

УДК 621.452.32

ПОСТРОЕНИЕ ДЕТАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ СХЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ПЯТИКОЛЬЦЕВЫХ ПАУ И ИХ РЕДУЦИРОВАНИЕ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ САЕ ПАКЕТАХ

© 2011 С. Г. Матвеев, И. В. Чечет

Самарский государственный аэрокосмический университет
имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)

Рассмотрены вопросы построения математической модели, описывающей процессы окисления углеводородных топлив, создания базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и кинетическим реакциям, формирования кинетических схем различной степени детализации. Проведено исследование влияния детализации кинетической схемы на основные физико-химические процессы (время задержки воспламенения, равновесные значения концентраций).

Процесс горения, термодинамические свойства индивидуальных веществ, кинетический механизм, редуцирование, время задержки воспламенения, равновесные концентрации, вредные выбросы, бенз(а)пирен.

Продукты сгорания углеводородных топлив тепловых двигателей содержат различные компоненты, загрязняющие окружающую среду: оксид углерода, несгоревшие углеводороды, оксиды азота и сажу. Также известно, что продукты сгорания авиационных топлив обладают и канцерогенной активностью. Это связано с тем, что среди несгоревших углеводородов в продуктах сгорания содержатся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Индикатором присутствия группы канцерогенных ПАУ принято считать бенз(а)пирен (БП) $C_{20}H_{12}$. Для снижения выбросов канцерогенных ПАУ крайне острой является задача выявления механизмов их образования при горении углеводородных топлив [1, 2, 3].

Развитие суперкомпьютерных и GRID технологий, а также программного обеспечения, поддерживающего параллельные вычисления, позволяет решать численными методами в детальной постановке задачи механики жидкости и газа, в том числе с химическими реакциями. Поэтому задача разработки методики расчета и построения кинетической схемы для моделирования пятикольцевых канцерогенных ПАУ с целью снижения их выбросов с отработавшими газами в камерах

сгорания ГТД с использованием современных САЕ пакетов весьма актуальна.

Для решения поставленной задачи были пройдены следующие этапы: 1) построение математической модели, описывающей процесс горения; 2) формирование базы данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ и константам химических реакций; 3) создание детального кинетического механизма; 4) редуцирование кинетических механизмов.

Математическая модель

С учётом того, что для элементарных реакций величина молекулярности равна величине порядка реакции уравнение элементарной реакции j записывается в виде

$$\sum_{i=1}^{N_b} n_{ji}^{(np)} A_k \xrightarrow{j} \sum_{i=1}^{N_b} n_{ji}^{(o)} A_i,$$

где A_i – обозначают различные компоненты, участвующие в реакции.

Система уравнений для концентраций Y_i какого-либо объема газа A_i , имеет вид:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i}{r} \sum_{j=1}^{N_i} n_{ji} U_j, \quad i = 1, \dots, N_i,$$

где n_{ji} – результирующий стехиометрический коэффициент $n_{ji} = n''_{ji} - n'_{ji}$; U_j – скорость реакции j [моль/(см³ с)]. При этом

$$U_j = k_j^{np} \prod_{i=1}^{N_i} [A_i]^{n'_{ji}} - k_j^{ob} \prod_{i=1}^{N_i} [A_i]^{n''_{ji}},$$

где k_j^{np} и k_j^{ob} – константы скорости реакции в прямом и обратном направлениях, а n'_{ji} и n''_{ji} – стехиометрические коэффициенты на стороне реагентов и продуктов соответственно; $[A_i]$ – молярная концентрация компонента A_i .

Константы прямой и обратной скоростей реакций представляются в трёхпараметрическом виде (форма Аррениуса):

$$k = AT^b e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где A , b – параметры предэкспоненциального множителя; T – температура; R – газовая постоянная; E_a – энергия активации.

Следует отметить, что в общем случае константы обратных скоростей реакций рассчитываются через константу равновесия, которая, в свою очередь, рассчитывается по термодинамическим функциям:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_r}{RT}},$$

где $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ – свободная энергия Гиббса; H_T – энтальпия; S_T – энтропия; T – температура. Индекс « T » означает, что термодинамическая функция взята при температуре T . В нашем случае для сокращения вычислений на каждом итерационном шаге константы обратных скоростей заранее аппроксимировались по трёхпараметрической форме Аррениуса.

Термодинамические функции индивидуальных веществ вычислялись по термодинамическим полиномам. Для газообразной кинетики полиномы состоят из семи термодинамических коэффициентов, а также двух интервалов температур 300–

1000 К и 1000–5000 К. Они широко используются в различных вычислительных программах в виде

$$\frac{C_{pk}^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2 + a_{4k}T_k^3 + a_{5k}T_k^4;$$

$$\frac{H_k^0}{RT_k} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T_k + \frac{a_{3k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6k}}{T_k};$$

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T_k + a_{2k}T_k + \frac{a_{3k}}{2}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{3}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{4}T_k^4 + a_{7k}.$$

Для решения жёсткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений был выбран 3-этапный 4-стадийный диагонально неявный метод Рунге Кутты:

$$Y_{n+1} = Y_n + t \sum_{i=1}^s b_i k_i,$$

$$\text{где } k_i = f\left(t_n + c_i t, Y_n + t \sum_{j=1}^s a_{ij} k_j\right); \quad 1 \leq i \leq s;$$

t – шаг по времени.

Вещественные параметры b_i , c_i и a_{ij} определяют метод решения и обычно задаются таблицей Батчера. Для нашей задачи она имеет вид:

g	g	0	0
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}-g$	g	0
$1-g$	$2g$	$1-4g$	g
	$\frac{1}{24\left(\frac{1}{2}-g\right)^2}$	$1-\frac{1}{12\left(\frac{1}{2}-g\right)^2}$	$\frac{1}{24\left(\frac{1}{2}-g\right)^2}$

Из соображений устойчивости в расчётах используется значение $g = 1,068579021$. Погрешность метода оценивалась на каждом шаге по принципу Рунге.

Неявные методы важны для решения жёстких систем дифференциальных уравнений, которые типичны для задач, связанных с моделированием процессов горения [4]. Хотя один шаг по времени в неявной схеме требует больших вычислительных затрат, чем в случае явной схемы, более высокая устойчивость неявных схем делает возможным большие шаги по времени. В неявной схеме требуется меньшее число шагов, что в результате даёт значи-

тельный выигрыш времени, необходимого для вычислений.

Математическая модель была реализована на языке программирования Pascal.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ и константы химических реакций

Для создания базы по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ были проанализированы многочисленные публикации в данной области. Было отмечено разнообразие форм представления данных [5, 6, 7]. За основу была взята база по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ А. Бурката [8]. Преимущество данной базы заключается в удобстве представления данных, периодическом пополнении новыми химическими веществами. Термодинамические данные других исследователей при необходимости дополняли основную базу [8, 9, 10, 11]. Так, из опубликованных данных А. Коннова [12] основная база была пополнена значительным количеством азотосодержащих химических веществ. По данным Г. Рихтера [13], М. Френклаха [14] и Н. Маринова [15] база дополнилась разнообразными ПАУ. Форма представления данных А. Коннова и Н. Маринова отличалась от принятой у А. Бурката, что привело к дополнительному конвертированию.

Формат представления термодинамических данных по Г. Рихтеру и М. Френклаху является наиболее распространённым и используемым в современных САЕ пакетах (СНЕМКИН формат) и представляет собой краткое наименование вещества, атомарный состав, молекулярный вес, безразмерные коэффициенты термодинамических полиномов в форме NASA, использующиеся для расчётов удельной теплоёмкости C_p , энтальпии H и энтропии S . СНЕМКИН формат был дополнен полным наименованием веществ и взят за основу представления данных. Формы записи А. Бурката и СНЕМКИН отличались расположением безразмерных

коэффициентов.

Представления А. Коннова и Н. Маринова были экстраполированы к форме СНЕМКИН путём одновременной подгонки по методу наименьших квадратов для трёх термодинамических величин C_p , H , S . Таким образом, были определены свойства и спектр подлежащих хранению данных, используемых в дальнейших расчётах.

Анализ необходимых к хранению данных позволил выбрать и спроектировать хранилище, которое учитывает особенности хранимых данных и их возможных модификаций [16].

Хранилище включает в себя табличное пространство, в которое входит таблица, содержащая термодинамические данные: уникальный номер элемента, краткое наименование вещества, атомарный состав, состояние вещества (жидкость или газ), интервал температур аппроксимации, молярную массу, энтальпию ΔH_f^0 , описание вещества и его схематичное представление, а также 14 безразмерных коэффициентов термодинамических полиномов. Первые семь коэффициентов описывают поведение C_p , H , S на интервале температур T от 1000 до 6000 К, а с восьмого по четырнадцатый от 300 до 1000 К. В описании хранится полное наименование веществ, упоминающихся в различных публикациях и справочниках.

Программный интерфейс для работы с данными был выполнен с использованием среды разработки Delphi. Обращение к данным осуществлялось посредством языка запросов SQL. В модуль работы с термодинамическими данными химических веществ были заложены следующие возможности: поиск веществ по краткому и полному наименованию, молекулярной массе, нахождению в структуре вещества определённого вида и количества атомов.

Анализ имеющихся кинетических данных и дальнейшая возможность их использования позволили создать хранилище и для химических реакций. В модуль работы с кинетическими данными эле-

ментарных химических реакций были заложены следующие возможности: поиск реакций по нахождению в них определённого вещества или группы веществ, наличие реакции у определённого автора.

Создание детального кинетического механизма

Отбор химических реакций, необходимых к включению в разрабатываемую детальную кинетическую схему, может производиться несколькими способами. Имея набор химических веществ, поведение которых требуется описать, ему сопоставляют набор реакций, в которых эти химические вещества участвуют.

Другим способом является составление схемы, включающей максимально возможное количество химических реакций [10, 17]. На основании анализа чувствительности [18] проводится исключение реакций, не влияющих на образование того или иного вещества. Так же отбрасываются химические вещества и связанные с ними блоки реакций, не дающие существенного вклада в разветвление кинетической схемы или необоснованно дублирующие другие цепи реакций. Кроме того, одним из возможных путей формирования детальной кинетической схемы может быть использование так называемых схем-прототипов, описывающих процессы горения различных углеводородных топлив (метан, пропан, бутан, и т.д.).

При этом степень детализации отдельных блоков реакций зависит от решаемых с помощью этой кинетической схемы задач. Одни схемы описывают образование азотосодержащих веществ, другие ПАУ, третьи сажи, но каждая схема должна адекватно описывать основные физико-химические процессы, протекающие при окислении углеводородных топлив, такие как время задержки воспламенения, скорость распространения пламе-

ни, образование конечных продуктов реакций.

Для анализа путей химических превращений в кинетических моделях, описывающих образование ПАУ, сажи и NO_x , важна динамика изменения концентраций целого спектра промежуточных веществ, жёстко зависящих друг от друга, оценка чувствительности которых проводилась методом «грубой силы» [18].

Данный метод состоит в вычислении отклика при двух различных значениях рассматриваемого параметра при неизменных значениях остальных. Метод выбран по следующим причинам: не требует дополнительного программирования, интерпретация чувствительностей достаточно проста, погрешность не существенна, так как важно только отношение чувствительностей друг к другу, а не их абсолютное значение.

В итоге проделанной работы была построена детальная кинетическая схема, описывающая окисление метано-воздушной смеси, образование и расходование основных азотосодержащих химических веществ и ПАУ.

Тестирование схемы проводилось с использованием авторской программы расчёта системы уравнений детальной химической кинетики. Произведены сравнения расчётов с помощью созданной программы расчёта кинетики по разработанному кинетическому механизму (1292 реакций для 268 химических элементов, см. табл. 1) с механизмами других авторов и опубликованными экспериментальными данными. Было определено совпадение времён задержек воспламенения, что показывает правильное описание путей реакций до воспламенения. Также установлено соответствие равновесных значений концентраций основных веществ справочным данным [19].

Table with 4 columns: ID, Chemical Formula, and three numerical values. Includes entries such as 994. A3L~1+C2H2=A3LR5+H, 1013. A2C2H-1-2+C6H6=CHRYSEN+H, and 1085. A3-4+C2H2=PYRENE+H.

Table with 4 columns: ID, Chemical Formula, and three numerical values. Includes entries such as 1086. A1C2H-2+C8H6=PYRENE+H, 1117. PYC2H-2+OH=PYRENE-2+CH2CO, and 1168. B(A)PYREN+OH=BAPYR-S+H2O.

1170. A2C2H-2~1+C6H5CHCH=B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1216. B(A)PYREN=C4H2+A22C6H4	1.000E+011	0.00	-45000.0
1171. A2C2H-2~3+C6H5CHCH=B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1217. B(A)PYREN=C4H2+A3C2H-1	1.000E+011	0.00	-45000.0
1172. A2C2H-1~2+C8H7~2=B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1218. B(A)PYREN=C4H2+A3C2H-2	1.000E+011	0.00	-45000.0
1173. A2C2H-2~1+C8H7~2=B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1219. B(A)PYREN=C4H2+A3LC2H-1	1.000E+011	0.00	-45000.0
1174. A2C2H-2~3+C8H7~2=B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1220. B(A)PYREN=C4H2+A3LC2H-2	1.000E+011	0.00	-45000.0
1175. A2R5~1+A1C2H~2=B(A)PYREN	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1221. B(A)PYREN=C4H2+A3LR5	1.000E+011	0.00	-45000.0
1176. A2R5~3+A1C2H~2=B(A)PYREN	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1222. B(A)PYREN=C4H2+A3R5	1.000E+011	0.00	-45000.0
1177. A2R5~4+A1C2H~2=B(A)PYREN	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1223. B(A)PYREN=C4H2+FLTHN	1.000E+011	0.00	-45000.0
1178. A2R5~5+A1C2H~2=B(A)PYREN	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1224. B(A)PYREN=C4H2+PYRENE	1.000E+011	0.00	-45000.0
1179. A3C2H-1~P+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1225. B(A)PYREN+O=HCCO+A4L~S	2.200E+013	0.00	-2250.0
1180. A3C2H-2~S+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1226. B(A)PYREN+O=HCCO+A4~1	2.200E+013	0.00	-2250.0
1181. A3LC2H-1P+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1227. B(A)PYREN+O=HCCO+A4~12	2.200E+013	0.00	-2250.0
1182. A3LC2H-2P+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1228. B(A)PYREN+O=HCCO+A4~4	2.200E+013	0.00	-2250.0
1183. A3LC2H-2S+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1229. B(A)PYREN+O=HCCO+CHRYSEN~1	2.200E+013	0.00	-2250.0
1184. A3LR5~S+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1230. B(A)PYREN+O=HCCO+CHRYSEN~4	2.200E+013	0.00	-2250.0
1185. A3R5~10+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1231. B(A)PYREN+O=HCCO+CHRYSEN~5	2.200E+013	0.00	-2250.0
1186. A3R5~7+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1232. B(A)PYREN+OH=CH2CO+A4L~S	1.300E+013	0.00	-5300.0
1187. FLTHN~1+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1233. B(A)PYREN+OH=CH2CO+A4~1	1.300E+013	0.00	-5300.0
1188. FLTHN~3+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1234. B(A)PYREN+OH=CH2CO+A4~12	1.300E+013	0.00	-5300.0
1189. FLTHN~7+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1235. B(A)PYREN+OH=CH2CO+A4~4	1.300E+013	0.00	-5300.0
1190. PYRENE~1+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1236. B(A)PYREN+OH=CH2CO+CHRYSEN~1	1.300E+013	0.00	-5300.0
1191. PYRENE~2+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1237. B(A)PYREN+OH=CH2CO+CHRYSEN~4	1.300E+013	0.00	-5300.0
1192. PYRENE~4+1~3~C4H4=B(A)PYREN+H	3.300E+033	-5.70	-12750.0	1238. B(A)PYREN+OH=CH2CO+CHRYSEN~5	1.300E+013	0.00	-5300.0
1193. C12H9+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H+H	4.300E+015	0.00	-4888.3	1239. BGHIF+C2H2=B(A)PYREN	5.100E+021	-3.36	-8900.0
1194. A2VINP+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H+H	4.300E+015	0.00	-4888.3	1240. CPCDFLTH+C2H2=B(A)PYREN	5.100E+021	-3.36	-8900.0
1195. BIPHENH+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H+H	4.300E+015	0.00	-4888.3	1241. CPCDPYR+C2H2=B(A)PYREN	5.100E+021	-3.36	-8900.0
1196. C12H9+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1242. PYC2H~1+C2H2=B(A)PYREN	5.100E+021	-3.36	-8900.0
1197. A2VINP+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1243. PYC2H~2+C2H2=B(A)PYREN	5.100E+021	-3.36	-8900.0
1198. BIPHENH+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1244. PYC2H~4+C2H2=B(A)PYREN	5.100E+021	-3.36	-8900.0
1199. A2C2H3~2+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H2+H	1.100E+024	-2.92	-8010.0	1245. O+N2=NO+N	1.470E+013	0.30	-37911.4
1200. A2R5H2+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H2+H	1.100E+024	-2.92	-8010.0	1246. N+O2=NO+O	6.400E+009	1.00	-3165.3
1201. BIPHENYL+A1C2H~2=>B(A)PYREN+H2+H	1.100E+024	-2.92	-8010.0	1247. N+OH=NO+H	3.800E+013	0.00	0.0
1202. C12H9+C8H7~2=>B(A)PYREN+H2+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1248. N2+CH=HCN+N	4.400E+012	0.00	-11072.5
1203. A2VINP+C8H7~2=>B(A)PYREN+H2+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1249. HNCO+H=NH2+CO	2.200E+007	1.70	-1913.6
1204. BIPHENH+C8H7~2=>B(A)PYREN+H2+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1250. HNCO+O=NH+CO2	9.600E+007	1.41	-4296.6
1205. C12H9+C6H5CHCH=>B(A)PYREN+H2+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1251. CN+H2=HCN+H	3.600E+008	1.55	-1516.5
1206. A2VINP+C6H5CHCH=>B(A)PYREN+H2+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1252. CN+H2O=HCN+OH	7.800E+012	0.00	-3755.0
1207. BIPHENH+C6H5CHCH=>B(A)PYREN+H2+H2	8.300E+038	-6.30	-22530.0	1253. NH+H=N+H2	1.000E+013	0.00	0.0
1208. A4L~S+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1254. NH+O=NO+H	9.200E+013	0.00	0.0
1209. A4~1+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1255. NH+OH=HNO+H	4.000E+013	0.00	0.0
1210. A4~12+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1256. NH+OH=N+H2O	5.000E+011	0.50	-1007.4
1211. A4~4+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1257. NH+O2=HNO+O	4.600E+005	2.00	-3273.6
1212. CHRYSEN~1+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1258. NH+NO=N2O+H	3.200E+014	-0.45	0.0
1213. CHRYSEN~4+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1259. NH+NO=N2+OH	2.200E+013	-0.23	0.0
1214. CHRYSEN~5+C2H=B(A)PYREN	5.240E+014	-0.50	-350.0	1260. NH2+H=NH+H2	4.000E+013	0.00	-1839.0
1215. B(A)PYREN=C4H2+A21C6H4	1.000E+011	0.00	-45000.0	1261. NH2+O=HNO+H	9.900E+014	-0.50	0.0
				1262. NH2+OH=NH+H2O	4.000E+006	2.00	-504.3
				1263. NH2+NO=N2+H2O	2.000E+020	-2.60	-465.8
				1264. NH2+NO=N2H+OH	9.300E+011	0.00	0.0
				1265. NH3+M=NH2+H+M	2.200E+016	0.00	-47058.3
				1266. NH3+H=NH2+H2	6.400E+005	2.39	-5127.1
				1267. NH3+O=NH2+OH	9.400E+006	1.94	-3255.6
				1268. NH3+OH=NH2+H2O	2.040E+006	2.04	-285.2
				1269. N2H=N2+H	1.000E+008	0.00	0.0
				1270. N2H+H=N2+H2	1.000E+014	0.00	0.0
				1271. N2H+O=N2O+H	1.000E+014	0.00	0.0
				1272. N2H+OH=N2+H2O	5.000E+013	0.00	0.0
				1273. HNO=M+H+NO+M	1.500E+016	0.00	-24552.1
				1274. HNO+H=NO+H2	4.400E+011	0.72	-327.4
				1275. HNO+OH=NO+H2O	3.600E+013	0.00	0.0
				1276. NO+CH3>HCN+H2O	8.300E+011	0.00	-8099.8
				1277. NO+CH=HCN+O	1.100E+014	0.00	0.0
				1278. N2O+M=N2+O+M	8.000E+011	0.00	-31532.7
				1279. N2O+H=N2+OH	2.230E+014	0.00	-8436.8
				1280. N2O+O=NO+NO	2.900E+013	0.00	-11662.3
				1281. N2O+OH=N2+HO2	2.000E+012	0.00	-5035.6
				1282. NO2+M=NO+O+M	1.000E+016	0.00	-33217.6
				1283. NO+HO2=NO2+OH	2.100E+012	0.00	241.9
				1284. NO2+H=NO+OH	3.500E+014	0.00	-755.8
				1285. NO2+O=NO+O2	1.000E+013	0.00	-302.1
				1286. HNCO+N2=NH+CO+N2	1.650E+016	0.00	-43327.3
				1287. HNCO+O2=NH+CO+O2	1.650E+016	0.00	-43327.3
				1288. HNCO+H2O=NH+CO+H2O	2.046E+017	0.00	-43327.3
				1289. HNO+N2=H+NO+N2	3.000E+016	0.00	-24552.1
				1290. HNO+O2=H+NO+O2	3.000E+016	0.00	-24552.1
				1291. HNO+H2=H+NO+H2	3.000E+016	0.00	-24552.1
				1292. HNO+H2O=H+NO+H2O	1.500E+017	0.00	-24552.1

Скорости реакций в зависимости от температуры T рассчитываются: $k = AT^b e^{E/T}$, где A [$см^3 \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$] и b – предэкспоненциальные множители, $E = -E_a/R$ – безразмерная константа.

Редуцирование кинетических механизмов

Наиболее часто используют механизм редуцирования от сложного к простому, по которому в кинетическую схему включаются всевозможные наборы реакций и веществ и на основании анализа чувствительности и требований задачи проводится их сокращение. В нашем случае требовалось сократить имеющуюся детальную кинетическую схему до 50 входящих химических элементов для возможности использования

в САЕ пакетах. На первом этапе редуцирования были отработаны блоки реакций с участием элементов О-Н, СО-СН и С₁-С₂. Данные блоки обязательны для включения в любую кинетическую схему, описывающую окисление углеводородного топлива. Они включили в себя 24 химических элемента. На основании анализа чувствительности были выделены основные химические реакции и элементы, приводящие к образованию пятикольцевых ПАУ, в частности, бенз(а)пирена. Они и составили ядро редуцированного блока ПАУ. В табл. 1 жирным шрифтом выделены химические реакции, составившие редуцированный механизм. Сравнение детальной и редуцированной кинетических схем приведено в табл. 2.

Таблица 2. Сравнительная таблица детальной и редуцированной кинетических схем с учётом образования пятикольцевых ПАУ

Наименование блока реакций	Количество реакций в схеме		Количество веществ в схеме	
	детальная	редуцированная	детальная	редуцированная
С участием О и Н элементов	37	26	8	8
С участием СО-СН элементов	239	28	9	5
Содержащие С₁-С₂ элементы	269	181	19	11
Содержащие С₃-С₆ элементы	183	12	51	3
Образование первого ароматического кольца A₁	136	20	19	3
Образование многокольцевых ПАУ A₂-A₅	428	33	162	15
Итого:	1292	300	268	50

Методика проведения расчётов

Задачей данной работы является построение кинетических схем, описывающих образование пятикольцевых ПАУ. Это, в свою очередь, поставило ряд условий на проведение численных расчётов. Так, для изучения процессов образования тяжёлых ПАУ характерны богатые пламя (коэффициент избытка воздуха менее 0.6), низкие значения температуры горения (менее 1700 К). Кинетический механизм должен включать все необходимые реакции, влияющие на время задержки воспламенения, а также достаточное количество

путей преобразования «лёгких» ПАУ в более «тяжёлые». Необходимо правильно осуществлять воспламенение топливовоздушной смеси.

Расчёт кинетических схем без учёта полной газодинамики процесса (учёт уравнений неразрывности, количества движения, процессов диффузии, теплопроводности и излучения) также накладывает некоторые особенности, в частности – время задержки воспламенения, температура во фронте пламени - и за ним будут существенно отличаться от экспериментальных значений, что приведет к не-

возможности верификации расчетов [4].

В созданной программе расчёта воспламенения осуществлялось за счёт использованного гомогенного реактора идеального смешения, который заменял собой все предпламенные процессы, что дало правильные значения времени задержки воспламенения и концентрации веществ на выходе из него. В программу расчёта были введены эмпирические константы, учитывающие излучение основными продуктами сгорания (CO_2 , H_2O), а также коэффициент теплоотдачи в стенку.

Произведено сравнение созданных механизмов на соответствие рассчитанных времён задержки воспламенения экспери-

ментальным данным [18] (табл. 3) и рассчитанных равновесных значений концентраций справочным данным [19] (табл. 4).

Получившиеся отличия расчётов от данных [18] и [19] связаны с отсутствием в детальной и редуцированной схемах реакций с участием азота, что вызвано необходимостью соответствия двух этих схем по наборам основных веществ.

Для более точного сопоставления времён задержки воспламенения необходимо учитывать процесс диффузии многокомпонентной системы. В настоящее время созданная программа расчета такой возможности не дает.

Таблица 3. Экспериментальные и расчётные времена задержки воспламенения

№ режима	P_0 МПа	Т, К const	Массовое содержание в смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-Ar}$			Эксперимент, мкс	Детальная, мкс	Редуцированная, мкс
1	0,823086	1650	0,01242	0,04954	0,93804	268,0	335,8	340,1
2	0,997680	2000	0,01234	0,02462	0,96304	45,8	37,8	38,6
3	0,997680	2000	0,00615	0,04909	0,94476	17,9	10,3	10,9

Таблица 4. Объёмные доли равновесных значений концентраций

	O	H	O_2	H_2	OH	H_2O	N_2	NO	CO	CO_2	AR
$\alpha=0.6$; $p=2$ атм; $T=1784.0$ К; [19]	-	-	-	0.1137	-	0.1513	0.5943	-	0.0988	0.0346	0.0071
Детальная	-	0.0001	-	0.1141	-	0.1508	0.5944	-	0.0985	0.0350	0.0071
Редуцированная	-	0.0001	-	0.1142	-	0.1509	0.5943	-	0.0985	0.0349	0.0071
$\alpha=1.0$; $p=2$ атм; $T=2239.0$ К; [19]	0.0002	0.0003	0.0039	0.0030	0.0025	0.1837	0.7016	0.0018	0.0078	0.0870	0.0078
Детальная	0.0003	0.0004	0.0054	0.0036	0.0035	0.1821	0.7016	-	0.0090	0.0857	0.0084
Редуцированная	0.0003	0.0004	0.0054	0.0036	0.0035	0.1821	0.7016	-	0.0090	0.0857	0.0084
$\alpha=1.5$; $p=2$ атм; $T=1782.0$ К; [19]	-	-	0.0641	-	0.0004	0.1300	0.7288	0.0022	-	0.0657	0.0087
Детальная	-	-	0.0651	-	0.0006	0.1299	0.7299	-	-	0.0657	0.0088
Редуцированная	-	-	0.0651	-	0.0006	0.1299	0.7299	-	-	0.0657	0.0088

Выводы

В результате выполненной работы сформирована база по кинетическим и термодинамическим данным, позволяющая создавать кинетические схемы различной степени детализации. Создан детальный кинетический механизм, описывающий образование пятикольцевых ПАУ. Построена математическая модель, описывающая процесс горения. На основе

проведённого анализа чувствительности и необходимости использования кинетического механизма в современных САЕ пакетах было осуществлено редуцирование детального механизма.

Нецелесообразно использовать громоздкие САЕ пакеты программ для выбора, настройки и редуцирования кинетической схемы. Но при работе с ними для учёта процессов горения в качестве рекомен-

даций предлагается: использовать подход «прототипирования», когда в схему включаются разнообразные блоки химических реакций и наборы индивидуальных веществ, уже отработанные на различных других задачах; включаемые блоки должны наиболее полно перекрывать потребности конечного (адаптированного) механизма.

Для каждого конкретного случая необходимо выбирать свой кинетический механизм с нужным уровнем детализации.

Библиографический список

1. Лукачев, С.В. Образование и выгорание бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив [Текст] / С.В. Лукачев, А.А. Горбатко, С.Г. Матвеев. – М.: Машиностроение, 1999.-153 с.
2. Лукачев, С.В. Некоторые вопросы образования бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле [Текст] / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев // Физика горения и взрыва. – Новосибирск, 1990. – С. 33-36.
3. Лукачев, С.В. О моделировании процесса образования бенз(а)пирена на основе глобальных реакций [Текст]/С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, А.Ф. Урывский // Авиационная техника. – Казань, 1996. – С. 62-64.
4. Варнатц, Ю. Горение: физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ [Текст] / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. – М.: Физматлит, 2006.-351 с.
5. Blanquart, G. Thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from G3MP2B3 calculations [Text] / G. Blanquart, H. Pitsch // J. Phys. Chem., 2007. – V. 111, P. 6510-6520.
6. Slavinskaya, N.A. A modeling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethane flames / N.A. Slavinskaya, P. Frank // Combustion and flame. – Combustion institute, Pittsburgh, 2009. – V. 156, P. 1705-1722.
7. Gabriel da Silva. Indene formation from alkylated aromatics: kinetics and products of the fulvenallene + acetylene reaction [Text] / Gabriel da Silva, J.W. Bozelli // J. Phys. Chem., 2009. – V. 113, P. 8971-8978.
8. A. Burcat, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>, 2010.
9. San Diego Mechanism, <http://maemailucsd.edu/combustion/cermech/>, 2010.
10. Reaction Design, <http://www.reactiondesign.com/support/open/data-links.html>, 2010.
11. H. Wang, <http://www.usc.edu/research/combustion/wangresearch.html>, 2010.
12. Konnov, A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.
13. Richter, H. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames [Text] / H. Richter, J.B. Howard // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002. – V. 4, P. 2038-2055.
14. Frenklach, M. A detailed kinetic modeling Study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames / M. Frenklach, H. Wang [Text] // Combustion and flame. – Combustion institute, Pittsburgh, 1997. – V. 110, P. 173-221.
15. Modeling of Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames [Text] / N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook [et al] // Combust. Sci. and Technol, 1996. – Vols. 116-117, P. 211-278.
16. Лукачев, С.В. Разработка базы данных для формирования детальной кинетической схемы синтеза канцерогенных ПАУ при горении углеводородных топлив [Текст] / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, И.В. Чечет // XIII симпозиум по горению и взрыву: тез. докл. – Черногловка: ИПХФ, 2005. – С. 203.
17. Лукачев, С.В. Разработка метода анализа чувствительности модели окисления углеводородов к изменению выходных параметров кинетической схемы [Текст] / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, И.В. Чечет // IV Всерос. науч.-техн. конф.

Процессы горения, теплообмена и экология тепловых двигателей: тез. докл. – Самара: СГАУ, 2002. – С. 97-102.

18. Dautov, N.G. On the problem of choosing a kinetic scheme for the homogeneous reaction of methane with air [Text] / N.G. Dautov, A.M. Starik // *Kinetics and Catalysis*. – 1997. V. 38. № 2. P. 185-208.

19. Алемасов, В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания [Текст]: справочник / [В.Е. Алемасов и др.]; под ред. В.П. Глушко. - М.: ВИНТИ, 1980 - . Т.10. Ч.1: Применяемые, исследуемые и возможные топлива. Исходные данные. Двухкомпонентные топливные композиции. - 1980. - 379 с.

CONSTRUCTION OF DETAILED KINETIC MECHANISMS OF FORMING FOR FIVE RING PAH AND THEIR REDUCTION FOR USE IN MODERN CAE SYSTEMS

© 2011 S. G. Matveev, I. V. Chechet

Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov
(National Research University)

The paper deals with constructing a mathematical model describing the processes of hydrocarbon fuel oxidation, creation of database according to thermodynamic properties of individual substances and kinetic reactions, formation of kinetic schemes with various degrees of detailing. The influence of the kinetic scheme detailing degree on the basic physical and chemical processes (ignition delay period, equilibrium concentrations) is analysed.

Combustion, thermodynamic properties, of individual substances, kinetic mechanism, reduction, ignition delay, equilibrium concentration, exhaust gas emissions, benzo(a)pyrene.

Информация об авторах

Матвеев Сергей Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: chechet@ssau.ru. Область научных интересов: методы моделирования камер сгорания ГТД, процессов горения и смесеобразования, выбросы вредных веществ, химическая кинетика горения.

Чечет Иван Викторович, ассистент кафедры теплотехники и тепловых двигателей, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: chechet@ssau.ru. Область научных интересов: методы моделирования процессов горения и смесеобразования, выбросы вредных веществ, химическая кинетика горения.

Matveev Sergey Gennadyevich, candidate of technical science, associate professor of the department of heat engineering and heat engines, Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University). E-mail: chechet@ssau.ru. Area of research: combustion, mixing, emission of harmful substances, chemical kinetics.

Chechet Ivan Viktorovich, assistant of the department of heat engineering and heat engines, Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University). E-mail: chechet@ssau.ru. Area of research: combustion, mixing, emission of harmful substances, chemical kinetics.