

Введение Математическое моделирование процессов горения и пиролиза широко используется для прогнозирования характеристик высокотемпературных энергоустановок (печи, газогенераторы, пиролизеры). Известно, что такие процессы описываются достаточно сложными механизмами реакций со значительным числом реагирующих веществ. Информация об этих веществах (молекулярная масса m , параметры Леннарда-Джонса s и e/k и, главным образом, зависимости энтальпии и энтропии от температуры $H = f(T)$ и $S_0 = f(T)$) собраны в базах данных индивидуальных веществ. Но, как правило, каждая база данных имеет отличную от других: структуру информации, единицы измерения, термическую шкалу и набор индивидуальных веществ. Например, база данных THERMO [1] специализирована на определение характеристик продуктов сгорания ракетных топлив, а база [2] ориентирована на реагирующие углеводородные среды с высокой молекулярной массой. Поэтому интересными являются, в частности следующие задачи: - о влиянии рассогласования данных о веществах (содержащихся в разных базах) на результаты расчетов высокотемпературных процессов и какие данные являются более корректными; - о расширении рабочей базы за счет веществ, представленных в других базах, что, например, необходимо при переходе от задач расчета энергетических характеристик к задачам прогнозирования вредных выбросов. Пример первой задачи показан в работе [3], которая специально посвящена сравнению результатов полученных по одной и той же программе, но при использовании различных баз данных. На рис. 1 показаны изменения концентраций веществ OH и NH в реагирующей среде O-N-H-Ar в ходе ее сгорания в реакторе идеального вытеснения. Рис. 1 - Изменение концентраций веществ OH и NH в реагирующей среде (O-N-H-Ar) при использовании различных баз данных: (—) - [5]; (- -) - [6]; (- -) - [7]; [OH (мольные доли)] = $f(\tau_1)$; [NH (ppm)] = $f(\tau_2)$; размерность τ_1 (мс); $\tau_2 = 0,1 \tau_1$ Расчеты были выполнены по программе CHEMKIN [4], с поочередным применением баз данных [5, 6, 7]. Как видно, на эволюцию вещества OH смена базы практически не влияет, но имеется значительное влияние этого фактора на изменение концентрации NH. Пример второй задачи представлен в работе [8], где моделируется сложная среда «Уголь + Воздух + CaCO₃». Сначала реагирующая среда представлялась 46 веществами, взятыми из базы ТТИ [9]. Но затем возникла необходимость увеличить число реакций и веществ. Эти вещества (отсутствующие в базе ТТИ) содержались в базах [10,11], но чтобы включить их в рабочую базу программы расчета пришлось реаппроксимировать температурные зависимости энтальпии и энтропии, оценивать погрешности и занести «вручную» определенный набор чисел. Для рационального решения таких задач имеет смысл разработать некоторый алгоритм и программное обеспечение реаппроксимации и сравнения температурных зависимостей энтальпии и энтропии веществ содержащихся в различных базах данных. Краткая

характеристика известных баз данных В научных исследованиях широко используются базы данных: [1], [2], [9], [10], в которых зависимости $H = f(T)$, $S_0 = f(T)$ представляются полиномами. Основные из этих баз кратко описаны ниже: База данных THERMO [1] Эта база содержит один архив индивидуальных веществ (газообразные, конденсированные и ионизованные). Зависимости их энтальпий и энтропий по температуре описываются формулами: (1) (2) где H – энтальпия; S_0 – энтропия при давлении $P = 1$ атм.; a_1, a_2, \dots, a_7 – коэффициенты аппроксимации для газообразных веществ записываемые для двух температурных интервалов 300К .. 1000К, 1000К .. 5000 (6000)К. Для конденсированных веществ количество этих интервалов может быть больше (например вещество SiO_2 представляется 4-мя температурными интервалами). Каждое вещество идентифицируется химической формулой и дополняется индексом: G (газ), L (жидкость), S (твердое вещество). В базе используются международные единицы измерения, а именно: H (дж/кмоль) и S_0 (дж/(кмоль К)). Для элементов в наиболее устойчивом состоянии (при $T_0 = 298,15\text{K}$) теплота образования. Такую же структуру имеют другие базы по веществам (BURCAT[2], LEEDS[11], и др.) используемые за рубежом. База данных ТТИ [9] Эта база содержит 2 архива: газообразных (G) и конденсированных веществ (K). Зависимости $H(T)$, $S_0(T)$ для газообразных веществ представляются формулами: $x = 0,001 \times T$ (3) (4) где значения $a_0, a_5, a_1 \dots a_7$ являются коэффициентами аппроксимации H, S_0 на интервале $T=300\dots 6000\text{K}$. Зависимости $H(T)$, $S_0(T)$ для конденсированных веществ имеют точки разрыва (фазовые переходы) и поэтому аппроксимация этих зависимостей выполняется между этими точками по формулам: $x = 0,001 \times T$; (5) ; (6) Для каждого конденсированного вещества предусматриваются от 2-х до 4-х субинтервалов аппроксимации. В архивы G и K включены: молекулярная масса и химическая формула (а также валентность для атомарных веществ). Кроме того, в архиве G содержатся параметры Леннарда-Джонса (s и e/k). В этой базе используются единицы: (ккал/кмоль) – для энтальпии; (ккал/(кмоль К)) – для энтропии. Термическая шкала энтальпии формируется по тем же правилам, что и в базе THERMO, но при $T_0 = 293,15\text{K}$. База данных ИВТАНТЕРМО [10] Эта база включает только один архив, содержащий информацию о газовых, конденсированных и ионизованных веществах. Зависимости $H(T)$, $S_0(T)$ для каждого вещества представляются формулами: (7) (8) где $X = 10^{-4}T$ Для газовых веществ общий интервал аппроксимации $T=300\dots 20000\text{K}$, а для конденсированных $T=300\text{K}\dots 6000\text{K}$, и для каждого вещества аппроксимация выполняется на двух или более температурных субинтервалах. Используется та же самая термическая шкала и система единиц, что и в базе THERMO. Приводятся также параметры Леннарда-Джонса. Таким образом, между способами представления данных в базах: THERMO, ИВТАНТЕРМО, ТТИ существуют значительные отличия в: формулах аппроксимации энтальпий и энтропий по температуре; температурных

субинтервалах; в единицах измерения и термических шкалах и т.д. В то же время часто возникает необходимость сравнения данных и их передачи из одной базы в другую. В настоящей работе для упрощения решения этих задач были разработаны алгоритм и программное обеспечение конвертирования и передачи информации из баз данных типа THERMO и ИВТАНТЕРМО (базы -источники), в базу ТТИ (рабочая база). Алгоритм конвертирования информации Основная задача этого алгоритма заключается в трансформации функций $H, S_0 = f(T)$ из представлений базы-источника (например, ИВТАНТЕРМО) в форму, принятую в рабочей базе (в дальнейшем для описания параметров базы- источника используется индекс E , а для параметров рабочей базы - индекс R).

Предлагаемый алгоритм включает следующие шаги: 1. По химическому символу вещества из базы E считать необходимую информацию: $A_f, T_{in}, T_f, a_0, a_L, a_{-2}, a_{-1}, a_1, a_2, a_3$ для всех температурных субинтервалов (индексы: in - начало, f - конец субинтервала). 2. Сформировать таблицу температур для всего интервала T_k , $k=1...(+1)$, где t - число температурных субинтервалов, k_i - количество «шагов» по температуре на каждом субинтервале; 3. Произвести расчет параметра DEs , характеризующего смещение в значениях энтальпий при различных началах отсчета, принятых в базах $E (TE,0)$ и $R (TR,0)$: (9) где $X_1 = 10^{-4} \cdot TE,0$; $X_2 = 10^{-4} \cdot TR,0$. Тогда: $DEs = F_2 - F_1$ (10) 4. Произвести расчет параметров по соотношениям (7, 8) для определенных на шаге 2 значений T_k . 5. Произвести перерасчет значений энтальпии и энтропии в соответствии с начальным значением температуры и размерностью, принятыми в расчетной модели: ; (11) При одинаковых началах отсчета энтальпии в базах E и R шаг 3 не выполняется, а в формуле (11) производится только пересчет размерности. 6. В соответствии с полученными значениями найти коэффициенты $a_0, a_s, a_1, a_2 \dots a_7$ полиномов (3,4) по методу Чебышева [12]. 7. Вычислить значения по формулам (3,4). 8. Определить погрешность реаппроксимации по формулам: ; ; (12) 9. Если полученная погрешность меньше допустимой (например, среднее арифметическое), то результаты реаппроксимации корректны и могут быть использованы в базе R для применения в программах расчета процессов горения и пиролиза. В соответствии с приведенным алгоритмом (шаги 1-9) были созданы программы конвертирования и передачи информации по направлениям: (THERMORTTI) и (ИВТАНТЕРМО в ТТИ). Влияние точности вычислений на коэффициенты аппроксимации В соответствии с приведенным алгоритмом на шаге 6 методом Чебышева определяются коэффициенты аппроксимации по табличным данным температуры ($x_j = bT_j$) и энтальпии (H_j) заданных в точках j где b - масштабный коэффициент (в базе ТТИ $b = 0,001$). Из табличной зависимости $[x_j, H_j]$ необходимо получить коэффициенты a_i полинома (3), т.е.: (13) Полиномы Чебышева имеют вид: (14) Традиционный символ для этих полиномов «Т» мы заменили на символ “g”, чтобы не путать с символом температуры. На базе полиномов Чебышева зависимость $H(x,)$ можно записать в

виде: (15) где и - «промежуточные» коэффициенты аппроксимации. Для их определения необходимо решить систему линейных уравнений: (16) где $j = 1, \dots, m$; $i, k = 0, \dots, n$; (17) (18) После решения системы (16) значения несложно пересчитать в применяемые в рабочей базе коэффициенты a_i . Предварительные расчеты показали, что матрица может быть плохо обусловленной, что приведет к погрешностям при вычислении коэффициентов a_i . Поэтому необходимо определить факторы, влияющие на эти погрешности, и важнейшим из них, очевидно, является число значащих цифр, учитываемых в расчетах. Для этого были написаны 4 версии программы аппроксимации: - с одинарной точностью (на языках Fortran (AF1) и C++ (AC1)); - с двойной точностью (Fortran (AF2) и C++ (AC2)). Используя их, были выполнены численные эксперименты по реаппроксимации данных из базы THERMO в «стандарт» базы ТТИ с целью установления разницы между коэффициентами a_i , определяемыми по этим программам. Некоторые результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Коэффициенты аппроксимации $a_0, a_1 \dots a_7$ для газообразных веществ H_2O и NO в интервале $T = 200 \dots 6000K$, вычисленные по кодам AF1 и AC1 показаны в таблице 1. Как видно, по коэффициентам a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 разница является незначительной, но становится заметной для коэффициентов a_5, a_6 и a_7 , что является сигналом «ухудшения» обусловленности системы уравнений (16). Для конденсированных веществ разница по коэффициентам может стать еще заметнее. В таблице 2 показаны коэффициенты реаппроксимации a_s, a_1, a_2, a_3 (определенных по четырем кодам: AF1, AC1, AF2 и AC2) для вещества SiO_2^* на интервалах: $T = 200 \dots 847K$, $T = 847 \dots 1000K$, $T = 1000 \dots 1600K$. Как видно, разница между коэффициентами, полученными по кодам AF1, AC1 значительна, особенно на интервале $T = 847 \dots 1000K$. Кроме того, по коэффициентам a_2, a_3 разница является более значительной, чем по коэффициентам a_1, a_1 . В тоже время, коэффициенты, определенные по кодам двойной точности (AF2 и AC2) являются практически одинаковыми. Поэтому дальнейшие расчеты выполнялись по программам AF2 или AC2.

Таблица 1 – Коэффициенты реаппроксимации (THERMO в ТТИ) веществ H_2O и NO в интервале $T = 200K, 6000K$

| Вещество | Коэффициент | AF1 | AC1 |
|----------|----------------------|---------|---------|
| H_2O | $a_0 \times 10^{-5}$ | -.60077 | .77361 |
| | $a_1 \times 10^{-4}$ | -.23521 | .16747 |
| | $a_2 \times 10^{-3}$ | -.60078 | .77413 |
| | $a_3 \times 10^{-4}$ | -.24629 | .16852 |
| | $a_4 \times 10^{-3}$ | -.80102 | .18547 |
| | $a_5 \times 10^{-3}$ | -.21921 | .10569 |
| | $a_6 \times 10^{-2}$ | -.80621 | .18683 |
| NO | $a_0 \times 10^{-5}$ | -.22103 | .10666 |
| | $a_1 \times 10^{-4}$ | .19919 | .60671 |
| | $a_2 \times 10^{-3}$ | .15681 | -.04581 |
| | $a_3 \times 10^{-4}$ | .19920 | .60621 |
| | $a_4 \times 10^{-3}$ | .15794 | -.04691 |
| | $a_5 \times 10^{-1}$ | .07327 | -.49383 |
| | a_6 | -.11892 | .02640 |

Таблица 2 – Коэффициенты реаппроксимации (THERMO в ТТИ) вещества SiO_2^* в 3-х интервалах температуры

| Интервал | Коэффициент | AF1 | AC1 | AF2 | AC2 |
|-------------|----------------------|----------|----------|---------|---------|
| 200K– 847K | $a_s \times 10^{-2}$ | .058094 | .058067 | .058349 | .058349 |
| | $a_1 \times 10^{-6}$ | -.219755 | -.219755 | -.21976 | -.21976 |
| | $a_2 \times 10^{-4}$ | 1.45689 | 1.45717 | 1.4546 | 1.4546 |
| 847K– 1000K | $a_s \times 10^{-2}$ | -4.78180 | -4.78387 | -4.7673 | -4.7673 |
| | $a_1 \times 10^{-6}$ | -.218093 | -.216557 | -.22210 | -.22210 |
| | $a_2 \times 10^{-2}$ | .047670 | -.031870 | .25431 | .25431 |

.010822 -.039375 .14144 .14144 $a_2 \times 10^{-4}$ 1.52962 2.07526 .11309 .11309 $a_3 \times 10^{-3}$ -
5.08680 -7.05929 .02449 .02449 1000K -1696K AF1 AC1 AF2 AC2 $a_S \times 10^{-2}$.254220
.252499 .25324 .25324 $a_l \times 10^{-6}$ -.222112 -.222052 -.22208 -.22208 $a_1 \times 10^{-5}$.141539
.140139 .14074 .14074 $a_2 \times 10^{-4}$.114314 .124890 .12035 .12035 $a_3 \times 10^{-3}$.014209 -
.011933 -.00077 -.00077

Результаты численных исследований В ходе численных исследований по программе AF2 были выполнены расчеты конвертирования по более, чем 50 веществам из каждой источниковой базы. Некоторые результаты по погрешностям конвертирования информации из базы данных IVTANTHERMO в рабочую базу приведены на рис.2-4. На рис.2 представлено распределение погрешностей по температуре для газообразного вещества H₂O. Очевидно, что в выбранном температурном интервале (298 - 6000K) эти погрешности не превышают 1K, имея максимум в зоне низких температур. Рис. 2 -

Распределение погрешностей e_S (□) и e_H (■) по температурному интервалу (298-6000K) для H₂O-газ На рис. 3, 4 представлено распределение погрешностей по температуре для конденсированного вещества Fe₂O₃* на двух температурных интервалах. Максимальная величина погрешностей e_H , e_S достигает 1,5K в интервале от 300K до 400K (рис. 3) при средних значениях $\mu = 0,4K$. Аналогичные результаты были получены для всех рассмотренных веществ. Средняя погрешность реаппроксимации для газов находится в допустимых пределах и не превышает 1K. Однако, для конденсированных веществ наблюдаются погрешности более высокие, чем для газов, особенно на первом температурном интервале, соответствующем относительно низким температурам. Рис. 3 - Распределение погрешностей e_S (□) и e_H (■) по интервалу температуры для конденсированного вещества Fe₂O₃* (DT =298...955K) Рис. 4 - Распределение погрешностей e_S (□) и e_H (■) по интервалу температуры для конденсированного вещества Fe₂O₃* (DT =955...1812K)

Заключение 1. Для обеспечения моделирования высокотемпературных процессов широко используются базы данных по веществам (THERMO, ТТИ, ИВТАНТЕРМО). Однако, эти базы имеют разные структуры, термические шкалы, формы зависимостей энтальпии и энтропии от температуры, что затрудняет обмен данными между базами. 2. В результате проведенных исследований был разработан алгоритм, реализованный в программу, обеспечивающую оперативное конвертирование информации о свойствах индивидуальных веществ из баз данных типа THERMO и ИВТАНТЕРМО в рабочую базу ТТИ с оценкой погрешностей, вызванными реаппроксимацией зависимостей $H = f(T)$, $S_0 = f(T)$. 3. Для всех «проверенных» веществ как газообразных, так и конденсированных (на назначенных температурных интервалах) эти погрешности находятся в допустимых пределах ($e_H, e_S \approx 1K$). Максимальная погрешность ($e_H, e_S \approx 3K$) отмечается для конденсированных веществ в интервале невысоких температур (от 300K до 600K). 4. В целях большей однозначности определения коэффициентов реаппроксимации рекомендуется

использовать версию программного обеспечения с переменными двойной точности (AF2), так как применение одинарной точности может привести к ошибкам при расчете этих коэффициентов из-за возможности плохой обусловленности системы уравнений (16).