

Введение Сокращение механизмов горения - это одна из новых проблем, возникающих при моделировании многомерных реагирующих течений, возможность расчета которых появилась благодаря созданию программных пакетов типа "FLUENT" [1, 2]. Но современные механизмы горения включают десятки веществ и сотни реакций [3, 4], что не позволяет непосредственно внедрять их в расчетные схемы пакетов из-за чрезмерных затрат машинного времени. В то же время хорошо известно, что большинство реакций и веществ оказывают слабое влияние на процесс горения и их можно исключить из реакционного механизма. Эта идея была реализована в ряде методов сокращения [5, 6, 7, 8 и др.]. Среди них можно выделить: - метод анализа скоростей реакций [3, 6, 9]; - "Principal Component Analyses method"- метод PCA [10, 11]; - "Intrinsic low-dimensional manifold method"- ILDM- метод [12] - "Direct path flux analysis method" - PFA метод [13] - "Principal component analysis of matrix F with simulation error minimization method"- SEM PCAF метод [14] - а также комбинированные методы [9]. Следует отметить их разнообразие не только по алгоритмам сокращения, но и по базовым схемам горения и даже по формированию проблемы. Эта особенность вызвана тем, что задача сокращения является «обратной», и практически невозможно сформировать один оптимальный сокращенный механизм [14]. В настоящей работе развивается предложенный ранее [8] метод «зацепления» и представляются результаты приложения нового метода к реагирующей системе «CH₄ + воздух».

Формулировка проблемы и математические аспекты метода сокращения При разработке новой техники были приняты следующие условия: предварительно найден (определен) «полный» механизм химических реакций (С - механизм) для исследуемой реагирующей смеси, для которой в рамках детальной химической кинетики необходимо сформировать сокращенный механизм; задан набор анализируемых веществ (начальный список): реагенты (они образуют двух компонентное топливо, состоящее из горючего и окислителя) и основные продукты сгорания, а также вещества, интересующие исследователя; заданы показатели сокращения: пороговое значение (порог) для исключения реакций по методу зацепления (ζ_1); пороги для исключения веществ (ζ_2) и реакций (ζ_3). - задана область приложения сокращенного механизма, ориентированного на многомерные течения, т.е. интервалы изменения параметров: (коэффициент избытка окислителя), (равновесная температура реагирующей среды, т.е. температура при $\tau_r = \infty$ где τ_r - время пребывания), (давление). Обычно, эта область определяется интервалами: по коэффициенту избытка окислителя и по давлению ; ее можно задать прямоугольником, и выбрав некоторые значения и , можно определить: $k = 0 \dots$; $m = 0 \dots$ (1) - локальный сокращенный механизм (L - механизм) будет определяться для каждой выбранной точки пространства , а «глобальный» сокращенный механизм (G - механизм) формироваться в ходе объединения L - механизмов; - каждый L - механизм формируется в рамках

схемы реактора идеального смешения на стационарном режиме. Для этого реактора уравнения химической кинетики будем применять в экспоненциальной форме [8]: $i, p, q = 1, \dots, n_c$; $j = 1, \dots, 2m_c$, (2) где ; ; (3) (4) - стехиометрические коэффициенты в обратимых реакциях: $s = 1, \dots, m_c$, (5) где B_i - символ i -го вещества; m_j - признак участия в j -ой реакции каталитической частицы M ($m_j = 1$ если частица M участвует в j -ой реакции; $m_j = 0$ - в противном случае); k_j - константа скорости j -ой реакции; ($j = 1 \dots m_c$); ($j = m_c + 1 \dots 2m_c$); g_i - мольные доли i -го вещества в реакторе и во входном потоке; n_c , m_c - число веществ и реакций в реагирующей среде; - средняя молекулярная масса реагирующей среды; - молекулярная масса i -го вещества; R_0 - универсальная газовая постоянная; - средняя молекулярная масса реагентов. Уравнение энергии запишем в алгебраической форме: (6) где: h - массовая энтальпия реагирующей смеси в реакторе ($h = \text{const}$); h_+ - энтальпия реагентов, т.е. энтальпия смеси веществ, поступающих в реактор; Q - тепловые потери в реакторе, отнесенные к единице массы входного потока; H_i - мольная энтальпия i -го вещества, являющаяся функцией температуры. Уравнения (2, 6) необходимо интегрировать по времени до достижения стационарного (химически неравновесного) состояния. Начальный состав реагирующей смеси в реакторе задается химически равновесным (при заданных значениях). Энтальпия топлива (ΔH_f) определяется по известной формуле: (7) где ΔH_f - энтальпии горючего и окислителя; ν - массовое стехиометрическое соотношение. Тепловые потери определяются по формуле: . Интегрирование уравнений (2, 6) по времени проводится по неявно - разностной схеме с применением якобиана [8] до момента $t_f = 10\tau_r$. К этому моменту практически достигается стационарное состояние реагирующей смеси со значениями ΔH_f . Но, для достижения большей точности результатов далее решается система алгебраических уравнений, которая получается «занулением» производных в уравнениях (2): (8) где k_j - константа скорости прямого направления j -ой реакции. Уравнения (8) решаются методом Ньютона при начальных значениях ΔH_f . При уточненном стационарном состоянии проводится формирование L-механизма. Необходимой стадией предлагаемого метода сокращения является решение уравнений (8) при изменении констант скорости k_j , что также выполняется методом Ньютона, отталкиваясь от стационарного состояния. Алгоритм формирования G - механизма для заданной области

Определение набора характерных точек Для того, чтобы сформировать какой-либо сокращенный L -механизм необходимо выбрать точку в пространстве ΔH_f . Значения вычисляются по формулам (1), а значения определяются в некотором температурном интервале при его равномерном делении на участков. Значения рассчитываются так, чтобы реагирующая система находилась в зоне близкой к линии затухания (рис 1), которая отделяет зону горения (A) от зоны затухания (B). Каждому значению (ΔH_f) соответствует определенное значение (называемое временем затухания). Известно, что при горение прекращается и

температура падает скачкообразно до температуры реагентов [10]. Таким образом, на плоскости формируется линия “затухания”, которая отделяет область горения (А) от области (В), где горение не происходит. Тогда время пребывания определяется следующим образом: - выбирается некоторое приращение для (например); - задается начальная точка с гарантированным «нахождением» в зоне В и выполняется расчет по С-механизму. В этом случае горение не «завязывается», что определяется по существенному снижению температуры в реакторе; расчет прекращается и L-механизм не формируется. - время пребывания увеличивается и расчет повторяется при значении . Если система продолжает находиться в зоне В (точка 2, рис.1), то определяется новое значение и выполняется расчет для точки 3; - если расчет доводится до некоторого стационарного состояния с образованием продуктов сгорания (это означает, что реагирующая система находится в зоне горения А), то формируется L-механизм. Тогда определяется новое значение и система переходит в точку 4. - выполняется расчет в точке 4. Если горение не «завязывается», то увеличивается время пребывания и система переходит в точку 5. В случае нахождения этой точки в зоне А для нее формируется новый L-механизм, и определяется новое значение (точка 6) и так далее до достижения температуры с соответствующим увеличением .

Рис. 1 - Зависимость температур T_f от времени пребывания; - линия затухания; А - зона горения, В - зона затухания; 3, 5 - точки расчета для формирования L-механизма

Создание локальных и глобального механизмов

Новый алгоритм сокращения С-механизма, реализуемый при достижении стационарного состояния реактора, включает метод «зацепления» и две дополнительные процедуры по уменьшению числа реакций и веществ. Метод зацепления. В этом методе изначально L - механизм не включает ни одной реакции и для каждого заданного вещества рассматривается сумма (где , - скорость изменения концентрации i-го вещества в j-ой реакции; С - общая концентрация реагирующей среды). В этой сумме каждая s-ая обратимая реакция отражается двумя слагаемыми: (для прямого направления $j = s$) и (для обратного направления $j = s + m_s$). Если вклад этих слагаемых значителен, то s-ая реакция должна быть включена в L- механизм. Этот вклад определяется по отношению к максимальному абсолютному значению $M_x = \max$. Реакция считается значительной, когда . Такая проверка выполняется для всех анализируемых веществ. В ходе этой процедуры в сокращаемый механизм могут включаться реакции с другими веществами. Для этих веществ следует проводить такую же проверку, в результате чего формируется сокращенный механизм (LE-механизм). Подробно метод зацепления излагается в работе [8]. Однако, опыт применения этого метода показал, что: - при высоких значениях ζ_1 из LE- механизма будут исключен ряд важных веществ и реакций; - при низких значениях ζ_1 этот механизм получится в значительной степени «избыточным», т.е. в него будут включены

малозначимые фрагменты полного механизма. Для исключения этих фрагментов в алгоритм включены дополнительные процедуры. Сокращение по веществам. На этапе «Анализ LE-механизма и исключение несущественных веществ» определяется влияние каждого i -го вещества (с концентрацией и не включенного в «начальный список») на основные характеристики процесса, и, если это влияние мало, то i -ое вещество и соответствующие реакции $R_j(i)$ исключаются из механизма. Это влияние оценивается пошаговым уменьшением всех констант реакций $R_j(i)$ по соотношениям: (9) Шаг сокращения h_m (где m - номер шага) вначале задается малым, а затем увеличивается. Если на каком-то шаге величина (10) s (заданные вещества) (где s - относительное отклонение по s -тому веществу (из начального списка); - логарифмы концентраций веществ, определенных по С-механизму и на шаге h_m , соответственно; - порог для исключения веществ), то дальнейшее уменьшение констант прекращается, и вещество i остается в механизме реакций. Если же по достижении (т.е. при сокращении констант в раз) выполняется соотношение, то i -ое вещество и реакции $R_j(i)$ удаляются из механизма. В результате из LE-механизма получается LS-механизм. Однако в этом механизме еще могут содержаться мало влияющие реакции. Поэтому выполняется 3-я процедура «Анализ LS-механизма и исключение несущественных реакций». Сокращение по реакциям. Техника этого анализа аналогична методике, применяемой во второй процедуре. Расчеты выполняются на стационарном режиме реактора с пошаговым сокращением констант скорости для анализируемой j -ой реакции. Полученный механизм называется LF-механизмом. Объединяя LF - механизмы для ряда температур получим GS(ζ) - механизм. Эта простая операция выражается соотношением: . (11) Формирование GS - механизма для реагирующей смеси «CH₄+ воздух»

Апробация изложенного метода была выполнена для смеси «CH₄+ воздух». Полный механизм ее горения, представлен в [5] и содержит 28 веществ и 131 реакций,. Формирования GS - механизма проводилось для области изменения параметров реагирующей смеси: $\phi = 0,66 \dots 1,42$; $T_0 = 1600 - 2700$ K; $P = 1$ атм. Вещество N₂ считалось инертным. Заданный набор анализируемых веществ составляют: CH₄, O₂, N₂, CO₂, H₂O. В расчетах для каждого этапа сокращения ($i = 1; 2; 3$) были приняты следующие пороговые значения: $\zeta_i = 0,02$; или $\zeta_i = 0,01$;. В таблице 1 показаны результаты расчетов по сокращению С-механизма для $\zeta_i = 0,02$, где NR1 - число реакций, оставшихся после первого этапа (метод зацепления, LE - механизм); NR2 - число реакций, оставшихся после второго этапа (сокращение по веществам, LS - механизм); NR3 - число реакций, оставшихся после третьего этапа (сокращение по реакциям, LF - механизм); локальные ошибки (δ_1 - между С - и LE - механизмами; δ_2 - между LE - и LS - механизмами; δ_3 - между LS - и LF - механизмами; δ_Σ - между С - и LF - механизмами), определяемые по формулам: (12) (13) (14) (15) где i CH₄, O₂, N₂, CO₂, H₂O Для каждой точки (например: ; $P = 1$ atm; $T_0 = 2300$ K;) время

пребывания (τ) определяется в ходе расчета, а сокращение начинается с C- механизма ($NR0 = 131$ реакция). Для каждой точки (например: $P = 1 \text{ atm}$; $T0 = 2300 \text{ K}$;) время пребывания (τ) определяется в ходе расчета, а сокращение начинается с C- механизма ($NR0 = 131$ реакция). Основное сокращение получается на первом этапе, когда из C- механизма исключается: $NR0 - NR1 \approx 80$ реакций при малой средней локальной ошибке. На втором этапе, когда выполняется переход от LE - к LS - механизму исключаются $NR1 - NR2 \approx 25$ реакций при средней локальной ошибке

Таблица 1 - Результаты сокращения C- механизма ($P = 1 \text{ atm.}$; $\zeta_i = 0,02$)

$T0$	$NR1$	$NR2$	$NR3$	$\delta 1$	$\delta 2$	$\delta 3$	$\delta \Sigma$	2700	48	20	10	0,0026
0,017	0,039	0,059	2600	48	20	11	0,0026	0,021	0,024	0,047	2500	50
21	11	0,0013	0,023	0,024	0,048	2400	50	21	11	0,0014	0,027	0,023
0,052	2300	50	21	11	0,0015	0,030	0,024	0,055	2200	49	20	11
0,0028	0,033	0,022	0,059	2100	48	18	11	0,0054	0,035	0,020	0,061	2000
49	19	11	0,0039	0,037	0,021	0,062	1900	47	19	11	0,0030	0,040
0,018	0,061	1800	47	24	13	0,0021	0,005	0,007	0,014	$T0$	$NR1$	$NR2$
$NR3$	$\delta 1$	$\delta 2$	$\delta 3$	$\delta \Sigma$	2400	81	42	17	0,013	0,023	0,037	0,052
2300	80	43	17	0,013	0,022	0,040	0,057	2200	80	42	19	0,014
0,035	0,060	0,081	2100	79	50	21	0,015	0,018	0,089	0,095	2000	75
54	27	0,012	0,013	0,079	0,054	1900	69	50	27	0,005	0,016	0,069
0,049	1800	71	50	27	0,008	0,017	0,068	0,046	1700	74	49	28
0,006	0,019	0,041	0,018	1600	71	47	26	0,011	0,017	0,032	0,017	На третьем этапе, при переходе от LS - к LF - механизму исключаются $NR2 - NR3 \approx 10$ реакций при средней локальной ошибке.

Суммарная ошибка является заметной и колеблется в интервале $\delta \Sigma = 0.01 \dots 0.06$. После определения LF - механизмов (для, и) они объединяются в единый F() - механизм, который включает 14 веществ (H, O, N2, O2, OH, H2, H2O, NO2, HCO, CO, CO2, CH3, CH4, CH2O) и 13 реакций, представленных в таблице 2. Полученный механизм отражает основной путь превращения реагентов (CH4, O2) в продукты сгорания (H2O, CO2) через радикалы и промежуточные вещества: H, O, OH, NO2, HCO, CO, CH3, CH2O. Альтернативные пути формирования продуктов сгорания реализуются через реакции с малыми скоростями, поэтому эти пути отбрасываются и механизм F() является несложным. Аналогичные результаты по формированию F-механизма получаются при $P = 1 \text{ atm}$, ($\zeta_i = 0,02$). Суммарная ошибка по заданным веществам изменяется в интервале $\delta \Sigma \approx 0.01 \dots 0.03$. Механизм F() включает только 10 реакций (таблица 2, исключая реакции *), но содержит те же самые 14 веществ. Таким образом, для «бедных» реагирующих смесей F-механизмы являются несложными и при внедрении их в модели многомерных течений объем вычислений (в части горения) может сократиться в 80 раз при допустимой ошибке расчета.

Таблица 2 - Реакции сокращенных механизмов F() и F() для $P = 1 \text{ atm.}$, $\zeta_i = 0,02$

Реакция	Реакция
$H + O_2 = O + OH$ *	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$
$H_2 + OH = H_2O + H$	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$
$OH + OH = H_2O + O$	$CH_3 + O = CH_2O + H$
$H + OH + M = H_2O + M$	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$
$H + O_2 + M = NO_2 + M$	$HCO + M = CO + H + M$ *
$NO_2 + H = OH + OH$ *	$HCO + H = CO + H_2$
$CO + OH = CO_2 + H$	Реакция
$H + O_2 = O + OH$	Реакция
$CH_2 + OH = CH_2O + H$	$H_2 + O = H + OH$

$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ $\text{CH} + \text{H} = \text{C} + \text{H}_2$ $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ $\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$
 $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ $\text{C} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}$ $\text{CH}_4 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$ $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{O}$ $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$
 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ $\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$ $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
 $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$ $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$
 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$ $\text{HCO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$ $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ $\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$
 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 = \text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$ $\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{CO}$ *- Реакции, не

включенные в механизм F($\alpha_{\text{ок}} = 1,42$) Для «богатых» реагирующих систем () F-механизмы становятся более сложными. В нижней части таблицы 1 представлены результаты определения сокращенного механизма для зоны P = 1atm, T₀ = 2400K... 1600K. Как видно, метод зацепления (первый этап) исключает из C-механизма только NR0 - NR1 ≈ 50 реакций с заметной локальной ошибкой (). На втором этапе «Сокращение по веществам» из LE-механизма исключаются NR1 - NR2 ≈ 30 реакций при среднем значении локальной ошибки (). На этапе сокращения реакций исключаются NR2 - NR3 ≈ 25 реакций при высоком среднем значении локальной ошибки (). Суммарная ошибка по заданным веществам - значительна и находится в интервале $\delta\Sigma = 0.02 \dots 0.09$. Объединенный механизм F() с $\zeta_i = 0,02$ содержит 21 вещество (C, H, O, N₂, O₂, OH, H₂, H₂O, HCO, CO, CO₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, CH₂O, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆) и 28 реакций, представленных в нижней части таблицы 2. Известно, что в «богатых» смесях существует несколько путей формирования основных продуктов сгорания (H₂O, CO₂) и промежуточных веществ (CO, H₂ и др.) в значительных количествах. Эти пути должны учитываться для проведения корректных расчетов. Поэтому объединенный механизм F() более сложен, чем F(). Следует отметить, что механизм F() формируется не только при температуре T₀ = 2400K, но также и при других температурах, например при T₀ = 2000K. Это означает, что с изменением температуры схема горения может изменяться. Используя механизм F() можно уменьшить объем вычислений по сравнению с C-механизмом только в 7 раз. Объединяя все F() механизмы получаем GF- механизм (т.е. сокращенный глобальный механизм для всей области применения), который включает 34 реакции. В общем случае с уменьшением ζ_i все ошибки (включая $\delta\Sigma$) должны уменьшаться. Для проверки этой тенденции были выполнены расчеты для той же области приложения, но с пороговыми значениями $\zeta_i = 0,01$. Результаты сравнения с глобальными ошибками при $\zeta_i = 0,02$ показаны на рис. 2. Как правило, эти ошибки сокращаются с уменьшением пороговых значений. В среднем (при переходе с $\zeta_i = 0,02$ на $\zeta_i = 0,01$) значения сокращаются: для приблизительно в 1,5 раза; для ≈ в 2,5 раза; для ≈ в 2 раза. Максимальная ошибка отмечается для механизма F() при T₀ = 2100K. Однако с уменьшением пороговых значений число реакций и веществ в F() механизмах увеличивается. На рис. 3 сравниваются времена пребывания (для различных значений), вычисленных по C-механизму и по механизмам GF($\zeta_i = 0,02$). Эти времена определяются в ходе расчетов таким образом, чтобы реагирующая система

находилась в зоне А рядом с линией затухания. Рис. 2 - Распределение глобальных ошибок ($\delta\Sigma$) по температуре T_0 для различных значений ζ_i (■); (▲); (○) Близость соответствующих линий показывает, что для данного коэффициента механизм $F()$ корректно отражает С-механизм. С этой точки зрения механизм $F()$ является наиболее адекватным, в то время, как другие дают заметную ошибку. Рис. 3 - Зависимость температур T_f в функции от (время пребывания) для различных значений : С-механизмы (- -); GF- механизмы для $\zeta_i = 0,02$ (-) Заключение 1. Предлагается новая техника сокращения сложных механизмов химических реакций в заданных интервалах $\alpha_{ок}$, P , T , что позволяет использовать получаемые редуцированные схемы для расчета многомерных реагирующих течений. Эта техника включает 3 этапа сокращения: метод зацепления; анализ по веществам; анализ по реакциям. 2. Развитый подход был применен для формирования F- и GF - механизмов для реагирующей среды “ CH_4 + воздух” в интервалах изменения параметров: $\alpha_{ок} = 0,66...1,42$; $P = 1atm$; $T = 2700...1600K$, при пороговых значениях $\zeta_i = 0,01$ а $\zeta_i = 0,02$. 3. В ходе этих исследований были получены следующие результаты: - в подобласти С - механизм (при $\zeta_i = 0,02$) сокращается примерно в 10 раз при средней глобальной ошибке , что вызвано доминированием одного из возможных путей формирования продуктов сгорания в этой подобласти; - в зоне С - механизм (при $\zeta_i = 0,02$) сокращается только в 4 раза при , что обусловлено увеличением роли других путей формирования продуктов сгорания; - существенным является влияние пороговых параметров; при переходе от $\zeta_i = 0,02$ к $\zeta_i = 0,01$ значения сокращаются в 1,5...2,5 раза при заметном увеличении F- и GF - механизмов.