

УДК 621.43.056

Д.А. Долматов

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

МЕТОД ФИЛЬТРАЦИИ ГЕНЕРАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРИ ПЕРЕМЕННОМ СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩЕМ БАЗИСЕ

Статья содержит обзор существующих полных и частичных генеральных балансов реакций горения углеводородов и S-механизмов. Показана недостаточность элементарных кинетических схем в области аддитивных эффектов от промежуточных элементарных реакций, выдвинута концепция частичного прогнозного анализа при свёртке/развёртке генеральных балансов. Исследован вопрос рационального ветвления кинетических схем для задач различного класса. В работе содержится описание основ совместного использования коэффициентов чувствительности концентрационного и скоростного типов при прогнозной фильтрации генерального баланса реакции горения смеси предельных углеводородов.

Генеральный баланс, элементарная реакция, коэффициент чувствительности, аддитивный эффект, константа скорости, S-механизм

Введение и постановка задачи

Моделирование горения углеводородных топлив, имеющее целью как решение прямой задачи термогазодинамики для камеры сгорания или ее участка, так и определение границ детонационного и вибрационного горения и срывов пламени, по мере роста вычислительных мощностей и детализации проточной части предъявляет все большие требования к применяемым кинетическим цепям. Как установлено многочисленными отечественными и зарубежными исследователями [1,2], газодинамический подход с полумпирическими коэффициентами для определения границ детонаций малопригоден при сложных процессах, поскольку не позволяет отслеживать кинетически обусловленные критические точки. Наиболее точной и универсальной, несомненно, является математическая модель нестационарного течения сплошной среды, использующая для определения источников членов в уравнениях Навье-Стокса, неразрывности многокомпонентной среды и энергии полный генеральный баланс с мгновенными значениями концентраций (либо, при квазистационарной постановке, средневзвешенными равновесными). Следует, однако, признать, что даже для реакции горения водорода в кислороде



без учета расщепления возбужденных электронных уровней атомов Н и О генеральный баланс состоит из 38 элементарных реакций [1], при горении водорода в воздухе число реакций возрастает до 161, а учет только основных возбужденных уровней приводит к необходимости записи свыше 400 значимых моно- и бимолеку-

лярных реакций. При отсутствии ограничений на вычислительную мощность и время расчета количество реакций и густота сетки, разумеется, не играют никакой роли. Но даже в этом случае целесообразно оптимизировать генеральный баланс и отбраковать те реакции и промежуточные реагенты, вклад которых в суммарную кинетическую схему пренебрежимо мал в рамках решаемой задачи, чтобы не расходовать впустую машинное время.

В большинстве практических случаев вопрос о сокращении количества учитываемых реакций напрямую связан с возможностью реализовать численное решение в отведенные сроки и на ограниченной вычислительной мощности. На рис. 1 представлена качественная зависимость времени расчета в часах задачи горения метана в кольцевой камере сгорания наземного ГТД при различной форме постановки задачи от количества учитываемых промежуточных реакций (использовался программный пакет высокого уровня на вычислительной станции, состоящей из 1 основного и 3 зависимых ПК Intel Core 2 Quad, тактовая частота ядра 3000 МГц):

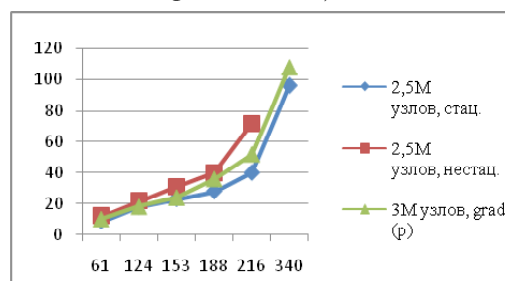


Рис. 1. Зависимость времени счета от числа реакций $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Для нестационарной задачи 2,5М узлов при 340 элементарных реакциях счет не проводился. При 3М узлов и градиенте давлений на входе счет был остановлен без достижения удовлетворительной точности по причине снижения скорости сходимости приблизительно до 0,993. При дальнейшем увеличении числа реакций ожидается экспоненциальный рост требуемого времени и необходимость в задействовании большего числа машин.

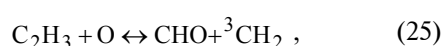
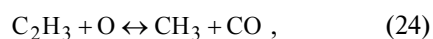
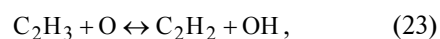
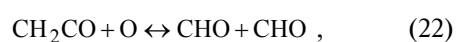
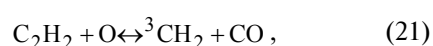
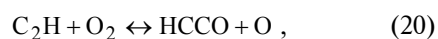
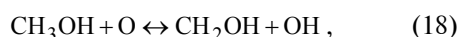
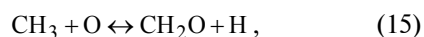
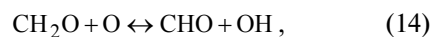
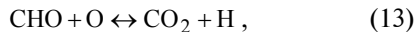
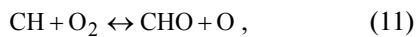
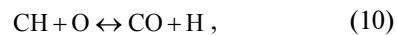
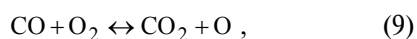
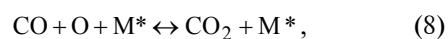
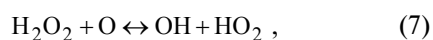
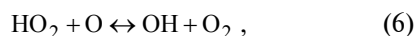
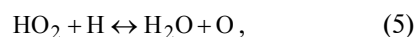
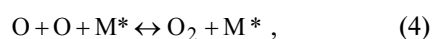
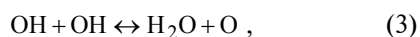
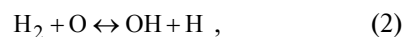
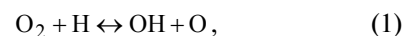
Известен метод фильтрации генерального баланса путем выбраковки всех реакций, константы скорости и/или энергетический эффект которых превышают некоторый заранее установленный предел [1,4,5]. В результате получается сильно упрощенный генеральный баланс, имеющий скелетным или S-механизмом, состоящий из малого числа «медленных» скоростьопределяющих реакций и учитывающий выход промежуточных и конечных продуктов «быстрых» реакций при помощи констант равновесия и коэффициентов пропорциональности, записанных в лагранжевых переменных.

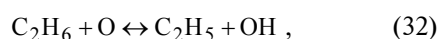
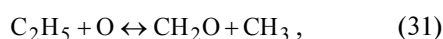
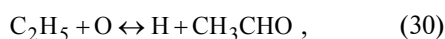
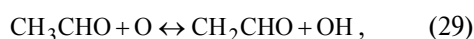
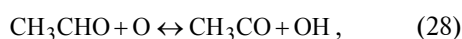
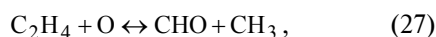
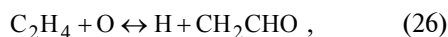
Для слабоградиентных сред с установившимся термическим горением и для непроточных реакторов данный метод дает весьма высокую точность. Множество практических задач, тем не менее, требуют расчета течений со сложной зависимостью характерных концентраций от температуры среды, при чем существенно возрастет погрешность применения S-механизма, определенного для фиксированного диапазона температур и режимов горения. Кроме того, для процессов с большой разветвленностью бывает очень трудно выделить «узловые» элементарные реакции, поскольку генерация почти всех компонент происходит одновременно по нескольким механизмам. В связи с этим крайне актуален вопрос об создании удобного метода фильтрации генерального баланса, который позволил бы не утратить значимые реакции, слабо влияющие на процесс при заданной средней температуре, но приобретающие важное значение в зонах с локальными отклонениями $T_{\text{среды}}$.

Концентрационная и скоростная чувствительность схем

Рассмотрим на примере горения метан-этановой смеси произвольного состава поведение суммарных скоростей реакций образования-распада некоторых важных компонент. Известно [1,3], что двумя важнейшими реакциями развития цепей окисления углеводородов являются кислородный и гидроксильный механизм атаки свободных радикалов на алкановые молекулы и алкильные радикалы. Пренебрегая молекулярным механизмом кислородной атаки и тримолекулярными реакциями (за исключением реакций с

обобщенными частицами смеси и стенкой [1]), выпишем реакции генерации и гибели атомарного кислорода:





где

$$[M^*] = [H_2] + 6,5[H_2O] + 0,4[O_2] + 0,75[CO] + 1,5[CO_2] + 3[CH_4 + C_2H_6], \quad (33)$$

концентрации исходных веществ и продуктов сгорания считаются равновесными. Предположим, что любая константа скорости k_i i -ой элементарной реакции вполне соответствуют форме Аррениуса:

$$k_i = A_i T^{b_i} \exp(-E_i / RT), \quad (34)$$

где A_i , b_i – аррениусовы константы реакции;

E_i – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная.

Учитывая, что порядок всех элементарных реакций по компонентам равен единице, можно записать выражение для скорости произвольной (не обязательно равновесной) прямой реакции:

$$v_i = k_i \prod_j c_j, \quad (35)$$

где c_j – концентрация j -ой компоненты, входящей в i -ую прямую реакцию.

Для любого механизма генерации-распада как промежуточного, так и основного компонента Y реагирующей смеси, справедливо выражение:

$$\frac{dc_Y}{dt} = \sum_i k_i \prod_{j_i} c_{j_i} - \sum_n k_n \prod_{j_n} c_{j_n} - \sum_i \tilde{k}_i \prod_{\tilde{j}_i} c_{\tilde{j}_i} + \sum_n \tilde{k}_n \prod_{\tilde{j}_n} c_{\tilde{j}_n}, \quad (36)$$

где i , n – количество реакций генерации и распада компонента Y соответственно;

k_i , k_n , \tilde{k}_i , \tilde{k}_n – константы скорости соответствующих прямых и обратных реакций.

Для равновесных и квазиравновесных элементарных реакций константа скорости обратной реакции определяется как [1]

$$\tilde{k} = \frac{k}{\exp(-\Delta\bar{G}^0/R^{-1}T^{-1})}, \quad (37)$$

где $\Delta\bar{G}^0$ – энергия Гиббса прямой реакции.

По механизму (1) – (32), очевидно, можно определить скорость изменения концентрации атомарного кислорода в заданном объеме:

$$\begin{aligned} \frac{dc(O\bullet)}{dt} = & k_1 c_{O_2} c_H + k_3 c_{OH}^2 + k_5 c_{HO_2} c_H + \\ & + k_9 c_{CO} c_{O_2} + k_{11} c_{CH} c_{O_2} + k_{20} c_{C_2H} - \\ & - k_2 c_{H_2} c_O - k_4 c_{M^*} c_O^2 - k_6 c_{HO_2} c_O - \\ & - k_7 c_{H_2O_2} - k_8 c_{CO} c_{O^*} c_{M^*} - k_{10} c_{CH} c_O - \\ & - k_{12} c_{CHO} c_O - k_{13} c_{CHO} c_O - k_{14} c_{CH_2O} c_O - \\ & - k_{15} c_{CH_3} c_O - k_{16} c_{CH_3O} c_O - k_{17} c_{CH_4} c_O - \\ & - k_{18} c_{CH_3OH} c_O - k_{19} c_{C_2H} c_O - k_{21} c_{C_2H_2} c_O - \\ & - k_{22} c_{CH_2CO} c_O - k_{23} c_{C_2H_3} c_O - k_{24} c_{C_2H_3} c_O - \\ & - k_{25} c_{C_2H_3} c_O - k_{26} c_{C_2H_4} c_O - k_{27} c_{C_2H_3} c_O - \\ & - k_{28} c_{CH_3CHO} c_O - k_{29} c_{CH_3CHO} c_O - \\ & - k_{30} c_{C_2H_5} c_O - k_{31} c_{C_2H_5} c_O - \\ & - k_{32} c_{C_2H_6} c_O + \tilde{V}(1-32) \end{aligned} \quad (38)$$

где $\tilde{V}(1-32)$ – скорости обратных реакций.

Практически все реакции окисления углеводородов с участием атомарного кислорода резко сдвинуты вправо, поэтому генерацией O в результате обратных реакций данного типа в первом приближении можно пренебречь. На рис. 2 представлены зависимости логарифмов констант скорости реакций 1, 3, 5, 9, 11 и 20 от температуры.

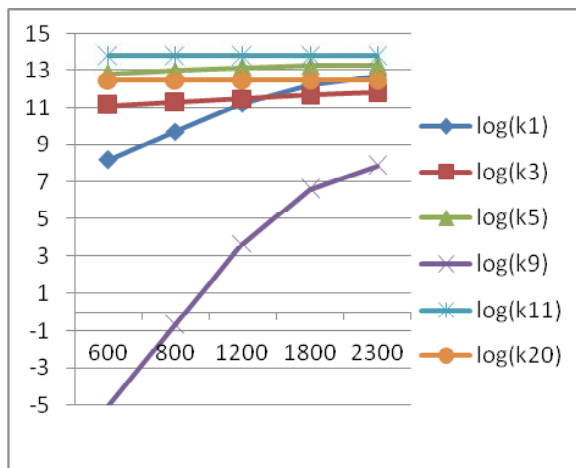


Рис. 2. Показатели констант скоростей реакций генерации атомарного кислорода

Нетрудно видеть, что 11 и 20 реакции инвариантны относительно температуры. Данный факт связан с тем, что для этих реакций $b = E = 0$, и константы скорости действительно постоянны. Наиболее динамично изменяется k_9 , отвечающий за окисление угарного газа.

При формировании S-механизма как для основных, так и для промежуточных компонент известен традиционный подход, заключающийся в выбраковке всех реакций, кроме, во-первых, краевых (т.е. таких, в которых участвует хотя бы 1 исходный компонент суммарной реакции в качестве реагента либо хотя бы 1 конечный – в качестве продукта), а во-вторых – наиболее медленных элементарных реакций. Нетрудно видеть, что в нашем случае такой частный механизм, построенный по реакциям 1, 3 – 5, 8, 9, 11, 13, 17, 18, 20, 27, 28 и 32, обладает очень селективной точностью относительно условий протекания реакции и не позволяет определить действительный вклад каждой реакции в равновесие либо динамический баланс атомарного кислорода.

Более точным и универсальным считается метод фильтрации баланса по скоростным коэффициентам чувствительности [1, 4]:

$$E_{j,i} = \frac{\partial c_j}{\partial k_i} \quad (39)$$

Удобство данного метода заключается в возможности прямой оценки вклада каждой реакции в генерацию компонента. Для простых генеральных балансов, содержащих небольшое количество реакций и квазистационарных по всем промежуточным компонентам (или, по крайней мере, по всем промежуточным компонентам с экспериментально подтвержденной значимостью концентраций), вычисление коэффициентов скоростной чувствительности представляет собой задачу, удобную для численного решения и имеющую вид системы уравнений [1]:

$$\frac{\partial}{\partial k_i} \left(\frac{\partial c_j}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial k_i} F_j(c_1, \dots, c_s; k_1, \dots, k_r) \quad (40)$$

Существенным недостатком экспресс-анализа по скоростным коэффициентам чувствительности является резкий рост числа уравнений при детализации механизмов. Кроме того, значительное число концентраций промежуточных компонент при установившемся горении в камерах ГТУ не могут считаться квазистационарными вследствие эффекта рыскания концентраций. Также следует отметить затруднительность получения сколь-либо достоверных численных решений для установившегося горения (т.е. при невозможности установления начальных условий при $t = 0$).

Коэффициент концентрационной чувствительности учитывает влияние m -ой компоненты на скорость образования-расхода j -ой, в нашем случае – атомарного кислорода:

$$E_{vO,m} = \frac{\partial}{\partial c_m} \left(\frac{\partial c_O}{\partial t} \right), \quad (41)$$

и может быть получен формальным дифференцированием (38). Для случаев, когда для элементарных возможно допущение

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial c_m} \right)_{j \neq m} = 0, \quad (42)$$

т.е. при известной взаимной инвариантности концентраций, выражение (41) принимает простой вид вследствие первого порядка элементарных реакций по любой компоненте (кроме тримолекулярных вида (4)). К сожалению, в большинстве случаев промежуточные компоненты являются взаимно зависимыми, и выражение (41) преобразуется к

$$E_{vO,m} = F \left(c_s; k_r; \frac{\partial c_n}{\partial c_m} \right), \quad (43)$$

имеющему еще более сложный вид зависимости, чем (40). Таким образом, для успешной фильтрации развернутого генерального баланса реакций необходим механизм учета совместного влияния концентраций компонент и скоростей промежуточных реакций.

Следует также отметить недостаток, присущий практически всем схемам выбраковки реакций, а именно – привязку базового механизма к расчетной температуре среды. В самом деле, как оценка коэффициентов чувствительности, так и S-механизм оперируют значениями констант и коэффициентов, рассчитанных для некоторой постоянной, оцененной из общих соображений температуры. Но, во-первых, точные значения макропараметров возможны лишь после решения системы уравнений движения сплошной среды, основанного именно на используемом генеральном балансе; во-вторых, при таком подходе совершенно не учитываются аддитивные эффекты, заключающиеся в качественном изменении скоростьопределяющих фаз при росте либо падении температуры. Для констант скорости реакций, подобных (11) и (20), аддитивные эффекты невозможны, поскольку эти реакции не зависят от температуры. Однако поведение k_9 , мало существенное для концентрации O, совместно с другими термическими реакциями оказывает существенное влияние на скоростьопределяющий базис расхода молекулярного

кислорода – т.е., по сути, на коэффициент избытка воздуха α . Можно показать, что для O также существуют свои аддитивные реакции расхода, при определенной температуре приводящие к смене скоростьопределяющего базиса.

Смешанный метод анализа

Одним из удобных методов фильтрации разветвленных генеральных балансов, на наш взгляд, является анализ базы элементарных реакций по смешанным коэффициентам чувствительности концентраций либо скоростей образования важнейших промежуточных компонент. Поскольку k являются функциями температуры, а температура в рамках традиционной математической модели является формально независимой переменной, то возможна замена переменной дифференцирования

$$\frac{\partial v_n}{\partial k_i} = \frac{\partial v_n}{\partial T} \frac{dk_i}{dT}, \quad (44)$$

причем, разумеется,

$$\frac{dk_i}{dT} = A_i \left(b_i T^{b_i-1} + \frac{E_i}{R} T^{b_i-2} \right) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right). \quad (45)$$

Получение зависимости скорости образования расхода либо концентрации компонента как формальной функции температуры само по себе не облегчает селекцию элементарных реакций, поскольку приводит лишь к замене уравнений вида (38) их производными по температуре. Продифференцировав по компоненте, получим выражение вида:

$$E_{v_{n,m}} = \frac{\partial^2 v_n}{\partial T \partial c_m} = F\left(T, c_s, \frac{\partial c_n}{\partial c_m}\right), \quad (46)$$

причем члены данного выражения будут иметь разный порядок малости.

Для составления эффективной кинетической схемы, не содержащей промежуточных реакций, являющихся «быстрыми» либо незначительными по массовому и энергетическому вкладу, необходимо исключить реакции, $E_{v_{n,m}}$ которых имеют второй порядок малости, а скорость при расчетном значении температуры превышает скорость начальных реакций S-механизма.

На рис. 3 представлена зависимость погрешности определения концентраций O от температуры реакционной зоны.

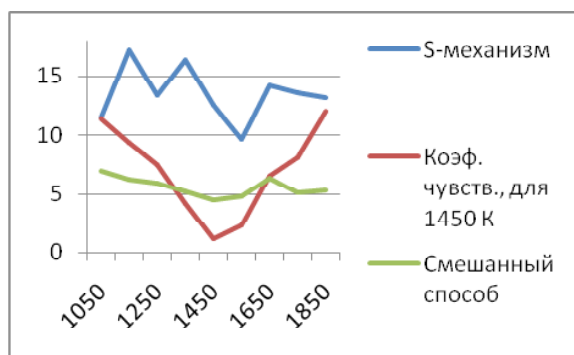


Рис. 3. Погрешность $\varepsilon_O = f(T)$, %

Практически для всех диапазонов температуры, кроме близкой к расчетной 1350 – 1550 К, смешанный способ дают лучшую сходимость с полным генеральным балансом и экспериментом.

На рис. 4 представлена погрешность определения средней температуры по сечениям как функция относительной длины реакционной зоны (значению $\bar{x} = 0$ соответствует срез форсунки, $\bar{x} = 1$ – выход из камеры сгорания).

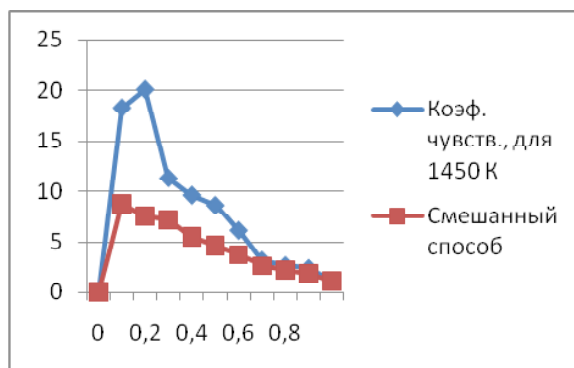


Рис. 4. Погрешность $\varepsilon_T(\bar{x})$, %

На заключительных участках горения метод фильтрации механизма, по-видимому, не имеет принципиального значения в силу бедности зоны дожигания и смешения реакциями.

Характерный скачок погрешности, имеющий место при $\bar{x} = 0,1..0,3$, связан со значительным градиентом температур и концентраций в зоне поджига и основного горения.

Принцип фильтрации баланса реакций и определения возможности проявления аддитивных эффектов, рассмотренный на примере атомарного кислорода, может быть использован для гидроксильного механизма и баланса в целом.

Заключение

Для оптимизации вычислительного процесса, учета аддитивных эффектов и особенностей локальной неравновесности и более успешного управления процессом горения целесообразно использовать смешанный метод фильтрации генерального баланса суммарных реакций, основанный на совместном анализе концентрационно-скоростных коэффициентов чувствительности основных компонент. Использование данного метода позволит уменьшить время расчетов в зависимости от типа задачи ориентировочно в 2–5 раз и повысить точность моделирования. Дальнейшее развитие предлагаемого метода предполагает обширные численные эксперименты по определению непосредственного влияния смешанных коэффициентов на точность решения.

Перечень ссылок

1. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперимен-

ты, образование загрязняющих веществ /Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.

2. Долматов Д.А. Неполные кинетические цепи в методе генерального баланса при моделировании горения // Авиационно-космическая техника и технология. – Х.: «ХАИ», 2009. – Вып. 6/63. – С. 34 – 37.

3. Долматов Д.А. Математическое моделирование стационарного горения многокомпонентных топлив в авиационных камерах сгорания // Вестник двигателестроения. – 3.: ОАО «Мотор Сич», 2010. – Вып. 1/2010. – С. 44 – 48.

4. Седов Л.И. Механика сплошной среды: в 2-х т./Л.И. Седов – М.: Наука, 1973. – Т. 1. – 1973. – 536 с.

5. Ferziger, J. H. Computational methods for fluid dynamics. /J. H. Ferziger, and M. Peric, – Berlin: Springer. – 2001. – 860 p.

Поступила в редакцию 01.06.2010 г.

D.A. Dolmatov

FILTRATION METHOD FOR GENERAL BALANCE WITH TRANSIENT SPEED BASIS

Стаття містить огляд існуючих повних та часткових генеральних балансів реакцій згорання вуглеводнів та S-механізмів. Показана недостатність елементарних кінетичних схем в області адитивних ефектів від проміжних елементарних реакцій, висунута концепція часткового прогнозного аналізу при згортанні/розгортанні генеральних балансів. Досліджено питання раціонального розгалуження кінетичних схем для задач різного класу. Робота містить опис засад спільного використання коефіцієнтів чуйності концентраційного та швидкісного типів при прогнозній фільтрації генерального балансу реакції згорання порогових вуглеводнів.

Генеральний баланс, елементарна реакція, коефіцієнт чуйності, адитивний ефект, константа швидкості, S-механізм

The abstract contents the examination of existing S-mechanisms, full and partial general balances of the hydrocarbons burning reactions. The unsatisfaction of the elementary kinetic scheme during modeling in chapters of additive effects is describing, also there is a idea of partial prognosis as method of general balance's increasing/decreasing. The question of the kinetic scheme's smart branching is investigated. The abstract contents the basics of united using of speed- and concentrate-based sensibility coefficients in the hydrocarbon burning general balance.

General balance, basic reaction, sensibility coefficient, additive effect, speed constant, S-mechanism