

# 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/](http://www.kintech.ru/)  
Институт высоких температур, Россия
- KINTECUS [www.kintecus.com](http://www.kintecus.com)
- COSILAB [www.rotexo.com/cms](http://www.rotexo.com/cms)
- НСТ (Hydrodynamics, Chemistry and Transport) Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), USA
- CHEMKIN [www.ReactionDesign.com](http://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,  $\rho$  - 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,  $\lambda$  - 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,

$\rho$  - 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,

$\rho$  - 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  $\sigma$  и глубиной межмолекулярного потенциала  $\varepsilon$

# 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  $W_k$

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

$k_{Tk}$  -

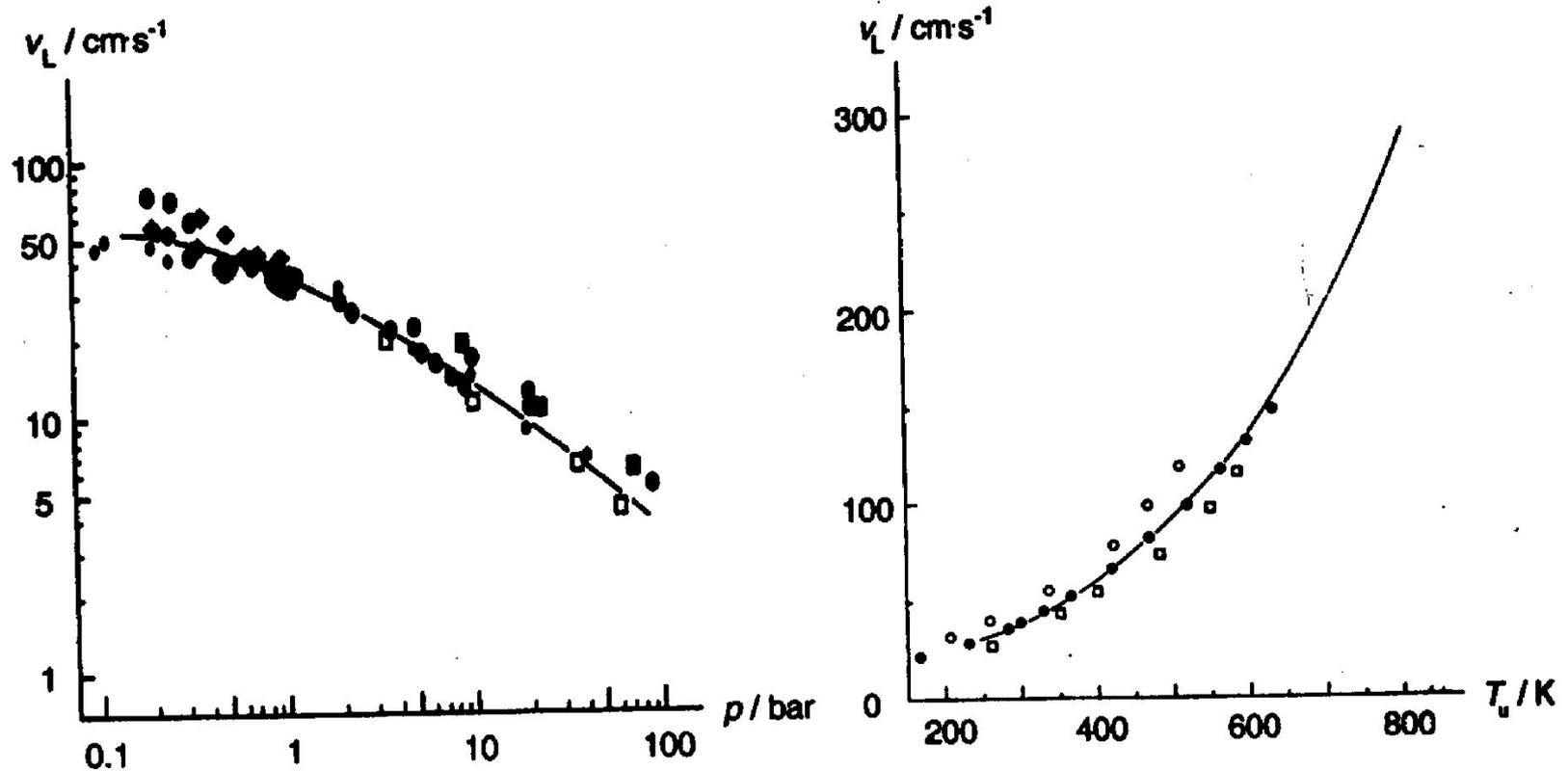
# Метод решения

- 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..

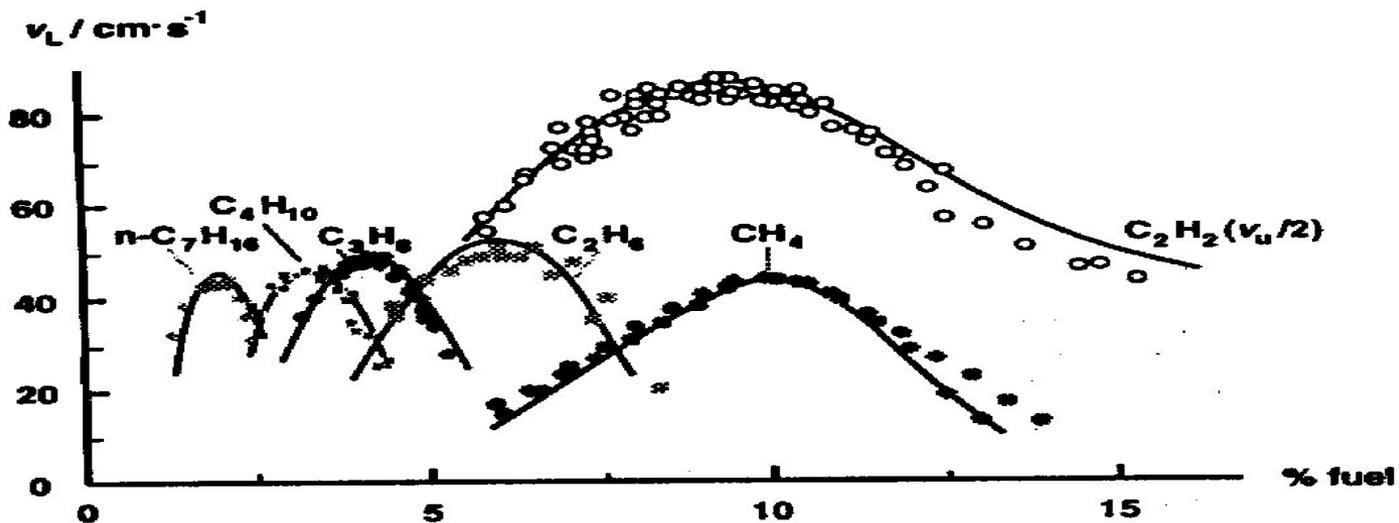
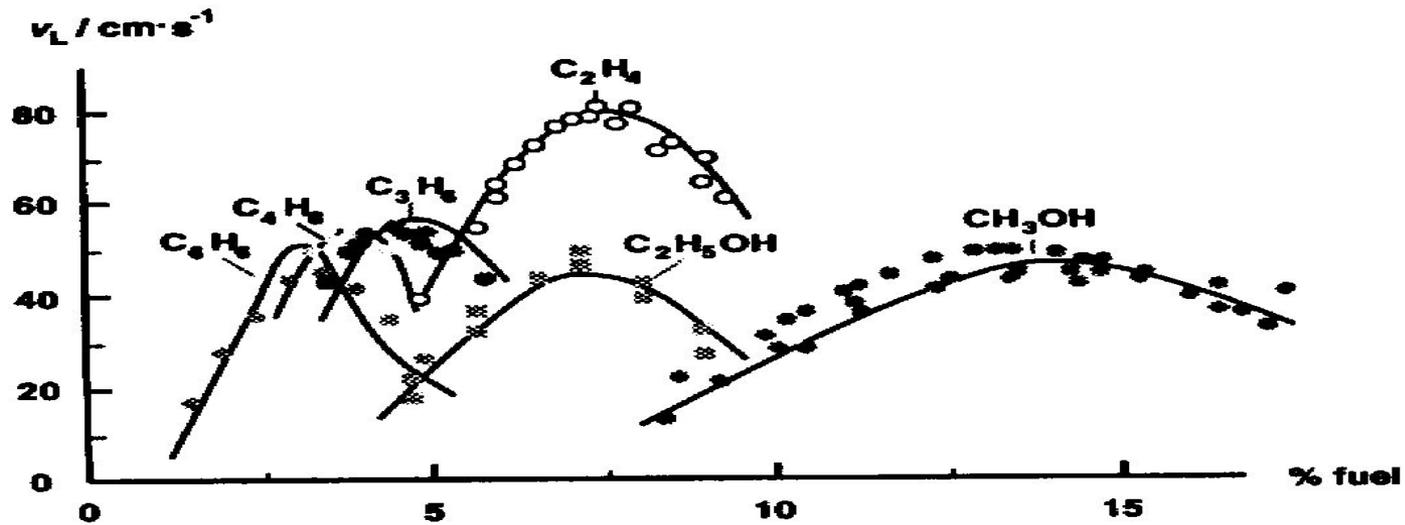
# Граничные условия.

- 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.

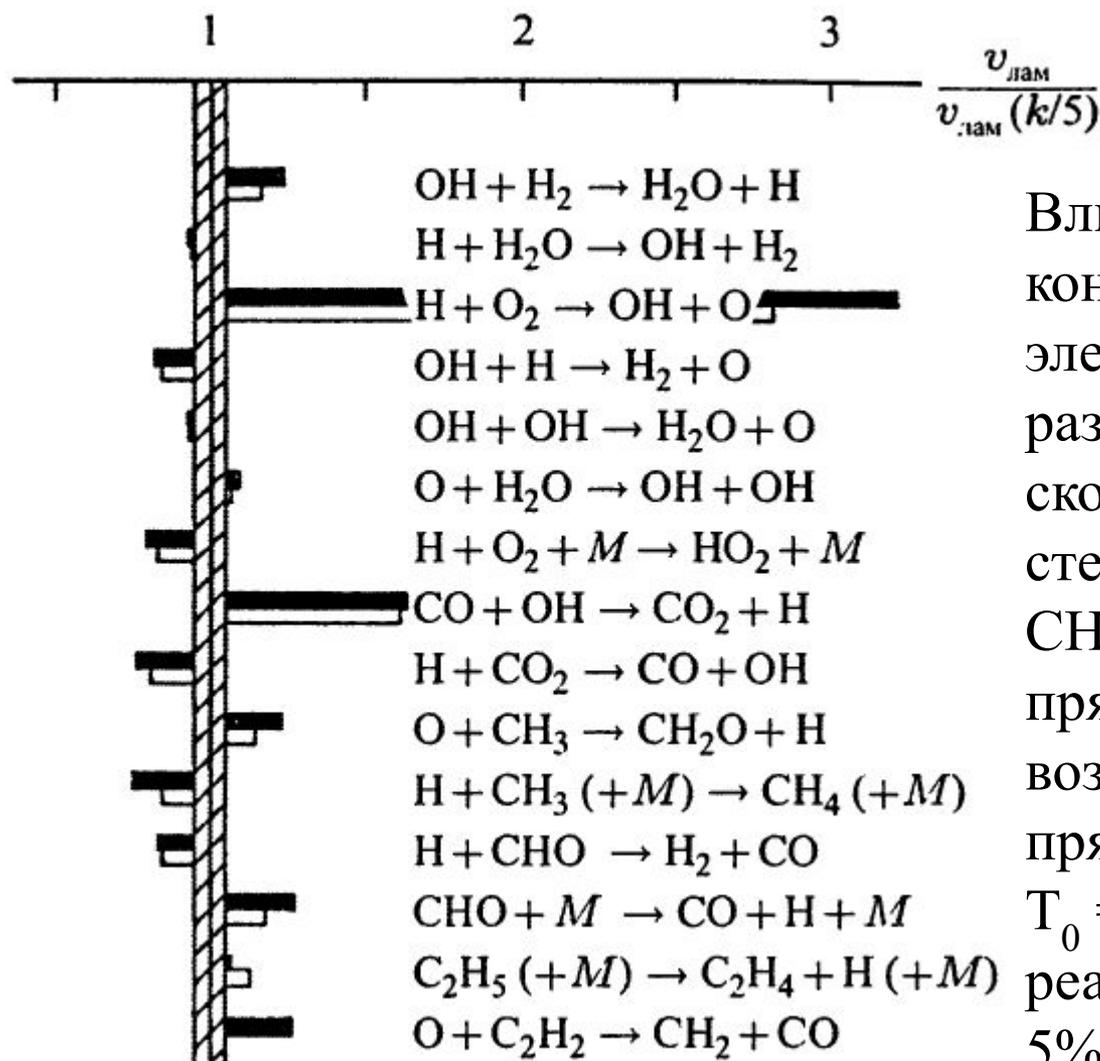


Зависимости скорости горения стехиометрической смеси метан-воздух от давления и начальной температуры ( $P = 1$  атм, кривая справа). Точки — эксперимент, линии — моделирование



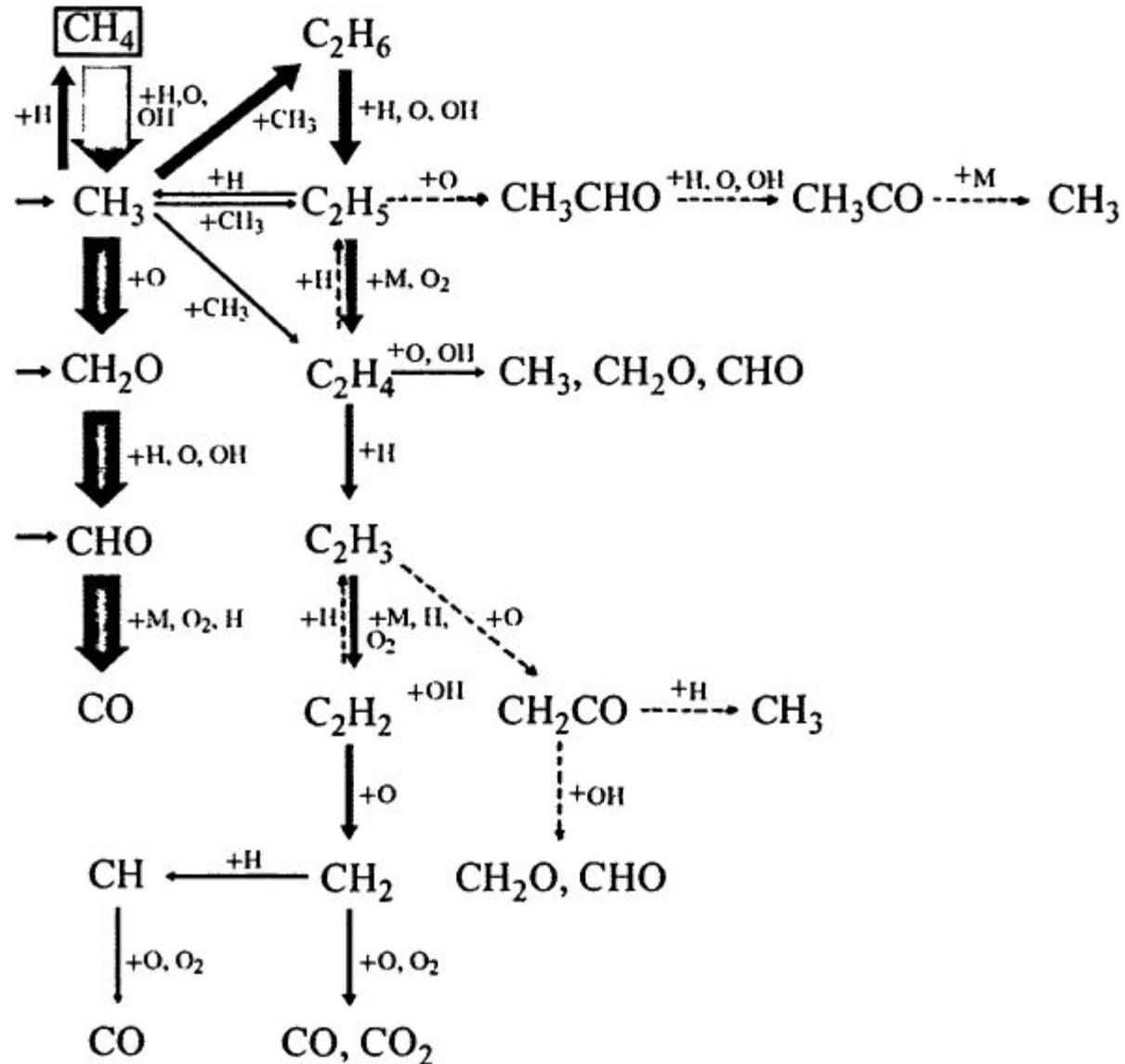
Зависимость скорости горения различных топливо-воздушных смесей ( $P = 1$  атм.,  $T_0 = 298$  К) от % топлива в смеси. Точки - эксперимент, линии - моделирование

# Анализ механизма реакций – коэффициенты чувствительности



Влияние варьирования констант скорости элементарных реакций (в пять раз) на вычисленное значение скорости пламени в стехиометрических смесях  $\text{CH}_4$  – воздух (темные прямоугольники) и  $\text{C}_2\text{H}_6$  – 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



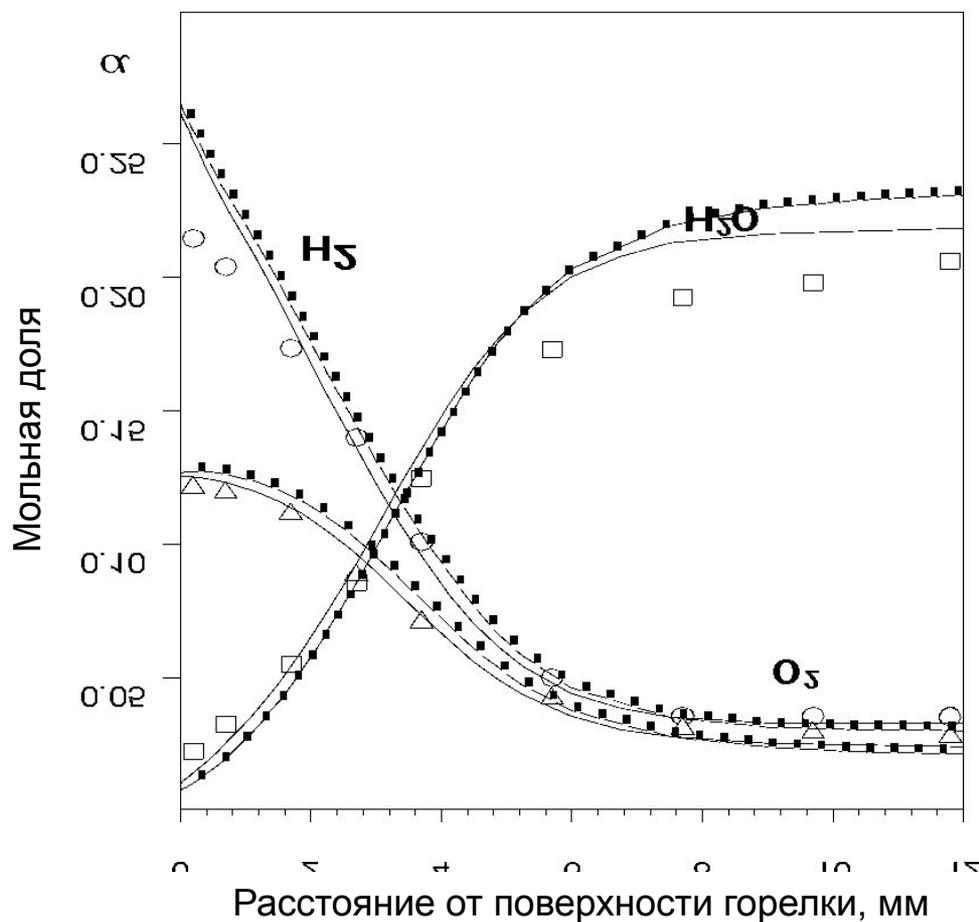
**СТРУКТУРА ЛАМИНАРНОГО  
ПЛАМЕНИ ПЕРЕМЕШАННОЙ  
СМЕСИ  $H_2/O_2/Ar$**

# Механизм реакций и константы скорости

| №<br>п/п | Реакции<br><br>1  | A,<br>$(\text{см}^3/\text{МОЛЬ})^{\text{m}-1}\text{с}^{-1}$ | n     | E,<br>кал/<br>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            |

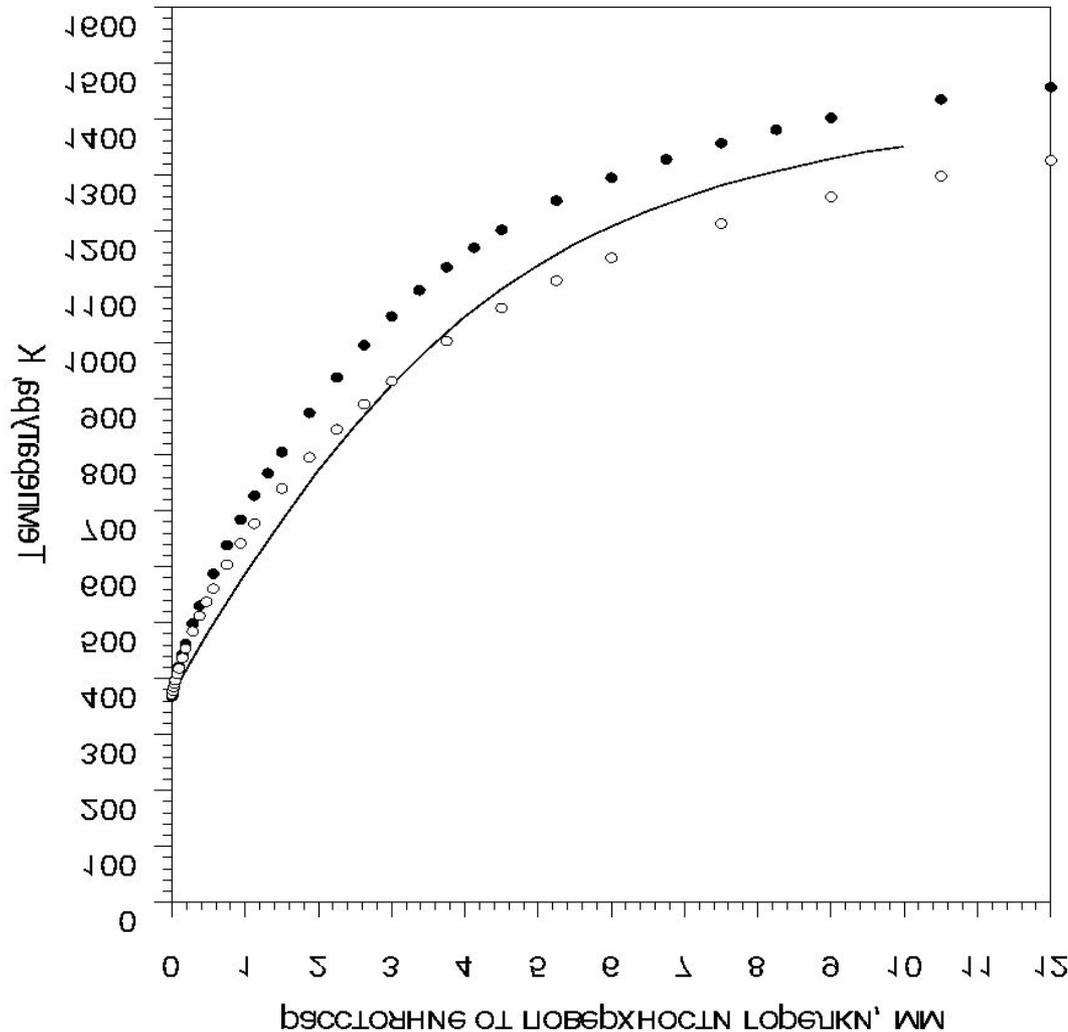
|    |   |           |      |         |
|----|---|-----------|------|---------|
| 15 | $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$                                    | 4.26E+13  | 0.0  | 1406.0  |
| 16 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar} = \text{OH} + \text{OH} + \text{Ar}$                | 1.80E+16  | 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 | $\text{H} + \text{OH} + \text{Ar} = \text{H}_2\text{O} +$<br>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 | $\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$<br>O | 1.44E+18  | 0.0  | 0.0     |

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



$P=40$  torr

# Профили температуры в стехиометрическом водородо- кислородном пламени: линия эксперимент



P=40 торр

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

