

УДК 621.43.056

Д.А. ДОЛМАТОВ*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***НЕПОЛНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЦЕПИ В МЕТОДЕ ГЕНЕРАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ГОРЕНИЯ**

Рассмотрен вопрос использования кинетических цепей различной степени разветвлённости при моделировании процессов горения в авиационных камерах сгорания. Приведен общий вид систем уравнений процессов с одной и множественными основными реакциями. Статья содержит информацию о совместном использовании методов химической кинетики и математического анализа при составлении единой системы уравнений движения сплошной среды. Предложен метод определения допустимости использования генерального баланса реакций для обеспечения существования и единственности решений. Разработаны основы способа учёта промежуточных реакций в суммарной головной реакции при помощи динамических коэффициентов, предложен способ их представления.

Ключевые слова: генеральный баланс, равновесные концентрации, порядок реакции, разрешимость, динамический коэффициент.

Введение

Исследование процессов в авиационных камерах сгорания в современной науке невозможно без использования методов вычислительной газовой динамики и физической химии. Общая математическая теория горения и взрыва, разработанная академиком Я.Б. Зельдовичем и другими учёными [1, 2], хорошо описывает интегральные процессы на макроуровне и позволяет определить качественные показатели процесса горения. Однако упрощенные схемы химической кинетики и энергетического баланса основных реакций, применяемые в этой модели, не могут быть использованы при исследовании сложных действительных процессов горения топлива. В частности, достаточно проблематичной становится задача определения мгновенных и равновесных концентраций промежуточных компонентов в интересующей исследователя области, затруднён анализ выхода вредных веществ и велики погрешности при использовании вычислительных методов высокой точности.

Для эффективности расчёта характеристик и полей параметров в камерах сгорания целесообразно использовать метод генерального баланса [3, 4]. Суть данного метода заключается в описании максимально возможного числа головных и промежуточных реакций для заданных начальных компонент смеси. Затем, на основании предполагаемых скоростей реакций, констант равновесия и термодинамической вероятности процесса определяются необходимые члены уравнений движения сплошной реагирующей среды [5] – в первую очередь концентрации

и массовые доли компонентов и тепловой поток.

У используемых модификаций метода генерального баланса имеются два основных недостатка. Первый заключается в значительных погрешностях расчёта концентраций при нестационарном неравновесном процессе. Как известно, нестационарность процесса может быть обусловлена как переменными граничными условиями, так и локальными факторами и особенностями течения. В частности, при значительном измельчении конечно-разностной сетки [6] (до характерного размера ячейки $d = 10^{-6}$ м) проявляется эффект вероятностной нестационарности процесса, обусловленной неупорядоченностью структуры течения, а также эффект масштаба, вызванный тем, что характерный размер ячейки становится меньше размера однородных зон.

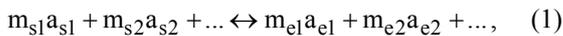
Второй недостаток метода генерального баланса состоит в возможности существования множества решений системы уравнений, описывающих кинетический механизм. При ветвлении процесса (-ов) на большое количество промежуточных реакций зачастую весьма слабо соблюдается принцип необходимого и достаточного количества уравнений [3]. В результате решения общей системы уравнений движения реагирующей среды, полученные с использованием данного метода, обладают невысокой точностью.

Постановка задачи

Рассмотрим наиболее характерные случаи применения метода генерального баланса для моделирования кинетики химических реакций. Сущест-

вуют два типа генерального баланса: с одной и с множественными основными реакциями. **Основной реакцией** будем называть такую реакцию, в правой и левой части которой содержатся только начальные и конечные продукты, содержащиеся на входе и выходе из камеры сгорания соответственно. Все остальные реакции, протекающие в исследуемом объёме, будем называть **промежуточными**.

Общий вид одной основной реакции:



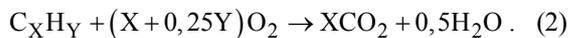
где $a_{s1}, a_{s2}, \dots, a_{si}$ – начальные реагенты;

$a_{e1}, a_{e2}, \dots, a_{ej}$ – конечные продукты реакции;

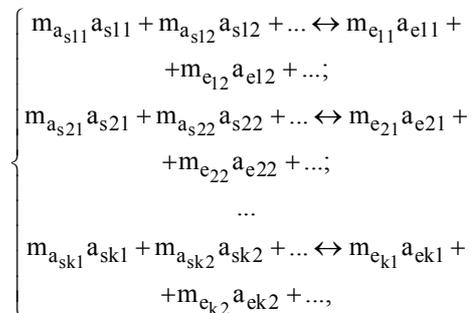
где

m_{si}, m_{ej} – стехиометрические коэффициенты.

Примером системы с одной основной реакцией может служить горение гомогенной смеси газообразных кислорода и алкана при пренебрежимо малом выходе побочных веществ:

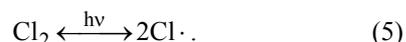
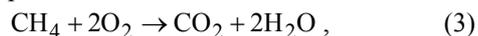


В случае, если в исследуемом объёме имеют место несколько независимых основных реакций, то для описания процессов необходимо использовать генеральный баланс с множественными основными реакциями. Независимыми будем называть такие реакции, которые нельзя путём добавления либо уборок любого числа промежуточных реакций преобразовывать друг в друга без введения дополнительных реагентов. Общий вид множественных основных реакций:



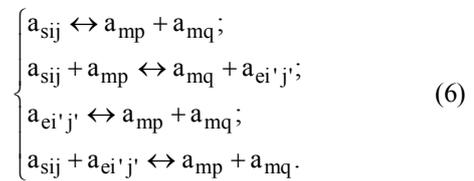
где k – количество независимых реакций.

Типичным примером генерального баланса с множественными основными реакциями является процесс горения метана в воздухе, загрязнённом следами хлора:



Нетрудно видеть, что реакции (3) – (5) являются независимыми, поскольку компоненты CH_4, N_2 и Cl_2 состоят из различных атомов и не могут быть преобразованы друг в друга.

При использовании метода генерального баланса всегда применяется частичная либо полная развёртка одной, нескольких либо всех основных реакций по полному либо частичному механизму их протекания с использованием промежуточных реакций. Общий вид развёртки произвольных реакций, очевидно, будет выглядеть следующим образом:



где a_{mp}, a_{mq} – промежуточные реагенты,

$1 \leq \{i, i'\} \leq k$ – индексы реакций, входящих в генеральный баланс;

$1 \leq \{p, q\} \leq n$ – индексы промежуточных реагентов;

k – общее количество всех реакций генерального баланса;

n – общее количество промежуточных реагентов данного генерального баланса.

Например, при горении смеси метана с воздухом генеральный баланс может включать свыше 400 промежуточных реакций [3], в том числе – реакции наращивания/дегенерации углерод-углеродных связей, образования/разрушения радикалов, образования/разрушения кислород- и азотосодержащих органических соединений и др.

Поскольку, строго говоря, для практически любой основной реакции и тем более для случая множественных основных реакций, в качестве начальных компонент которых фигурирует одно или несколько органических соединений, возможно записать сколь угодно много промежуточных реакций, при решении конкретных задач возникает необходимость ввести критерии значимости, позволяющие отделить существенные для данной математической модели пути развития процесса от малозначимых. Поскольку задача расчёта равновесных концентраций является одной из основных задач собственно моделирования течения реагирующих газов, то оценка значимости реакций зачастую проводится на основе эмпирических данных и представлений.

Таким образом, развёртка основных и свёртка промежуточных реакций в настоящее время проводится с недостаточной обоснованностью строгости получаемых по конечному генеральному балансу решений.

Рассмотрим вначале основные условия, выполнение которых необходимо для соответствия генерального баланса основным реакциям при квазистационарном установившемся течении.

Анализ разрешимости системы уравнений генерального баланса

Первым условием, очевидно, будет условие сведения промежуточных компонент к основным. Если для исследуемой области определены проницаемые границы входа (индекс «en») и выхода (индекс «ex»), то для любого промежуточного компонента будет справедливо условие

$$[a_{mq}]_{en} = [a_{mq}]_{ex} = 0, \quad (7)$$

и, кроме того, для всего реакционного объема ω :

$$\iiint_{\omega} \sum_{q=1}^{nq} v_{mpq} dV = 0, \quad (8)$$

где v_{mpq} – скорость р-й реакции по q-му промежуточному компоненту;

nq – общее число реакций с участием q-го промежуточного компонента.

Условие (8) подразумевает постоянство среднеравновесной концентрации q-го компонента в реакционном объеме, т.е.

$$[a_{mq}]_{\omega} = \frac{\iiint C_{amq} dV}{V_{\omega}} = \text{const}, \quad (9)$$

где C_{amq} – концентрация a_{mq} .

Нетрудно видеть, что условие локальной равновесности процесса для некоторого произвольного объема ω' , в том числе элементарной ячейки конечно-разностной сетки, выглядит как

$$\iiint_{\omega'} \sum_{q=1}^{nq} v_{mpq} dV + \iint_{\Omega'} v_{mq} \frac{\bar{\rho}}{\mu_{mq}} C_n dF = 0, \quad (10)$$

где $\bar{\rho}$ – средняя плотность среды;

v_{mq} – массовая доля компонента a_{mq} ;

μ_{mq} – киломолярная масса a_{mq} ;

Ω' – поверхность, ограничивающая объем ω' ;

C_n – нормальная к Ω' компонента скорости.

Таким образом, вторым и основным условием является разрешимость системы уравнений равновесного состояния для данных кинетических механизмов как минимум для всего реакционного объема.

Разумеется, при использовании вычислительных методов газовой динамики более строгим условием является разрешимость этой системы для любого из элементарных объемов конечно-разностной сетки, аппроксимирующей реакционный объем. Запишем известное выражение для скорости произвольной химической реакции для квазистационарного состояния:

$$v_{mpq} = \frac{dc_q}{dt} = k_p \prod_{i=1}^{np} [a_{mi}]^{nmi}, \quad (11)$$

где k_p – константа скорости прямой р-й реакции;

np – количество исходных реагентов р-й реакции;

nmi – порядок р-й реакции по реагенту a_{mi} .

Как известно [3], величина nmi далеко не всегда совпадает со стехиометрическим коэффициентом соответствующей реакции. Наиболее распространенным [2], [3] является способ определения nmi по скорости реакции при постоянстве концентраций всех остальных реагентов:

$$nmi = \frac{\ln\left(\frac{v_{mpq2}/v_{mpq1}}{c_{i2}/c_{i1}}\right)}{\ln\left(\frac{c_{i2}}{c_{i1}}\right)}, \quad c_j = \text{const} (j \neq i). \quad (12)$$

Константа скорости прямой реакции определяется по модифицированной формуле Аррениуса [3]:

$$k_p = A_p T^{b_p} e^{-\frac{E_p}{RT}}, \quad (13)$$

где A_p , b_p – константы р-й реакции;

E_p – энергия активации.

Аналогично для обратной реакции можно записать

$$v_{m\bar{p}q} = k_{\bar{p}} \prod_{j=1}^{n\bar{p}} [a_{mj}]^{nmj}, \quad (14)$$

$$k_{\bar{p}} = A_{\bar{p}} T^{b_{\bar{p}}} e^{-\frac{E_{\bar{p}}}{RT}}, \quad (15)$$

где \bar{p} – реакция, обратная р-й.

Для квазистационарного равновесного процесса можно записать:

$$K_p = \frac{k_p}{k_{\bar{p}}} = \frac{\prod_{j=1}^{n\bar{p}} [a_{mj}]^{nmj}}{\prod_{i=1}^{np} [a_{mi}]^{nmi}}. \quad (16)$$

Уравнения (13) и (15) даже при условии точного определения всех входящих в него констант содержат по 2 неизвестных, поскольку температурное поле T может быть определено только в результате расчёта течения. Очевидно, для каждой реакции при известном тепловом эффекте Q_p тепловой поток q_p в единицу времени составит

$$q_p = \frac{\iiint_{\omega'} v_{mpq} Q_p dV}{V_{\omega'}}, \quad (17)$$

а суммарный тепловой эффект реакций можно найти как

$$q_R = \sum_{i=1}^k q_i, \quad (18)$$

причём, разумеется, величина q_i принимает положительные или отрицательные значения в зависимости от того, экзо- или эндотермична i -ая реакция.

Таким образом, значение констант равновесия K_p представляет собой систему уравнений, представляющую взаимосвязь между концентрациями реагентов промежуточных реакций и температурой:

$$\left(\frac{A_p}{A_{\tilde{p}}} \right) T^{b-\tilde{b}} e^{\frac{\tilde{E}_p - E_p}{RT}} = \frac{\prod_{j=1}^{np} [a_{mj}]^{nmj}}{\prod_{i=1}^{np} [a_{mi}]^{nmi}}. \quad (19)$$

Очевидно, что для существования и единственности решения системы, составленной из уравнений (10), (17) – (19) и уравнений движения сплошной среды [5], необходимо, чтобы количество входящих в систему уравнений в точности соответствовало количеству неизвестных.

Поскольку довольно много промежуточных реакций имеют порядки, отличные от 1, а выражение для констант равновесия $K_p = f_p(T)$ нелинейно относительно T , то нередко приходится вводить дополнительные замыкающие условия для единственности решения.

Предположим, что для некоторого генерального баланса $\langle a \rangle$, состоящего из конечного числа основных и промежуточных реакций, существует единственное решение, удовлетворяющее выбранной математической модели движения сплошной среды. Очевидно, что существует ограниченное число развёрток и свёрток, превращающих $\langle a \rangle$ в такой генеральный баланс $\langle a' \rangle$, для которого также существует единственное решение, удовлетворяющее данной математической модели и первому условию сведения, рассмотренному ранее. Поскольку при развёртке промежуточной реакции она является локально основной для производных от неё промежуточных реакций, то в объёме ω всегда может быть определена граничная поверхность Ω_m , вне которой концентрация промежуточных реагентов, по которым идёт развёртка, равна нулю. Следовательно, внутри объёма ω_m , ограниченного Ω_m , для всех не входящих в $\langle a \rangle$ компонент из $\langle a' \rangle$ выполняется условие (10).

Выводы

Таким образом, можно сформулировать основное правило допустимости развёртки или свёртки генерального баланса: **возможно использование**

лишь таких преобразований механизмов генерального баланса, для которых возможно записать систему уравнений (10) и (19), разрешимую внутри объёма ω_m и имеющую единственное решение при граничных условиях вида

$$[a_{mp'q'}]_{\Omega_m} = 0.$$

Очевидно, что в общем случае невозможно провести такую развёртку для основных реакций, используя все вероятные кинетические механизмы для исходных и конечных реагентов. Поэтому механизмы, образующие $\langle a' \rangle$, будем называть неполными кинетическими цепями.

При исследовании течений в камерах сгорания, однако, зачастую приходится использовать схемы генерального баланса, не соответствующие сформулированному выше требованию.

Для незамкнутых систем, очевидно, необходимо использовать дополнительные замыкающие условия, исходя из типа решаемой задачи и особенностей течения.

Во втором случае целесообразно корректировать константы, входящие в уравнения кинетики промежуточных реакций.

Корректировка величин A_p , b_p и E_p , на наш взгляд, нецелесообразна, т.к. данные величины напрямую не связаны с вероятностными эффектами развития реакции. Напротив, величина nmi зависит от вероятностного распределения частиц одного типа по реакциям, и может быть откорректирована при помощи динамических коэффициентов d_n :

$$d_n = 1 + \sum_{j=2}^{ns} A_j (nmi)^{j-1}, \quad (20)$$

где ns – общее количество реакций, в которых участвует реагент a_{mq} , $nmi' = d_n nmi$.

Значение коэффициентов A_j и уточнение вида зависимости

$$d_n = f(ns, nmi)$$

является задачей дальнейшего исследования.

Литература

1. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
2. Кондратьев В.Н. Кинетика и механизм газофазных реакций / В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. – М.: Наука, 1974. – 558 с.
3. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Дибл. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.

4. *Modelling of turbulent diffusion flames with detailed chemistry* / F. Behrendt, H. Bockhorn, B. Rogg, J. Warnatz. – Heidelberg: Springer, 1987. – 376 p.
5. Седов Л.И. *Механика сплошной среды*: в 2-х т. / Л.И. Седов. – М.: Наука, 1973. – Т. 1. – 536 с.
6. *Ferziger J.H. Computational methods for fluid dynamics* / J.H. Ferziger, M. Peric. – Berlin: Springer. – 2001. – 860 p.

Поступила в редакцию 8.05.2009

Рецензент: д-р тех. наук, проф., проф. каф. ракетных двигателей А.В. Амброжевич, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.

НЕПОВНІ КІНЕТИЧНІ ЛАНЦЮГИ В МЕТОДІ ГЕНЕРАЛЬНОГО БАЛАНСУ ПРИ МОДЕЛЮВАННІ ГОРІННЯ

Д.А. Долматов

Розглянуто питання щодо використання кінетичних ланцюгів різного ступеня розгалуженості при моделюванні процесів горіння в авіаційних камерах згорання. Наведено системи рівнянь процесів з однією та багатьма головними реакціями у загальному вигляді. Стаття містить інформацію щодо сумісного використання методів хімічної кінетики та математичного аналізу при складі єдиної системи рівнянь руху суцільного середовища. Запропоновано метод визначення можливості використання генерального балансу реакцій для забезпечення існування та можливості розв'язку. Розроблені засади способу урахування проміжних реакцій у сумарній головній реакції за допомогою динамічних коефіцієнтів.

Ключові слова: генеральний баланс, рівноважні концентрації, порядок реакції, можливість розв'язку, динамічний коефіцієнт.

UNCOMPLETED KINETIC QUEUES IN THE BURNING MODEL GENERAL BALANCE METHOD

D.A. Dolmatov

The question of multi-reaction kinetic queues using in the modeling the aviation combustion chamber burning process is considered. One- and many-main reaction process equation systems are described. The article considers the information about complex using of chemical kinetic methods and mathematical analysis during building of the full equation system of the continuous domain moving. The determination method for general balance using ability, based on solution's existing and unique providing, is offered. Foundations of intermediate reaction accounting method, based on dynamic coefficients, are developed.

Key words: general balance, balanced concentrations, order of the reaction, solution ability, dynamic coefficient.

Долматов Дмитрий Анатольевич – канд. техн. наук, доцент каф. теории авиационных двигателей, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.