

Лекция 7

**Численное моделирование
многокомпонентных реагирующих газовых
потоков с применением многостадийных
механизмов реакций и детальной кинетики
для описания скорости распространения и
структуры ламинарных пламен.**

Подходы для математического описания ламинарных реагирующих потоков (пламен)

1. Аналитические методы: тепловая и цепная теории распространения пламени (Зельдович и Франк-Каменецкий).

- **Преимущества:** наглядность и простота решений, возможность качественного анализа зависимостей параметров горения от условий
- **Недостатки:** определенные допущения о кинетике реакций (как правило, одностадийные реакции), тепло и массопереносе. Как следствие – низкая точность количественных предсказаний о влиянии давления, температуры, стехиометрического состава на скорость пламени, и др. параметры горения.

2. Численные методы (методы компьютерного моделирования)

Преимущества: возможность количественного предсказания параметров горения (скорость распространения пламен, распределение концентраций веществ и температуры и др.), многостадийные реакции (можно применять кинетику для элементарных реакций), транспортные и термодинамические свойства всех компонентов в широком диапазоне давлений и температуры), возможность автоматического анализа результатов.

Недостатки: при большом количестве реакций требуется высокая производительность компьютеров.

Термодинамико-кинетические программные комплексы

- «Химический верстак» (Chemical workbench) www.kintech.ru/
Институт высоких температур, Россия
- KINTECUS www.kintecus.com
- COSILAB www.rotexo.com/cms
- НСТ (Hydrodynamics, Chemistry and Transport) Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), USA
- CHEMKIN www.ReactionDesign.com
Sandia National Laboratory, USA
- И др....

CHEMKIN

CHEMKIN представляет собой пакет программного обеспечения, содержащий множество процедур и функций, облегчающих постановку задач, связанных с исследованием химической кинетики газофазных и гетерогенных процессов, их решение и анализ. Программы и библиотеки процедур могут быть использованы при разработке программных комплексов для моделирования кинетики химических процессов в реагирующих потоках. Средства CHEMKIN можно использовать для анализа процессов горения, катализа, осаждения из газовой фазы и т.д.

В состав CHEMKIN входят:

- процедуры для анализа газофазной химической кинетики и кинетики плазмы;
- процедуры для анализа гетерогенной химической кинетики на границе газ – твердое тело;
- база данных по термодинамическим свойствам веществ;
- процедуры для расчета свойств переноса газов и газовых смесей (коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности);
- база данных для расчета свойств переноса газов.

Моделирование ламинарных одномерных предварительно перемешанных пламен

•Программа *PREMIX* (из пакета *CHEMKIN*)

- стабилизированное на горелке пламя, в которой температуры определены из уравнения сохранения энергии.
- свободно распространяющееся адиабатическое пламя. Профиль температуры находится из уравнения энергии. Скорость пламени зависит, в частности, от переноса тепла и предсказание температурного распределения - неотъемлемая часть вычисления скорости пламени.
- Программа *CHEMKIN* включает интерпретатор, который обрабатывает механизм химических реакций, и интерпретатором *TRANSPORT*, который вычисляет коэффициенты полиномов для транспортных свойств пламени.

Уравнения сохранения в пламени:

- Уравнение непрерывности:

$$\dot{M} = \rho u A$$

\dot{M} - массовый расход, ρ - массовая плотность,

u - скорость газовой смеси,

A - площадь поперечного сечения трубки тока, ограничивающей пламя (обычно увеличивающаяся благодаря тепловому расширению).

Уравнения сохранения в пламени:

- Уравнение сохранения энергии:

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} (\lambda A \frac{dT}{dx}) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0$$

x - пространственная координата, \dot{M} - массовый расход,
 Y_k - массовая доля k -ого элемента (имеется K веществ),
 W_k - молекулярный вес k -ого вещества, T - температура,
 c_p - теплоемкость при постоянном давлении, c_{pk} - теплоемкость
при постоянном давлении k -ого вещества, $\dot{\omega}_k$ - скорость
образования k -ого вещества в химической реакции на единицу
объема, λ - теплопроводность газовой смеси, h_k - удельная
энтальпия k -ого вещества, V_k - диффузионная скорость k -ого
вещества, A - площадь поперечного сечения трубки тока,
закрывающей пламя

Уравнения сохранения в пламени:

- Уравнение сохранения компонентов:

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K)$$

x - пространственная координата, \dot{M} - массовый расход,

Y_k - массовая доля k -ого элемента (имеется K веществ),

W_k - молекулярный вес k -ого вещества,

ρ - массовая плотность,

$\dot{\omega}_k$ - скорость образования k -ого вещества в химической реакции на единицу объема,

V_k - диффузионная скорость k -ого вещества,

A - площадь поперечного сечения трубки тока, заключающей пламя

Уравнения сохранения в пламени:

- Уравнение состояния

$$p = \rho RT / W$$

W - средний молекулярный вес смеси,
 ρ - массовая плотность,
 T - температура,
 p - давление,
 R - универсальная газовая постоянная

$$\bar{W} = \sum_{k=1}^K X_k W_k$$

Кинетика элементарных реакций

- Модифицированный вид Аррениусовской зависимости константы скорости от T :

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp(-E_{0_i} / RT)$$

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}} \quad K_{ci} = K_{pi} (RT)^{-\Delta n}$$

$$K_{pi} = \exp(-\Delta G_{ri}^0) / RT$$

Термодинамические базы данных

- Термодинамические данные, используемые программой CHEMKIN, представлены в виде термохимических таблиц JANAF. Термодинамические данные аппроксимированы полиномами. Мольные теплоемкости (теплоемкость при постоянном давлении) представлены в виде полиномов четвертого порядка по температуре:

$$c_p^0 / R = c_{p,1}^0 + c_{p,2}^0 T + c_{p,3}^0 T^2 + c_{p,4}^0 T^3 + c_{p,5}^0 T^4.$$

Для вычисления энтальпий и энтропий необходимо знать две постоянные интегрирования:

$$H_T^0 = c_{p,6}^0 R + \int_{T=298}^T c_p^0 dT$$

$$S_T^0 = c_{p,7}^0 R + \int_{T=298}^T \frac{c_p^0}{T} dT$$

$$c_{p,6}^0 R = H_{298}^0$$

$$c_{p,7}^0 R = S_{298}^0$$

Транспортные свойства

- межмолекулярные взаимодействия описаны потенциалом Леннарда-Джонса

$$F(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Потенциал характеризуется диаметром молекул σ и глубиной межмолекулярного потенциала ε

Формула для диффузионной скорости смеси V_k

$$V_k = U_k + W_k + V_c$$

U_k -

$$U_k = -D_k \frac{1}{X_k} \frac{dX_k}{dx}$$

где X_k - мольная доля компонента, и где D_k коэффициент диффузии усредненной смеси

D_k функция бинарных коэффициентов диффузии D_{kj}

$$D_k = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k} X_j / D_{kj}}$$

Скорость термодиффузии W_k

$$W_k = - \frac{D_{km} k_{Tk}}{X_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}$$

k_{Tk} -

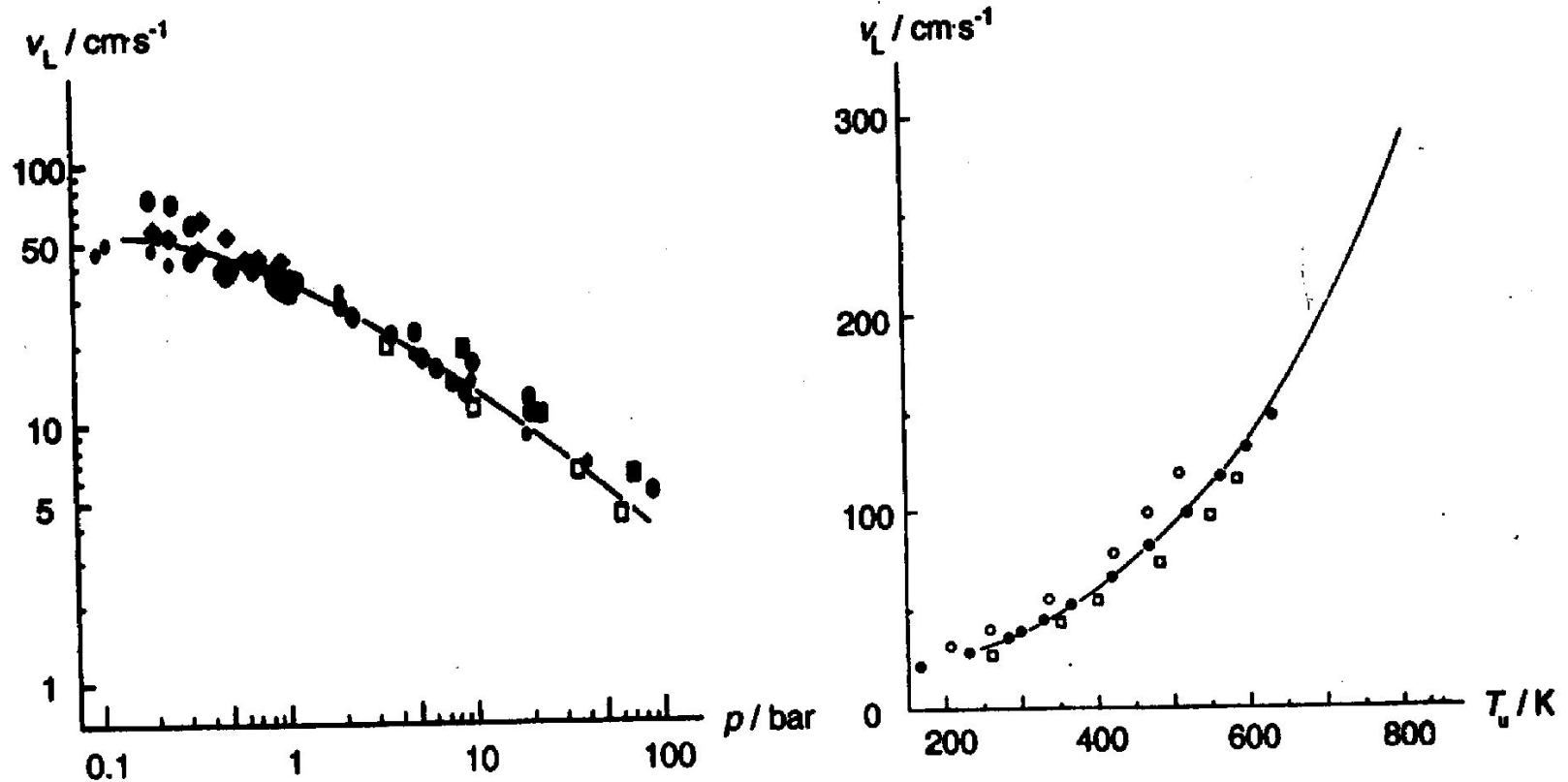
Метод решения

- Численная процедура решения: конечно-разносные методы - приведение задачи к системе алгебраических уравнений. Начальное приближение делается на грубой сетке (5-6 точек на всю зону). Новые точки сетки добавляются в областях, где решение или градиенты быстро изменяются. Решение уравнений на мелкой сетке в первом приближении получается экстраполяцией решения, полученного на грубой сетке. Эта процедура продолжается, пока не требуются новые точки сетки, для получения точности, определенной пользователем.
- Система алгебраических уравнений решается модифицированным методом Ньютона или интегрированием по времени..

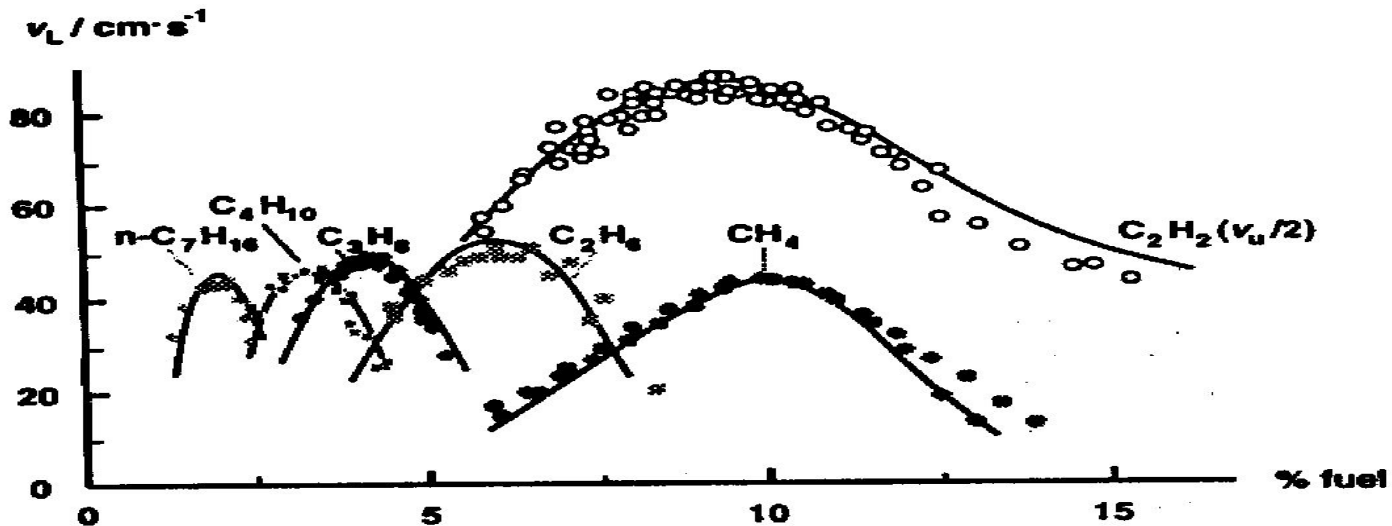
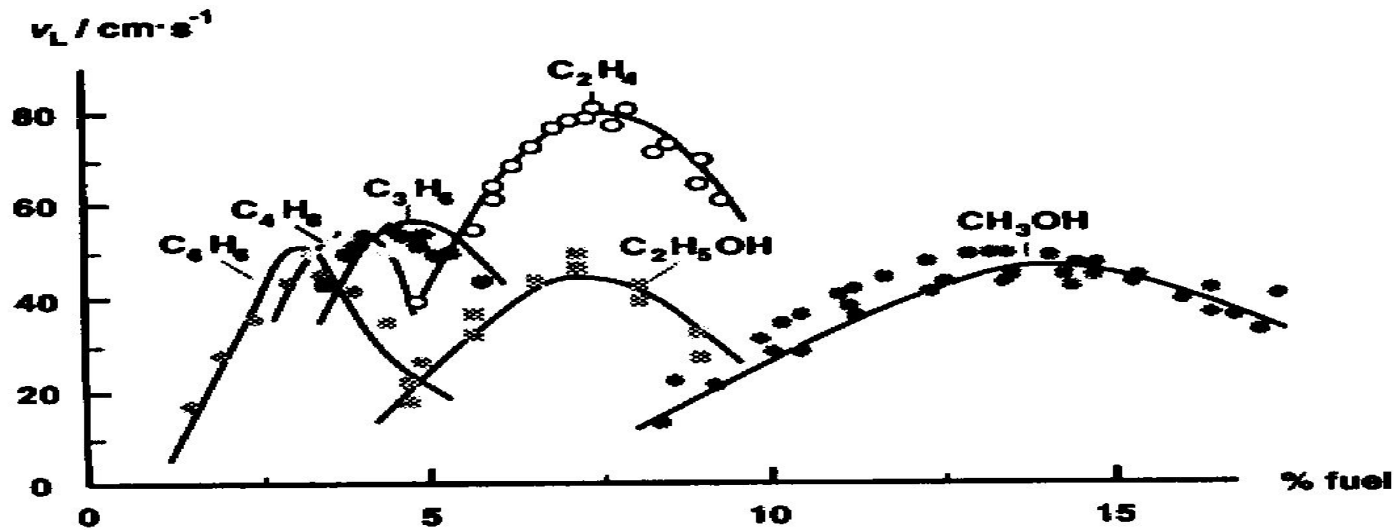
Граничные условия.

- Для стабилизированного на горелке пламени сохраняется скорость массового потока
- Температура и массовая скорость компонентов на «холодной» границе определяются из начальных условий
- Градиенты температуры и концентраций всех компонентов обращаются в нуль на «горячей границе».
- Для свободно распространяющегося пламени скорость массового потока является собственным значением системы уравнений, для решения задачи требуется дополнительное граничное условие. Для этого температура фиксируется в одной точке так, чтобы градиенты температуры и концентраций компонентов "почти" обратились в нуль на холодной границе (чтобы тепловой поток в горелку отсутствовал).

Экспериментальные и расчетные данные по скорости распространения пламен.

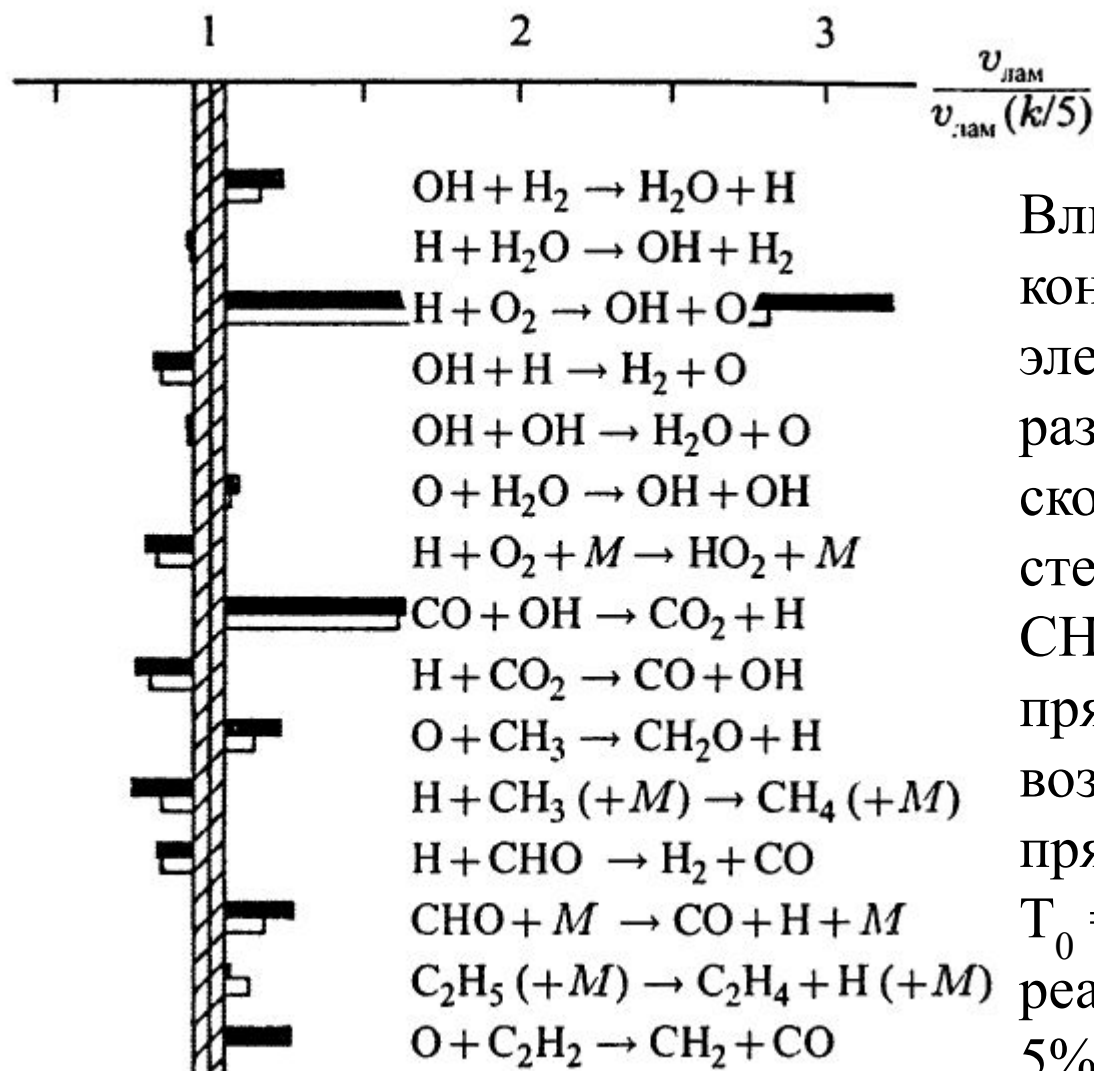


Зависимости скорости горения стехиометрической смеси метан-воздух от давления и начальной температуры ($P = 1$ атм, кривая справа). Точки — эксперимент, линии — моделирование



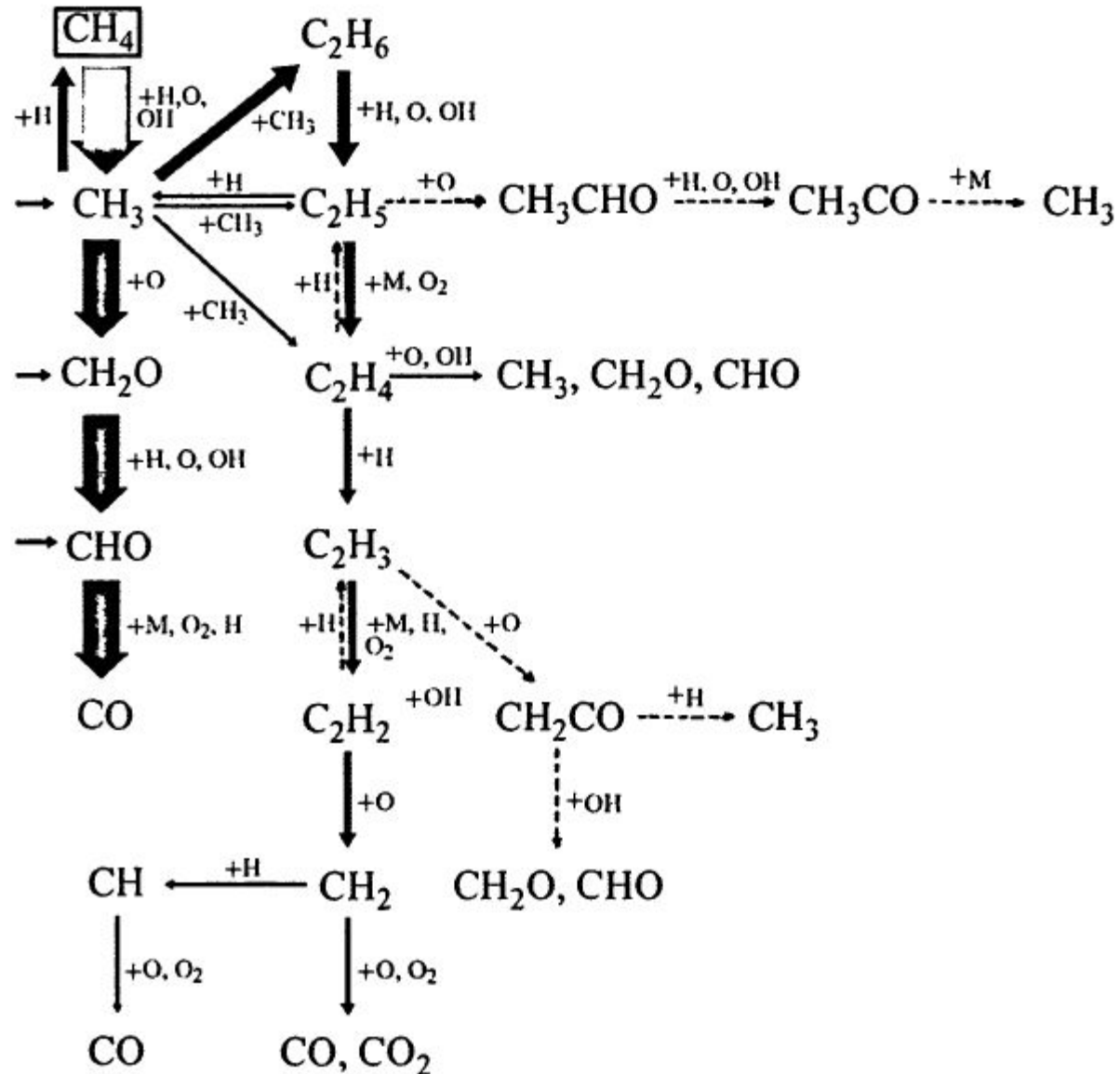
Зависимость скорости горения различных топливо-воздушных смесей ($P = 1$ атм., $T_0 = 298$ К) от % топлива в смеси. Точки - эксперимент, линии - моделирование

Анализ механизма реакций – коэффициенты чувствительности



Влияние варьирования констант скорости элементарных реакций (в пять раз) на вычисленное значение скорости пламени в стехиометрических смесях CH_4 – воздух (темные прямоугольники) и C_2H_6 – воздух (светлые прямоугольники) при $P=1$ атм и $T_0=298\text{K}$. Показаны только реакции, дающие вклад более 5% в скорость пламени.

Анализ механизма реакций – ПОТОКИ ВЕЩЕСТВ



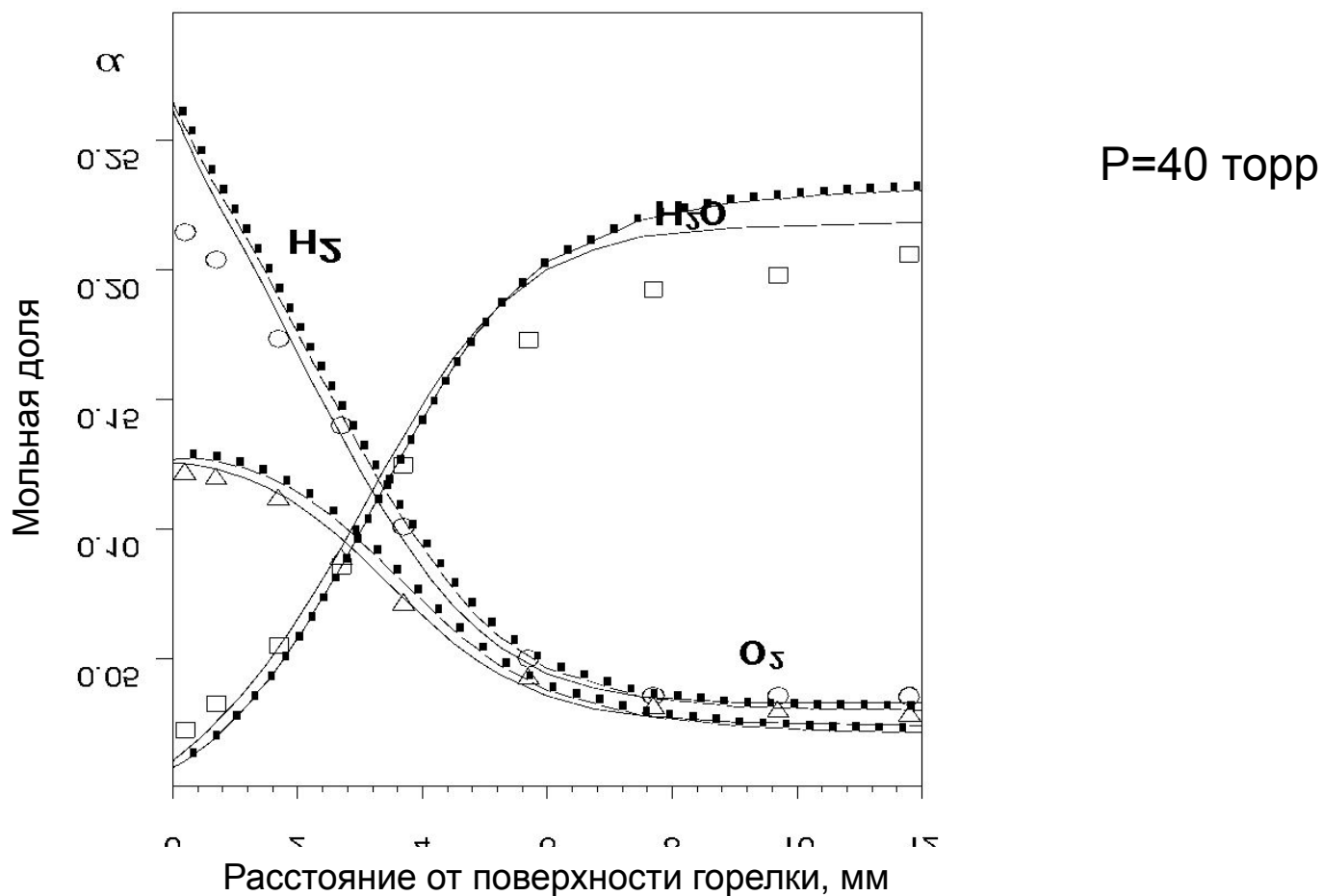
**СТРУКТУРА ЛАМИНАРНОГО
ПЛАМЕНИ ПЕРЕМЕШАННОЙ
СМЕСИ $H_2/O_2/Ar$**

Механизм реакций и константы скорости

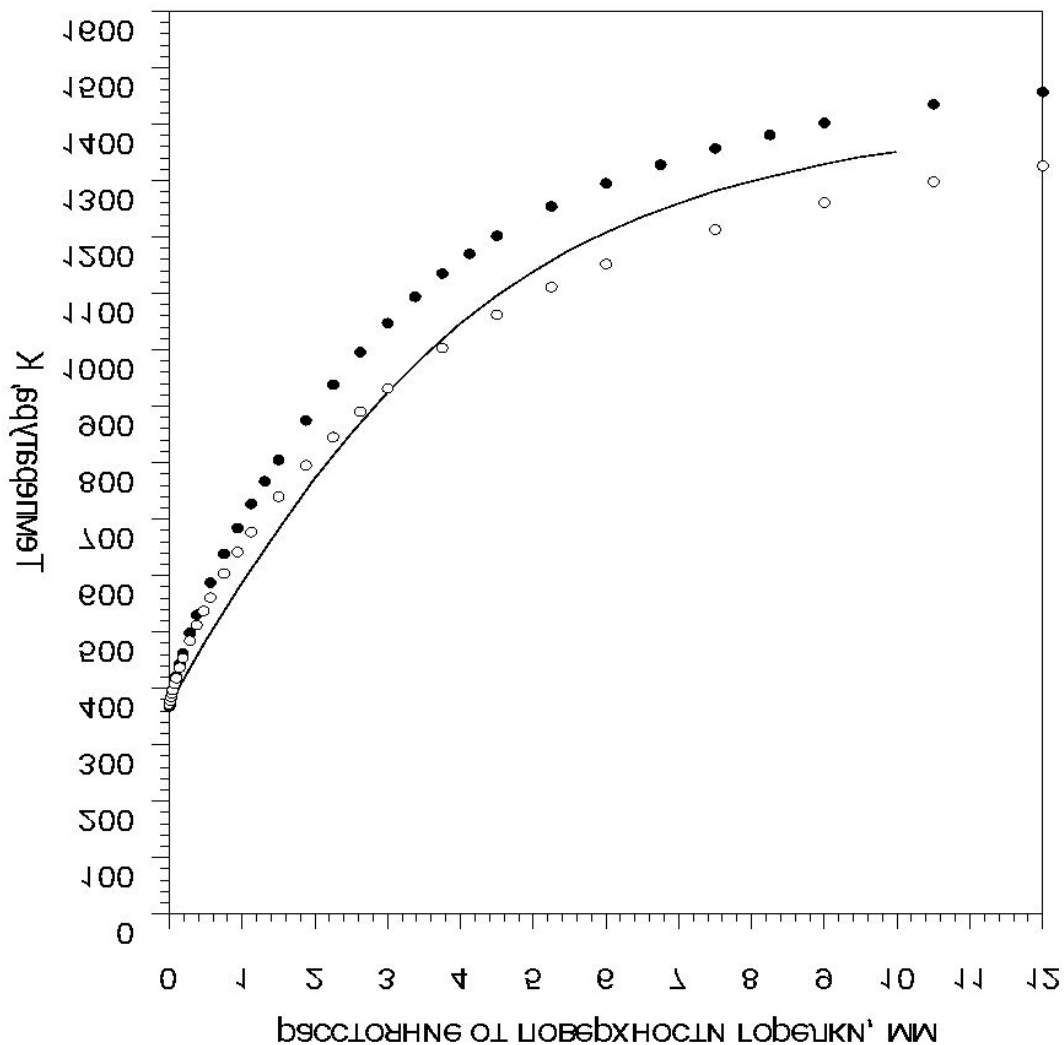
№ п/п	Реакции 1	A, $(\text{см}^3/\text{МОЛЬ})^{\text{m}-1}\text{с}^{-1}$	n	E, кал/ МОЛЬ
1	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.02E+08	1.6	3287.0
2	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	9.72E+13	0.0	14790.0
3	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	5.12E+04	2.67	6257.0
4	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{Ar} = \text{HO}_2 + \text{Ar}$	6.16E+17	-0.8	0.0
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	2.09E+18	-0.8	0.0
6	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	6.70E+19	-1.42	0.0
7	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.89E+13	0.0	-495.0
8	$\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$	1.69E+14	0.0	871.0
9	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}$	3.18E+13	0.0	0.0
10	$2\text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.51E+09	1.14	99.0
11	$\text{H}_2 + \text{Ar} = \text{H} + \text{H} + \text{Ar}$	2.23E+14	0.0	95733.0
13	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.40E+23	-2.0	0.0
14	$\text{O}_2 + \text{M} = \text{O} + \text{O} + \text{M}$	1.85E+11	0.5	95560.0

15	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	4.26E+13	0.0	1406.0
16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar} = \text{OH} + \text{OH} + \text{Ar}$	1.80E+16	0.0	42768.0
17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.68E+12	0.0	3742.0
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7.80E+12	0.0	1327.0
19	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$	0.660E+12	0.0	3960.0
20	$\text{H} + \text{OH} + \text{Ar} = \text{H}_2\text{O} +$ Ar	0.828E+22	-2.0	0.0
21	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	3.00E+13	0.0	1715.0
22	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1.02E+13	0.0	3564.0
23	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ O	1.44E+18	0.0	0.0

Профили мольных долей стабильных компонентов в пламени: точки – эксперимент; сплошная линия – расчет



Профили температуры в стехиометрическом водородо- кислородном пламени: линия эксперимент



P=40 torr

Профили концентрации Н, О и ОН в пламени: символы – эксперимент; сплошные линии – расчет

