема горения в газовой смеси горючее (А) / окислитель (В) / продукт реакции (С) с химическим уравнением



где  $\nu_A, \nu_B, \nu_C$  — стехиометрические коэффициенты. Удобство такой абстракции в том, что любой из частных примеров горения может быть сведен к подобной схеме превращения.

В произвольный момент времени область горения содержит как исходные вещества А и В, так и продукт реакции С. В результате имеется смесь трех веществ с относительными массовыми концентрациями соответственно  $g_A, g_B$  и  $g_C$ . Они обладают свойством

$$g_A + g_B + g_C = 1. \quad (3)$$

Пусть  $W$  — скорость реакции между веществами А и В с энергией активации  $E$  и молярным тепловым эффектом  $Q$  [Дж/моль], она определяется законом Аррениуса:

$$W = \rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})],$$

где  $\rho_A, \rho_B$  — парциальные плотности компонентов топлива А и В,  $k_0 = \text{const}$ .

В элементарном объеме  $v$  концентрация горючего  $g_A$  может измениться за счет химической реакции, конвективного и диффузионного переноса с коэффициентом  $D$ . Это изменение можно представить уравнением

$$\frac{dg_A}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \rho \frac{\partial g_A}{\partial x} \right) - \frac{\nu_A \mu_A}{\rho} \rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где конвективный перенос учитывается в полной производной по времени,  $\mu_A, \mu_B$  — молярные массы веществ А и В.

### ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ БЕСКОНЕЧНО МАЛОГО ОБЪЕМА

Теплоемкости при постоянном объеме полагаются постоянными для каждого компонента:  $c_{v,A} = \text{const}, c_{v,B} = \text{const}, c_{v,C} = \text{const}$ . Обозначим полную массу смеси  $m$ , она равна сумме масс отдельных компонентов смеси  $m_A, m_B$  и  $m_C$ . Общее выражение для внутренней энергии смеси  $U_v$  в объеме  $v$  записывается в виде суммы

$$U_v = c_{v,A} m_A T + c_{v,B} m_B T + c_{v,C} m_C T,$$

где  $T$  — температура. Делением и умножением  $U_v$  на массу  $m$  вводятся массовые концентрации

$$U_v = (c_{v,A} g_A + c_{v,B} g_B + c_{v,C} g_C) m T. \quad (4)$$

С помощью (3), выразив, например, долю  $g_C = 1 - g_A - g_B$  и подставив ее в (4), получаем

$$U_v = c_v m T, \quad (5)$$

$$c_v = (c_{v,A} - c_{v,C}) g_A + (c_{v,B} - c_{v,C}) g_B + c_{v,C}.$$

Пусть горение происходит в очень большом объеме с полной массой  $m$ , тогда дифференциал внутренней энергии определяется уравнением

$$dU_v = v c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} dt + v \rho T \frac{\partial c_v}{\partial t} dt + v c_v T \frac{\partial \rho}{\partial t} dt. \quad (6)$$

Изменение числа частиц в средах сопровождается выделением или поглощением энергии в виде химической работы [2], этот процесс учитывается вторым и третьим членами в правой части (6).

### ДИФФЕРЕНЦИАЛ РАБОТЫ

Найдем элементарную работу расширения  $dW_v$  в объеме  $v$ . По ее определению должно быть  $dW_v = p dv$ , где  $dv$  — изменение объема смеси газа в области  $v$ . Это изменение объема происходит вследствие того, что в область  $v$  слева поступает объем газа  $u S dt$ , а с правой стороны выходит объем  $u' S dt$ , где

$$u' = u + \frac{\partial u}{\partial x} dx.$$

Поэтому

$$dv = S(u - u') dt = -S \frac{\partial u}{\partial x} dx dt = -v \frac{\partial u}{\partial x} dt.$$

Подставив это равенство в определение работы, находим конечное выражение:

$$dW_v = -p \frac{\partial u}{\partial x} v dt. \quad (7)$$

Этот результат можно также получить из представления работы сил давления алгебраической суммой работ на его границах:

$$dW_v = p u dt - p u' dt.$$

Для дальнейшего удобно преобразовать форму представления работы (7) так, чтобы исключить производную от скорости  $u$ . Для этого уравнение (2) можно записать в виде

$$-\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}. \quad (8)$$

С помощью уравнения состояния газа  $p = R_g \rho T$  вычислим производную в правой части (8):

$$-\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \frac{1}{R_g} \frac{dR_g}{dt}. \quad (9)$$

Газовую постоянную смеси  $R_g$  можно определить через молярную массу смеси  $\mu$  и относительные массовые концентрации [14]:

$$R_g = \frac{R}{\mu} = R \left( \frac{1}{\mu_A} - \frac{1}{\mu_C} \right) g_A + R \left( \frac{1}{\mu_B} - \frac{1}{\mu_C} \right) g_B + \frac{R}{\mu_C},$$

$$\frac{1}{\mu} = \left( \frac{1}{\mu_A} - \frac{1}{\mu_C} \right) g_A + \left( \frac{1}{\mu_B} - \frac{1}{\mu_C} \right) g_B + \frac{1}{\mu_C}.$$

Обозначим индивидуальные газовые постоянные каждого компонента смеси  $R_{g,A}$ ,  $R_{g,B}$  и  $R_{g,C}$ . Они определяются по формулам

$$R_{g,A} = \frac{R}{\mu_A}, \quad R_{g,B} = \frac{R}{\mu_B}, \quad R_{g,C} = \frac{R}{\mu_C}.$$

Это позволяет записать выражение для газовой постоянной смеси в виде

$$R_g = (R_{g,A} - R_{g,C}) g_A + (R_{g,B} - R_{g,C}) g_B + R_{g,C}.$$

Использование его в (9) приводит к выражению

$$-\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \frac{1}{R_g} \left[ (R_{g,B} - R_{g,C}) \frac{dg_A}{dt} + (R_{g,B} - R_{g,C}) \frac{dg_B}{dt} \right].$$

Тогда с учетом уравнения состояния для элементарной работы получается равенство

$$dW_v = \frac{dp}{dt} v dt - R_g \rho \frac{dT}{dt} v dt - \rho T \left[ (R_{g,A} - R_{g,C}) \frac{dg_A}{dt} + (R_{g,B} - R_{g,C}) \frac{dg_B}{dt} \right] v dt. \quad (10)$$

Последний член в его правой части является химической работой, совершаемой при появлении в объеме  $v$  молекул вещества С вместо молекул А и В. Но в (10) учитывается только «механическая» часть химической работы, ее «тепловая» часть, как видно ниже, содержится во внутренней энергии и теплоте.

### ТЕПЛО БЕСКОНЕЧНО МАЛОГО ОБЪЕМА

Общее изменение тепла  $dQ_v$  в бесконечно малом объеме  $v$  может происходить за счет химической реакции ( $dQ_{v1}$ ), конвективного переноса ( $dQ_{v2}$ ) и молекулярного движения ( $dQ_{v3}$ ):  $dQ_v = dQ_{v1} + dQ_{v2} + dQ_{v3}$ . Выделяющееся за счет химической реакции тепло за бесконечно малое время  $dt$  в малом объеме  $v$  будет равно

$$dQ_{v1} = Q\rho_A^{\nu_A}\rho_B^{\nu_B}k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)vdt.$$

Переход от парциальных плотностей к относительным массовым концентрациям выполняется с помощью равенств  $\rho_A = \rho g_A$ ,  $\rho_B = \rho g_B$ . Это позволяет получить новое представление удельного тепла

$$dQ_{v1} = Q\rho^n g_A^{\nu_A} g_B^{\nu_B} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)vdt, \quad (11)$$

где  $n = \nu_A + \nu_B$ .

Рассмотрим конвективную часть тепла. Согласно рис. 1 за время  $dt$  в объем  $v$  слева поступает тепло  $c_v S j_m T dt$  и выходит справа в количестве  $c_v S j'_m T' dt$ , тогда среда получает тепло  $dQ_{v2} = S(j_m c_v T - j'_m c'_v T') dt$ . Теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  будет определена ниже. Произведение  $j'_m T'$  разлагается в ряд Тейлора, и удерживаются только первые два члена ряда:

$$j'_m c'_v T' = j_m c_v T + \frac{\partial j_m c_v T}{\partial x} dx.$$

Используя равенство  $v = dxS$  и определение  $j_m$ , находим

$$dQ_{v2} = v \frac{\partial \rho u c_v T}{\partial x} dt. \quad (12)$$

Найдем изменение тепла в объеме  $v$  за счет термической диффузии. Перенос тепла происходит по закону Фурье с потоком

$$j_t = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} [\text{Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})],$$

где  $\lambda$  — теплопроводность. Потоки тепла слева и справа от торцов цилиндра равны соответственно  $j_t$  и  $j'_t$ , в данном случае они направлены в ту же сторону, что и поток массы  $j_m$ , поэтому при расчете поступающего и выходящего тепла можно пользоваться представлениями рис. 1. Получаемое объемом  $v$  тепло  $dQ_{v3}$  равно разности этих потоков, умноженной на площадь  $S$  и промежутки времени  $dt$ :

$$dQ_{v3} = S(j_t - j'_t) dt.$$

С учетом закона Фурье находим конечную форму изменения тепла, вызванного термической диффузией:

$$dQ_{v3} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) v dt. \quad (13)$$

Сложением выражений (11)–(13) находится общее изменение удельного тепла  $dQ_v$ :

$$dQ_v = -\frac{\partial \rho u c_v T}{\partial x} v dt + \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) v dt + QW v dt. \quad (14)$$

## УРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИИ

Согласно первому закону термодинамики [1] получаемое элементарной массой  $\rho v$  тепло  $Q_v$  может быть затрачено на совершение механической работы  $W_v$  и изменение внутренней энергии  $U_v$ :  $dU_v = dW_v + dQ_v$ . Использование определенных выше дифференциалов внутренней энергии (6), работы (10) и тепла (14) после сокращения на общий множитель  $v dt$  дает уравнение

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \rho T \frac{\partial c_v}{\partial t} + c_v T \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{dp}{dt} - R_g \rho \frac{dT}{dt} - \rho T \left( (R_{g,A} - R_{g,C}) \frac{dg_A}{dt} + (R_{g,B} - R_{g,C}) \frac{dg_B}{dt} \right) - \frac{\partial \rho u c_v T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + QW.$$

Для следующего этапа упрощения в правой части этого равенства необходимо раскрыть «конвективную» производную:

$$\frac{\partial \rho u c_v T}{\partial x} = c_v T \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \rho u c_v \frac{\partial T}{\partial x} + \rho u T \frac{\partial c_v}{\partial x},$$

заменить частные производные по времени согласно правилу

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{d}{dt} - u \frac{\partial}{\partial x},$$

затем использовать представление газовой постоянной  $R_g$  в виде разности теплоемкостей смеси при постоянном давлении  $c_p$  и постоянном объеме  $c_v$  (уравнение Майера), а также учесть уравнение сохранения массы (2). В результате будем иметь

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} + \rho T \frac{dc_v}{dt} + \rho T \left[ (R_{g,A} - R_{g,C}) \frac{dg_A}{dt} + (R_{g,B} - R_{g,C}) \frac{dg_B}{dt} \right] =$$

$$= \frac{dp}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + QW. \quad (15)$$

Раскроем здесь временную производную теплоемкости смеси и получим

$$\frac{dc_v}{dt} = (c_{v,A} - c_{v,C}) \frac{dg_A}{dt} + (c_{v,B} - c_{v,C}) \frac{dg_B}{dt}.$$

Еще раз используем уравнения Майера  $R_{g,A} = c_{p,A} - c_{v,A}$ ,  $R_{g,B} = c_{p,B} - c_{v,B}$ ,  $R_{g,C} = c_{p,C} - c_{v,C}$ , тогда левая часть (15) упростится и примет вид

$$\begin{aligned} c_p \rho \frac{dT}{dt} + \\ + \rho T \left[ (c_{p,A} - c_{p,C}) \frac{dg_A}{dt} + (c_{p,B} - c_{p,C}) \frac{dg_B}{dt} \right] = \\ = \frac{dp}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \\ + Q \rho^n g_A^{\nu_A} g_B^{\nu_B} k_0 \exp \left( -\frac{E}{RT} \right). \quad (16) \end{aligned}$$

Исключим из (16) в явном виде концентрацию вещества В. Из уравнения химической реакции следуют равенства

$$-\frac{d\rho_A}{\nu_A \mu_A} = -\frac{d\rho_B}{\nu_B \mu_B} = \frac{d\rho_C}{\nu_C \mu_C} = W dt. \quad (17)$$

Эта система равенств выполняется только для стехиометрической смеси и когда компоненты А, В и С имеют практически равные массы молекул, но для гетерогенных сред в случае сильно различающихся коэффициентов диффузии компонентов смеси они могут приниматься как приближения [13]. Первое равенство в (17) после интегрирования дает связь между плотностями:

$$\rho_B = \frac{\nu_B \mu_B}{\nu_A \mu_A} \rho_A.$$

Отсюда находится связь между концентрациями

$$g_B = \frac{\nu_B \mu_B}{\nu_A \mu_A} g_A, \quad (18)$$

а также между производными

$$\frac{dg_B}{dt} = \frac{\nu_B \mu_B}{\nu_A \mu_A} \frac{dg_A}{dt}. \quad (19)$$

Подстановка равенств (18) и (19) в (16) дает окончательный вид уравнения энергии:

$$\begin{aligned} c_p \frac{dT}{dt} + (c_{p,mix} - c_{p,C}) \frac{T}{g_{A,0}} \frac{dg_A}{dt} = \\ = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt} + \\ + \frac{Q}{\rho} \rho^n \left( \frac{\nu_B \mu_B}{\nu_A \mu_A} \right)^{\nu_B} g_A^n k_0 \exp \left( -\frac{E}{RT} \right), \quad (20) \end{aligned}$$

$$c_{p,mix} = g_{A,0} c_{p,A} + g_{B,0} c_{p,B},$$

$$g_{A,0} = \frac{\nu_A \mu_A}{\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B}, \quad g_{B,0} = \frac{\nu_B \mu_B}{\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B}.$$

Здесь появились новые параметры:  $c_{p,mix}$  — теплоемкость горючей смеси при постоянном давлении;  $g_{A,0}$  и  $g_{B,0}$  — начальные массовые концентрации, они также являются концентрациями компонентов А и В в исходной горючей смеси. Здесь и далее индекс *mix* относится к параметрам исходной горючей смеси. Если в (20) формально принять  $\nu_B = 0$ , то как частный случай получится уравнение для температуры из работы [2] с более простым химическим уравнением.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ. ПОСТОЯННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВ

Исследовалось распространение одномерного пламени вдоль координаты  $x$ , пламя движется слева направо. Давление  $p = \text{const}$ . Уравнение состояния газовой смеси используется для нахождения ее плотности в виде

$$\rho = \frac{p}{R_g T}, \quad (21)$$

$$R_g = (R_{g,mix} - R_{g,C}) \frac{g_A}{g_{A,0}} + R_{g,C},$$

$$R_{g,mix} = g_{A,0} R_{g,A} + g_{B,0} R_{g,B}.$$

Следующее изменение формы уравнений делается для переопределения теплового эффекта  $Q$  и константы  $k_0$ . Поскольку  $k_0$  подбирается так, чтобы скорость пламени была равна экспериментальному значению, удобно провести переопределение:

$$k' = \nu_A \mu_A \left( \frac{\nu_B \mu_B}{\nu_A \mu_A} \right)^{\nu_B} k_0.$$

Соответственно, новый тепловой эффект  $Q'$  [Дж/кг] будет определяться по формуле  $Q' = Q(\nu_A \mu_A)^{-1}$ . Он тоже берется таким, чтобы температура пламени соответствовала опыту. Зависимости коэффициента диффузии  $D$  и теплопроводности  $\lambda$  от температуры представлены равенствами

$$D = D_0 \frac{T^2}{T_0^2}, \quad \lambda = \lambda_0 \frac{T}{T_0}, \quad (22)$$

где  $D_0$  и  $\lambda_0$  — значения  $D$  и  $\lambda$  при начальной температуре  $T_0$ . Теплоемкость при постоянном давлении имеет вид

$$c_p = (c_{p,mix} - c_{p,C}) \frac{g_A}{g_{A,0}} + c_{p,C}. \quad (23)$$

С помощью численных методов решалась нестационарная система уравнений:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{c_p \rho} \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\sigma T}{g_{A,0}} \left( \frac{\partial g_A}{\partial t} + u \frac{\partial g_A}{\partial x} \right) + \frac{Q'}{c_p} W'; \quad (24)$$

$$\frac{\partial g_A}{\partial t} + u \frac{\partial g_A}{\partial x} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \rho \frac{\partial g_A}{\partial x} \right) - W';$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0;$$

$$W' = \rho^{n-1} g_A^n k_0 \exp \left( -\frac{E}{RT} \right), \quad \sigma = \frac{c_{p,mix} - c_{p,C}}{c_p}.$$

К этим уравнениям добавляются граничные условия:

$$x = -\infty: T = T_0, \quad g_A = g_{A,0}, \quad u = u_b;$$

$$x = +\infty: \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial g_A}{\partial x} = 0.$$

Плотность  $\rho$ , теплоемкость  $c_p$ , коэффициенты переноса  $D$  и  $\lambda$  находятся по формулам (21)–(23). Для нахождения способа вычисления скорости горения  $u_b$  уравнение для концентрации умножается на плотность и интегрируется по всему пространству, в результате с использованием граничных условий получается выражение

$$u_b = \frac{1}{g_{A,0} \rho_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \left( \frac{\partial g_A}{\partial t} - W' \right) dx.$$

Плотность  $\rho_0$  определяется по уравнению состояния идеального газа с газовой постоянной  $R_{g,0}$ .

Для численного решения уравнений для  $T$  и  $g_A$  применялась неявная схема с прогонкой [15]. В уравнении температуры молекулярный перенос объединялся с конвективным, и полученное выражение в разностной форме представлялось в виде

$$\left( u - \frac{1}{c_p \rho} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_i \frac{T_{i+1} - T_{i-1}}{2h},$$

где индекс  $i$  — номер узла, относительно которого проводится аппроксимация. Члены, отвечающие за химическую работу и тепловыделение от химического источника, рассчитывались по данным на предыдущем шаге по времени. Аналогичный подход использовался и для уравнения концентрации.

Уравнение неразрывности с использованием шагов по времени  $\tau$  и пространству  $h$  представлялось в неявной разностной форме:

$$\frac{\rho_i - \hat{\rho}_i}{\tau} + \frac{\rho_i u_i - \rho_{i-1} u_{i-1}}{h} = 0, \quad i = 0, 1, 2, \dots,$$

где  $\hat{\rho}_i$  — плотность на предыдущем шаге по времени. Из этого разностного уравнения находится скорость на новом шаге по времени  $u_i$ :

$$u_i = \frac{\rho_{i-1} u_{i-1}}{\rho_i} - h \frac{\rho_i - \hat{\rho}_i}{\rho_i \tau}.$$

Решение сеточных уравнений ищется в области от  $x = 0$  до  $x = 10$  мм, пространственный шаг  $h = 2 \cdot 10^{-3}$  мм, для проверки правильности получаемых результатов размерное число Куранта  $Kr = \tau h^{-2}$  менялось в интервале [50; 500].

Моделирование горения проводилось для смеси водород/кислород: А —  $H_2$ , В —  $O_2$ , С —  $H_2O$ ;  $\nu_A = 2$ ,  $\nu_B = 1$ ,  $\nu_C = 2$ ;  $\mu_A = 0.002$  кг/моль,  $\mu_B = 0.032$  кг/моль,  $\mu_C = 0.018$  кг/моль.

Обширные исследования механизма горения смеси  $H_2/O_2$  изложены в работах [10–12, 16], где рассматривалось до 26 промежуточных (прямых и обратных) реакций со своими химическими уравнениями и не рассматривалось влияние химической работы на процессы горения. Численное моделирование выполнялось с использованием готовых программных кодов ANSYS CFX со встроенной базой данных, где учитывается зависимость теплоемкости от температуры [17]. Если смесь  $H_2/O_2$

разбавлена даже слабо реагирующими веществами [18, 19], модели сильно усложняются не только за счет дополнительных реакций, но и из-за необходимости менять числовые характеристики констант химических реакций [20]. Поскольку в настоящей работе анализируется роль химической работы в горении смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , то предлагаемое исследование не претендует на детальное описание всего процесса. Влияние химической работы на температуру и скорость горения можно изучать и на основе простого химического уравнения  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

В тестовом расчете были использованы следующие значения параметров:  $T_0 = 298$  К,  $p = 1.01 \cdot 10^5$  Па;  $\gamma_A = 1.4$ ,  $\gamma_B = 1.4$ ,  $\gamma_C = 1.35$ ;  $c_{p,A} = 17084$  Дж/(кг·К),  $c_{p,B} = 1218$  Дж/(кг·К),  $c_{p,C} = 2967$  Дж/(кг·К);  $D_0 = 1.15 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с,  $\lambda_0 = 0.02$  Вт/(м·К);  $Q = 285.8$  кДж/моль,  $k_0 = 2.6 \cdot 10^{16}$  моль·м<sup>6</sup>/(кг<sup>3</sup>·с),  $E = 175$  кДж/моль.

Константа реакции  $k_0$  и энергия активации  $E$  подобраны так, чтобы температура пламени  $T_b$  и его скорость  $u_b$  были близки к экспериментальным данным. Численные значения теплоемкостей  $c_{p,A}$ ,  $c_{p,B}$  и  $c_{p,C}$  взяты из табличных данных [21, 22] при температуре 2970 К, поскольку химическая работа существенна вблизи зоны химической реакции. С приведенными значениями  $D_0$  и  $\lambda_0$  число Льюиса  $Le$  вдоль координаты  $x$  растет от 0.839 до 1.209 (рис. 2,а). Это способствует диффузионно-тепловой устойчивости пламени, поскольку она обеспечивается вблизи  $Le = 1$  [23–26].

Теплоемкость  $c_p$  на фронте горения снижается с  $c_{p,mix} = 2981$  Дж/(кг·К) до  $c_{p,C} = 2867$  Дж/(кг·К) (рис. 2,б), параметр  $\sigma = 0.04$ . Обращает на себя внимание очень малая по толщине зона прогрева, располагающаяся впереди зоны химических реакций. Из-за малого размера зона прогрева как будто превращается в точку «разрыва»  $x = 5.13$  мм (рис. 2,а) на графиках функций  $g_A(x)$ ,  $g_B(x)$ ,  $g_C(x)$  и  $T(x)$  (рис. 2,б). За этой точкой находится протяженная область, где происходит химическая реакция. Распределение температуры  $T(x)$  имеет выпуклую форму.

Практическое значение имеет простой способ оценки температуры пламени. В данной модели по аналогии с формулой (1) предлагается следующая форма ее представления:

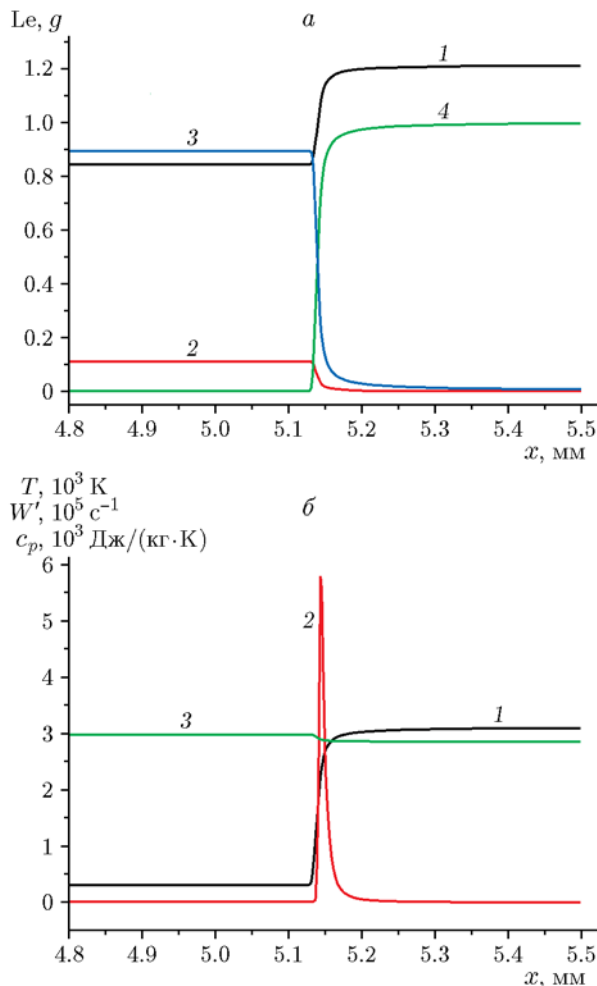


Рис. 2. Изменения числа Льюиса (а, линия 1), концентраций веществ  $g_A$  (2),  $g_B$  (3),  $g_C$  (4) (а), а также температуры  $T$  (б, линия 1), скорости реакции  $W'$  (2) и теплоемкости  $c_p$  (3) вдоль координаты  $x$

$$T_b = T_0 + \frac{Q'}{c_{p,C}} (1 + \alpha\sigma) g_{A,0}, \quad \alpha = 0.5. \quad (25)$$

Произведение  $\alpha\sigma = 0.02$  — это относительная доля вклада химической работы в тепловой эффект. Согласно модельному расчету скорость горения  $u_b = 10.38$  м/с и температура пламени  $T_b = 3118$  К, без учета химической работы они были бы равны 9.36 м/с и 3067 К. Относительные изменения скорости горения  $u_b$  и  $T_b$  составляют соответственно 0.11 и 0.017.

## ПЕРЕМЕННЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим теперь горение с учетом зависимости индивидуальных теплоемкостей веществ  $c_{p,A}$ ,  $c_{p,B}$  и  $c_{p,C}$  от температуры. Данные



экспериментов [21, 22] с максимальной относительной ошибкой  $\varepsilon_{\max}$  вблизи  $T = 600$  К аппроксимируются функциями

$$c_{p,A} = 14\,200 + 0.22(T - 273)^{1.2}, \quad \varepsilon_{\max} = 0.011;$$

$$c_{p,B} = 910 + 4.0(T - 273)^{0.55}, \quad \varepsilon_{\max} = 0.035;$$

$$c_{p,C} = 1\,866 + 1.8(T - 273)^{0.8}, \quad \varepsilon_{\max} = 0.037.$$

В наиболее интересной области температур  $T > 1\,000$  К относительные ошибки составляют менее 0.01. Но здесь не принимается во внимание повышение теплоемкости водорода  $c_{p,A}$  с началом диссоциации при температурах выше 3 000 К [13, 22].

Использование уравнения (24) с переменными теплоемкостями оправдано, поскольку в интересующем интервале температуры выполняются неравенства

$$\frac{T}{c_{p,A}} \frac{dc_{p,A}}{dT} \approx 0.1 \ll 1, \quad \frac{T}{c_{p,B}} \frac{dc_{p,B}}{dT} \approx 0.1 \ll 1,$$

$$\frac{T}{c_{p,C}} \frac{dc_{p,C}}{dT} \approx 0.1 \ll 1.$$

Если при выводе уравнения для  $T$  с самого начала учитывать переменность теплоемкостей, то появились бы малозначительные величины порядка 0.1 как поправки ко второму члену в правой части равенства (24).

Теперь появляется зависимость  $\sigma(T)$ , и влияние химической работы на поведение горения становится сложным. Чтобы оставить скорость пламени равной прежнему значению, необходимо взять новое значение  $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16}$  моль  $\cdot$  м<sup>6</sup>/(кг<sup>3</sup>  $\cdot$  с). Тогда в случае расчета без учета химической работы, когда из уравнения (24) выбрасывается второй член в правой части равенства, получим скорость пламени  $u_b = 10.52$  м/с. Изменившиеся теплоемкости приводят к повышению температуры пламени  $T_b = 3\,295$  К.

С включением химической работы скорость и температура пламени равны  $u_b = 12.52$  м/с и  $T_b = 3\,413$  К. Относительный прирост скорости горения составил 0.19, температуры пламени — 0.037. Эти числа примерно в два раза больше, чем в предыдущем случае постоянных теплоемкостей. Происходящие процессы в зоне химической реакции можно детально увидеть, анализируя поведение параметра  $\sigma$  (рис. 3,а) и скоростей реакции  $W'$  и химической работы  $A'$  (рис. 3,б):

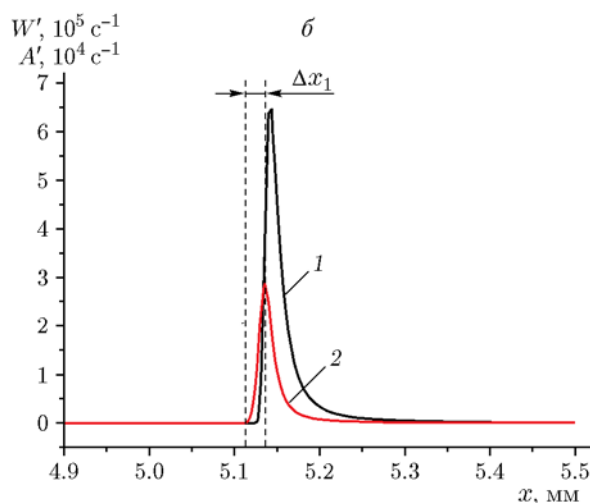
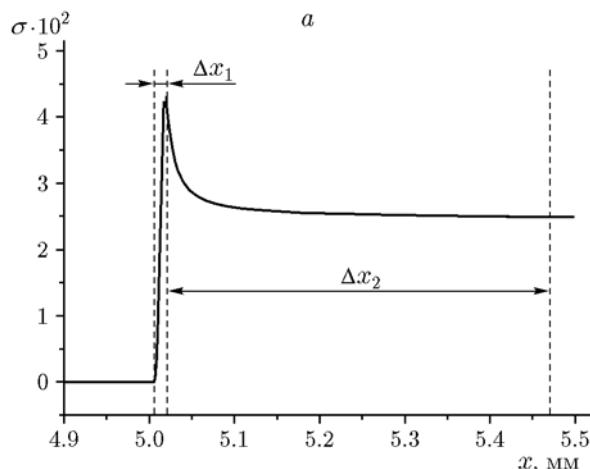


Рис. 3. Изменения параметра  $\sigma$  (а), скорости реакции  $W'$  (линия 1 на рис. 3,б) и скорости производства химической работы  $A'$  (линия 2 на рис. 3,б) вдоль координаты  $x$ :

$\Delta x_1, \Delta x_2$  — области быстрого роста и медленного снижения  $\sigma$ ; для удобства параметры  $W'$  и  $A'$  на рис. 3,б умножены соответственно на  $10^{-5}$  и  $10^{-4}$

$$A' = -\frac{(c_{p,mix} - c_{p,C})T}{g_{A,0}Q'} \left( \frac{\partial g_A}{\partial t} + u \frac{\partial g_A}{\partial x} \right).$$

В интервале  $\Delta x_1 = 0.014$  мм происходит быстрый рост  $\sigma$  до максимального значения 0.043, то же самое происходит со скоростью производства химической работы  $A'$ . Мощность тепловыделения за счет реакции  $W'$  немного отстает от производства химической работы  $A'$ , их отношение в точках максимума составляет величину порядка 23.

Опережение  $A'$  происходит вследствие того, что  $c_{p,mix}(T)$  растет быстрее  $c_p(T)$ , и это видно по рис. 3,а. В интервале  $\Delta x_1$  исходная смесь  $H_2/O_2$  накапливает тепловую энергию

больше, чем продукт  $H_2O$ . После этого в интервале  $\Delta x_2$  эта энергия «сбрасывается» в среду в виде химической работы в результате замещения в объеме молекул смеси  $H_2/O_2$  молекулами продукта реакции  $H_2O$ . Но различие мест расположения максимумов  $W'$  и  $A'$  малое, и приближенно точки этих максимумов можно считать совпадающими.

Теплоемкость смеси  $c_p$  повышается с 2409 до 2996 Дж/(кг·К) в отличие от предыдущего случая постоянных теплоемкостей веществ (см. рис. 2,б), когда  $c_p$ , наоборот, снижалась. Это объясняется использованием при построении рис. 2,б постоянных значений индивидуальных теплоемкостей при температуре 2970 К, когда  $\sigma = \sigma_{\max} \approx 0.04$  (см. рис. 3,а).

Для численной оценки относительного вклада химической работы используется (25), где  $\sigma$  заменяется на  $\sigma_{\max}$ . Из (25) выразим

$$\alpha\sigma_{\max} = \frac{c_{p,C}T_{b,0}}{g_{A,0}Q'} \varepsilon = \frac{T_{b,0}}{T_{b,0} - T_0} \varepsilon,$$

где  $T_{b,0}$  — температура пламени без учета химической работы,  $\varepsilon$  — относительное изменение температуры при учете химической работы и без нее, по определению

$$\varepsilon = \frac{T_b - T_{b,0}}{T_{b,0}}.$$

Тогда оценочное уравнение принимает вид

$$\alpha\sigma_{\max} = \frac{T_b - T_{b,0}}{T_{b,0} - T_0}.$$

Используя полученные выше данные  $T_b = 3413$  К,  $T_{b,0} = 3295$  К и  $T_0 = 298$  К, находим  $\alpha\sigma_{\max} = 0.039$ . Эта величина мало отличается от приведенного выше относительного увеличения температуры.

### ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ШАГА ИНТЕГРИРОВАНИЯ

В таблице представлены результаты расчетов при различных пространственных шагах  $h$  и постоянном шаге по времени  $\tau = 2 \cdot 10^{-3}$  с; анализ выполнен для случаев постоянных и переменных теплоемкостей  $c_{p,A}$ ,  $c_{p,B}$ ,  $c_{p,C}$ . Для получения надежных результатов необходим малый пространственный шаг  $h$ , его большое значение ( $h = 4 \cdot 10^{-3}$  мм) приводит к появлению

Температура пламени и скорость горения при различных пространственных шагах

$h$ , мм	$T_b$ , К	$u_b$ , м/с
$c_{p,A} = \text{const}, c_{p,B} = \text{const}, c_{p,C} = \text{const}$		
$4 \cdot 10^{-3}$	3 139	$\approx 12.33$ (среднее значение)
$2 \cdot 10^{-3}$	3 118	10.38
$1 \cdot 10^{-3}$	3 094	10.01
$0.5 \cdot 10^{-3}$	3 080	9.84
$c_{p,A} \neq \text{const}, c_{p,B} \neq \text{const}, c_{p,C} \neq \text{const}$		
$4 \cdot 10^{-3}$	3 337	$\approx 12.04$ (среднее значение)
$2 \cdot 10^{-3}$	3 413	12.52
$1 \cdot 10^{-3}$	3 407	12.54
$0.5 \cdot 10^{-3}$	3 401	12.51

нелинейных колебаний с максимальной амплитудой 24 и 16 м/с соответственно для случаев постоянных и переменных теплоемкостей, поэтому в таблицу включены средние значения  $u_b$ .

В верхней части таблицы видно наличие плавной сходимости по шагу  $h$ , каждое двукратное его уменьшение приближает к точному решению. В нижней части таблицы результаты практически не меняются на шагах  $2 \cdot 10^{-3}$  мм и менее.

### ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕНИ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Выше в расчетах молярный тепловой эффект взят равным  $Q = 285.8$  кДж/моль, это значение определено из опыта и равно энтальпии образования пара воды. В уравнениях для температуры параметр  $Q$  необходимо определять через энергии связей в участвующих в реакции молекулах [2, 13]; выше применялось завышенное значение  $Q$  и, как следствие, скорость горения и температура пламени получились высокими. Для определения зависимостей  $u_b(T_0)$  и  $T_b(T_0)$  (рис. 4) использовалось заниженное значение теплового эффекта  $Q = 261$  кДж/моль.

В отличие от модели [16], здесь обнаруживается более сильная зависимость  $u_b$  при  $T_0 > 400$  К. Функция  $T_b(T_0)$  оказывается слабо нелинейной, что указывает на существование зависимости  $\alpha(T_0)$  в уравнении (25).

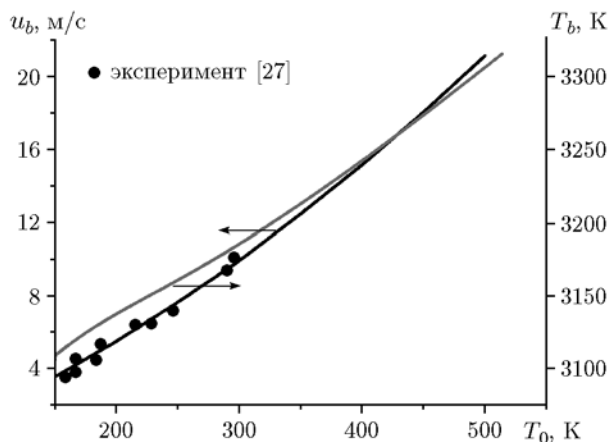


Рис. 4. Зависимости скорости и температуры пламени от начальной температуры

## ОБСУЖДЕНИЕ

При горении стехиометрической смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$  относительный вклад химической работы в общий энергетический баланс составляет 3.9 %. Но когда говорят о степени влияния, то имеют в виду относительное изменение скорости горения, и оно оказывается большим — 19 %. Без учета зависимости теплоемкостей от температуры аналогичные результаты оказались заниженными примерно в два раза. Отсюда можно сделать вывод о необходимости учета химической работы при моделировании горения газов. Поскольку в правой части уравнения энергии из системы (24) содержится производная по времени от концентрации, влияние химической работы на процессы горения может сильно проявиться при быстротекающих явлениях.

Основная доля химической работы содержится в механической работе  $W_v$ , меньшая часть — во внутренней энергии, поскольку приходящее конвективным переносом тепло  $Q_{v2}$  можно включить во внутреннюю энергию  $U_v$ . Отсюда следует, что химическая работа присутствует и в термодинамических системах, где отсутствуют внутренние источники тепла. Это свойство использовано [2] в расчете коэффициента полезного действия (КПД) для машины с циклом Карно. Выяснилось, что если в нагревателе теплоемкость рабочего вещества при высокой температуре больше, чем в холодильнике с низкой температурой, то КПД повышается. Иначе говоря, превращение тепла в работу происходит более рационально, и закон сохранения энергии не нарушается. Ска-

занное позволяет дать новое объяснение повышению температуры пламени при учете химической работы, если волну горения рассматривать как тепловую машину, а горение — как термодинамический процесс в такой машине [28]. Тогда причина повышения температуры пламени состоит в более рациональном распределении энергии в волне горения, если ее рассматривать с точки зрения синергетики [29]. Подобное наблюдается при сжигании газов в условиях постоянного давления и постоянного объема, в каждом случае получаются разные температуры продуктов горения, и это зависит от того, совершается ли механическая работа или нет. Поэтому другая физическая интерпретация уравнения (25) была бы основана на введении эффективной теплоемкости продукта горения  $c_{p,C}^*$ , позволяющей записать (25) в виде

$$T_b = T_0 + \frac{Q'}{c_{p,C}^*} g_{A,0}, \quad c_{p,C}^* = \frac{c_{p,C}}{1 + \alpha\sigma}.$$

Горение с участием химической работы происходит так, что газовые продукты горения имеют теплоемкость из двойного неравенства  $c_{v,C} < c_{p,C}^* < c_{p,C}$ , т. е. уже не при постоянном давлении, но еще не при постоянном объеме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

— влияние химической работы на процесс горения стехиометрической смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$  оказывается существенным;

— энтальпия сгорания горючей смеси и изменение энергии связи между атомами в молекулах — это разные физические характеристики, они различаются на величину химической работы, производимой в ходе химической реакции;

— при горении продукты характеризуются эффективной теплоемкостью, она оказывается меньше той, что была бы без учета химической работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Путилов К. А. Термодинамика. — М.: Наука, 1971.
2. Сабденов К. О. Влияние изменения молярной массы на температуру пламени и скорость горения // Физика горения и взрыва. — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 51–57. — DOI: 10.15372/FGV20210105.

3. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
4. Kubota N. Propellant and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
5. Булгаков В. К., Кодолов В. И., Липанов А. М. Моделирование горения полимерных материалов. — М.: Химия, 1990.
6. Li J., Huang H., Kobayashi N. Hydrogen combustion as a thermal source // Energy Procedia. — 2017. — V. 142. — P. 1083–1088.
7. Alazemi J., Andrews J. Automotive hydrogen fuelling stations: An international review // Renewable and Sustain. Energy Rev. — 2015. — V. 48. — P. 483–499.
8. Sosa J., Burke R., Ahmed K. A., Micka D. J., Bennewitz J. W., Danczyk S. A., Paulson E. J., Hargus W. A. Experimental evidence of  $H_2/O_2$  propellants powered rotating detonation waves // Combust. Flame. — 2020. — V. 214. — P. 136–138.
9. Гусаченко Л. К., Зарко В. Е. Анализ моделей горения энергетических веществ с полнотью газообразными продуктами реакции // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 14, № 1. — С. 24–40.
10. Sánchez A. L., Williams F. A. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen (Review) // Prog. Energy Combust. Sci. — 2014. — V. 41. — P. 1–55.
11. Lee H. C., Jiang L. Y., Mohamad A. A. A review on the laminar flame speed and ignition delay time of syngas mixtures (Review) // Int. J. Hydrogen Energy. — 2014. — V. 39. — P. 1105–1121.
12. Spalding D. B. Combustion and Mass Transfer. — Oxford, New York: Pergamon Press, 1979.
13. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
14. Кудинов В. А. Техническая термодинамика. — М.: Высш. шк., 2000.
15. Калиткин Н. Н. Численные методы. — М.: Наука, 1978.
16. Гельфанд Б. Е., Попов О. Е., Чайванов Б. Б. Водород: параметры горения и взрыва. — М.: Физматлит, 2008.
17. Зубанов В. М., Шаблий Л. С., Степанов Д. В. Методика нестационарного моделирования процессов горения в ракетном двигателе малой тяги на газообразном топливе кислород и водород // Вестн. Самар. ун-та. Аэрокосм. техника, технологии и машиностроение. — 2016. — Т. 15, № 4. — С. 64–74.
18. Shao J., Choudhary R., Susa A., Davidson D. F., Hanson R. K. Shock tube study of the rate constant for  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  ( $M = Ar, H_2O, CO_2, N_2$ ) at elevated pressures // Proc. Combust. Inst. — 2019. — V. 37. — P. 145–152.
19. Choudhary R., Girard J. J., Peng Y., Shao J., Davidson D. F., Hanson R. K. Measurement of the reaction rate of  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ , for  $M = Ar, N_2, CO_2$ , at high temperature with a sensitive OH absorption diagnostic // Combust. Flame. — 2019. — V. 203. — P. 265–278.
20. Yang X., Liang W., Tan T., Law Ch. K. Reevaluation of the reaction rate of  $H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$  at elevated pressures // Combust. Flame. — 2020. — V. 217. — P. 103–112.
21. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. — Изд. 2-е. — М.: Наука, 1972.
22. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. — М.; Л.: Химия, 1982.
23. Сабденев К. О. О диффузионно-тепловой неустойчивости пламени // Инж.-физ. журн. — 2002. — Т. 75, № 4. — С. 73–79.
24. Шрагер Э. Р., Васенин И. М., Сабденев К. О. Сравнительный анализ результатов решения задачи о диффузионно-тепловой неустойчивости пламени // Изв. Том. политехн. ун-та. — 2005. — Т. 308, № 6. — С. 28–33.
25. Aung T. T., Kadowaki S. The effects of unburned-gas temperature and heat loss on the diffusive-thermal instability of premixed flames // J. Therm. Scient. Technol. — 2013. — V. 8, N 1. — P. 323–335.
26. Kadowaki S., Yahata M., Kobayashi H. Effects of the unburned-gas temperature and Lewis number on the intrinsic instability of high-temperature premixed flames // J. Therm. Scient. Technol. — 2011. — V. 6, N 3. — P. 376–390.
27. Edse R., Lawrence L. R. Detonation induction phenomena and flame propagation rates in low temperature hydrogen-oxygen mixtures // Combust. Flame. — 1969. — V. 13. — P. 479–486.
28. Сабденев К. О., Ерзада М. Аномальное влияние турбулентности на скорость горения твердых высокоэнергетических материалов // Хим. физика. — 2018. — Т. 37, № 10. — С. 51–59.
29. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах: от диссипативных структур и упорядоченности через флуктуации. — М.: Мир, 1979.

Поступила в редакцию 24.04.2020.

После доработки 27.07.2020.

Принята к публикации 06.10.2020.