

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6 : 621.373

РЕДУЦИРОВАНИЕ ДЕТАЛЬНОГО КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАДЕРЖЕК ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ МЕТАНА И АЦЕТИЛЕНА С КИСЛОРОДОМ

© 2020 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, А. С. Бетев¹, С. П. Медведев¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tereza@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.05.2020;
после доработки 18.05.2020;
принята в печать 22.06.2020

Проведено численное моделирование задержек воспламенения τ для стехиометрических смесей C_2H_2/O_2 и CH_4/O_2 с использованием различных детальных кинетических механизмов (ДКМ), представленных в литературе. Сравнение расчетов τ с использованием различных механизмов ДКМ позволило выбрать для процедуры редуцирования оптимальный из них. Численное моделирование проводилось в диапазонах температуры $800 < T < 2100$ К и давления $0.02 < P < 1.1$ МПа. Редуцирование числа компонент ДКМ осуществлялось методом проб и ошибок по анализу отклика задержки воспламенения. Разработанный автоматический программный модуль позволил уменьшить число компонент для C_2H_2/O_2 более чем в два раза, а для CH_4/O_2 — в три раза. Сопоставление расчетов задержек воспламенения по редуцированным кинетическим механизмам показало хорошее согласие с представленными в литературе экспериментальными данными для смесей C_2H_2/O_2 и CH_4/O_2 , различающихся по степени разбавления аргоном.

Ключевые слова: численное моделирование, химическая кинетика, детальный кинетический механизм, редуцирование кинетических механизмов, задержка воспламенения.

DOI: 10.31857/S0207401X20120158

ВВЕДЕНИЕ

Изучение воспламенения, горения и детонации в газовых смесях обусловлено широким распространением этих процессов в различных технологических, промышленных, энергетических установках, а также в двигательных системах. Проведение масштабных экспериментов сопряжено с огромными материальными затратами, поэтому на многих этапах исследований активно применяется численное моделирование [1]. Данная расчетная процедура позволяет выявить определяющие особенности протекания различных физико-химических процессов и удачно прогнозировать экспериментальные исследования. В ряде случаев с помощью численного моделирования удается прогнозировать оптимальные условия проведения экспериментов [2]. Особенно это важно для изучения сложных пограничных процессов, когда наблюдаются переходы очагового воспламенения в распространение пламени, а затем уже — горения в детонацию [3–6].

Благодаря быстрому развитию возможностей вычислительной техники и совершенствованию математического аппарата для численного моде-

лирования с высокой точностью динамики газа появляется возможность более глубокого анализа и понимания процессов воспламенения, горения и детонации. Это приводит к значительному увеличению размеров детального кинетического механизма (ДКМ) по количеству компонент и реакций. В работах [7, 8] представлена динамика увеличения ДКМ за последние 30 лет. На основании ее анализа делается вывод о том, что наблюдается резкое увеличение не только числа реакций и компонент, составляющих различные ДКМ, но и количество самих ДКМ, разрабатываемых различными научными группами. В итоге ДКМ содержат сотни компонент и несколько тысяч элементарных реакций. Причин такого структурного увеличения наполняемости ДКМ и роста количества самих ДКМ — три. Первая связана с тем, что появляются новые данные об элементарных химических реакциях. Большинство этих количественных данных в настоящее время получаются с помощью квантовомеханических расчетов [9, 10]. Вторая причина обусловлена методикой конструирования ДКМ, когда блоки новых реакций добавляются к уже существующим ДКМ [11, 12],

тем самым расширяя последние. Третья относится к вопросам мониторинга процессов горения и пиролиза, когда развитие методик регистрации позволяет получать более точную кинетическую информацию о концентрациях все большего числа атомов, радикалов и молекул, включая электронно-возбужденные состояния некоторых из них [13–15]. Мониторинг в совокупности с численным моделированием горения дает возможность значительно улучшить энергоэффективность и экологическую безопасность сжигания различных углеводородных топлив.

Значительное расширение ДКМ по числу компонент и реакций приводит к проблеме их прямого использования в газодинамических расчетах с учетом химической кинетики, обременяя расчеты увеличением времени счета и накоплением вычислительных ошибок [16–18]. В этой связи приходится проводить оптимизацию ДКМ с целью уменьшения количества компонент и реакций, получая в итоге редуцированный кинетический механизм (РКМ) [7, 8, 18, 19] и/или глобальный кинетический механизм [20, 21]. Методики редуцирования ДКМ в основном сводятся к уменьшению числа реакций [16–18]. В то же время ранг матрицы Якоби определяется количеством компонент в ДКМ [1]. Если расчет скоростей реакций сводится к арифметическим действиям с матрицами, то интегрирование проводится по количеству компонент. В этой связи разумно понижать количество компонент, а вместе с ними и реакций, в которых они участвуют. В настоящее время математический аппарат редуцирования по числу реакций достаточно хорошо представлен различными методами, описанными в работах [16–18]. Однако методик редуцирования числа компонент в литературе представлено значительно меньше. В основном они сводятся к трем методам.

1. Первым из них является метод квазистационарных состояний [17]. Этим методом в работе [22] было проведено редуцирование ДКМ, состоящего из 28 компонент и 114 реакций, до РКМ, содержащего 25 реакций и 15 компонент для стехиометрической смеси C_2H_2/O_2 в диапазонах температуры $900 < T < 2000$ К и давления $0.01 < P < 5$ МПа. Данный метод требует от исследователя хорошего знания химической кинетики конкретного процесса горения или пиролиза. Он удачно применяется в тех случаях, когда число компонент в ДКМ незначительное.

2. Для ДКМ, в которых число компонент может измеряться сотнями, применяется метод проб и ошибок (trial-and-error method) по анализу отклика к заданному физическому параметру [1, 16, 18].

3. В последнее время наибольшее распространение получили различные варианты метода ана-

лиза графа прямых связей (DRG), основанного на определении влияния отдельных компонент на группу компонент, определяющих поведение параметров химических превращений [18, 19, 23, 24].

Во всех трех методах важным является выбор физикохимических параметров, по которым проводится редуцирование, и тех интервалов времени, в которых проводится анализ системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), определяющих химическую кинетику. Как следствие, редуцирование по методу DRG становится отдельной научно-исследовательской задачей, что делает этот процесс трудноосуществимым в автоматическом режиме [18, 24].

В настоящей работе апробирована методика автоматического редуцирования числа компонент и реакций ДКМ по задержке воспламенения τ для стехиометрических смесей ацетилена и метана с кислородом. Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью продемонстрировать универсальность предлагаемого подхода. Ацетилен обладает самыми высокими энергетическим потенциалом и детонационной способностью среди других углеводородов, в то время как метан является его антиподом [25–28].

МЕТОДИКА РЕДУЦИРОВАНИЯ ДКМ

Сложности расчетов с использованием ДКМ напрямую связаны с решением прямой кинетической задачи, описываемой системой ОДУ, которая в общем случае является нелинейной [18, 29, 30]. Данная система ОДУ определена законом действующих масс, согласно которому изменение во времени концентрации i -го компонента X_i равно

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_j^{N_R^+} R_j^+ - \sum_j^{N_R^-} R_j^-, \quad (1)$$

где R_j^+ и R_j^- — скорости образования и расхода компонента X_i в j -той реакции; N_R^i — количество реакций, в которых участвует X_i ; R_j^+ и R_j^- определяются как

$$R_j^+ = k_j \prod_{l=1}^v [X_l], \quad (2)$$

$$R_j^- = k_j \prod_{l=1}^{v-\xi} [X_{jl}] [X_i]^\xi; \quad (3)$$

здесь k_j есть константа скорости j -той реакции; v — порядок реакции; l — индекс, соответствующий реагенту в левой части j -той реакции; ξ — число расходуемых в j -той реакции компонентов X_i . Обычно порядок реакции $v \leq 3$, и, соответственно, $\xi \leq 2$. В случае гомогенного горения в замкнутом пространстве при адиабатических условиях

или в системах с фиксированной скоростью тепловых потерь система ОДУ (1) дополняется дифференциальным уравнением для скорости изменения температуры:

$$C_p \frac{dT}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} \Delta_r H_j^0 R_j - \frac{\chi S}{V} (T - T_0), \quad (4)$$

где C_p — теплоемкость системы при постоянном давлении, N_R — общее число реакций, R_j — скорость j -той реакции, χ — коэффициент теплопередачи из системы во внешнюю среду, S и V — площадь поверхности и объем системы, T — текущая температура системы, T_0 — температура окружающей среды, $\Delta_r H_j^0$ — стандартная молярная энтальпия j -той реакции. Таким образом, в правой части уравнения (1) имеет место функция Ψ , в общем случае зависящая во времени от T , P , $[X_i]$, k_j , $\Delta_r H_j^0$, C_p и ряда других параметров.

Система ОДУ (1) в совокупности с уравнением (4) принадлежит к классу так называемых “жестких” систем, которые характеризуются большим разбросом собственных значений матрицы Якоби [29], определяемой функцией Ψ . Последнее приводит к измельчению шага интегрирования и в итоге — к накоплению вычислительной ошибки и увеличению времени счета [1, 18].

Для уменьшения числа компонент в данной работе использовался метод проб и ошибок, а для уменьшения числа реакций — методика оценки вклада каждой реакции в изменение для каждого X_i правой части системы (1). Такой подход является вариантом анализа скоростей образования (rate-of-production analysis) [18]. На каждом шаге интегрирования, согласно (2) и (3), определялись вклады R_j^+ и R_j^- в скорость образования, $\sum_j^{N_R^+} R_j^+$, и расходования, $\sum_j^{N_R^-} R_j^-$, i -той компоненты по всем реакциям, участвующим в этих процессах. Далее по критериям [31]

$$\frac{R_j^+}{\sum_j^{N_R^+} R_j^+} \leq \varepsilon, \quad \frac{R_j^-}{\sum_j^{N_R^-} R_j^-} \leq \varepsilon \quad (5)$$

определялись те реакции, которые предстояло исключать из ДКМ. Здесь ε — параметр малости реакции, который принимался всегда равным 0.001. В случае медленных процессов, когда наблюдается квазистационарность по компонентам, критерии (5) объединяются с критерием

$$\frac{R_j}{\sum_j^{N_R} R_j} \leq \varepsilon, \quad (6)$$

где $R_j = R_j^+ - R_j^-$.

Процедура редуцирования состояла в следующем. Строилась сетка значений T_l и P_l с фиксированным количеством точек l , покрывающих весь диапазон значений температуры и давления. По значениям этой сетки проводился расчет $\tau(T_l, P_l)$ для ДКМ. Затем путем последовательного исключения каждого i -го компонента определялось значение $\tau_{-i}(T_l, P_l)$, которое сравнивалось с $\tau(T_l, P_l)$ по критерию

$$\text{abs} \left(\frac{\tau_{-i}(T_l, P_l) - \tau(T_l, P_l)}{\tau(T_l, P_l)} \right) < \delta, \quad (7)$$

где δ — допустимое относительное отклонение. Если значение $\tau_{-i}(T_l, P_l)$ удовлетворяло критерию (7) для всех l , то i -тый компонент удалялся из ДКМ вместе со всеми реакциями, в которых он участвовал. После прохождения всех точек сетки T_l и P_l проводилось редуцирование оставшихся реакций согласно критериям (5) и (6). Из рассмотрения по критерию (7) следует сразу исключить исходные реагенты и те активные атомы, радикалы и молекулы, взаимодействие которых определяет цепной разветвленный процесс самовоспламенения углеводородов. К ним относятся активные атомы O и H, радикалы OH, HO₂, HCO, молекулы H₂, CO, CO₂, CH₂O, H₂O₂, H₂O [1, 17, 25].

В соответствии с критериями (5)–(7) была написана программа на языке FORTRAN 77, соединенная с программным модулем CHEMKIN III [32]. Все вычисления в данной работе проводились в предположении $V = \text{const}$. Процедура редуцирования осуществлялась в диапазонах температуры $1000 < T < 2100$ К для смеси 21.43% C₂H₂ + 53.575% O₂ в аргоне ($\phi = 1$) и $1300 < T < 2000$ К для смеси 10% CH₄ + 20% O₂ в аргоне ($\phi = 1$). Для смеси C₂H₂/O₂ расчеты проводились для трех давлений: 0.02, 0.1 и 1.1 МПа. Для смеси CH₄/O₂ значение давления составило 0.65 МПа.

АНАЛИЗ РАСЧЕТОВ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДКМ

Прежде чем приступить к редуцированию, мы провели обзор ДКМ, представленных в литературе. Их сравнение осуществлялось на основе описания температурной зависимости задержки воспламенения τ . Выбор τ в качестве параметра обусловлен его высокими обобщенными характеристиками для анализа процесса самовоспламенения углеводородов [25]. Поскольку программный модуль CHEMKIN III требует использования термодинамических параметров для всех содержащихся в ДКМ компонент в формате NASA [33], то численное моделирование проводилось только с представленными в литературе ДКМ [11, 12, 34–39], содержащими соответствующие термодинамические файлы данных. Под задержкой самовоспламенения горючих смесей в расчетах принималось

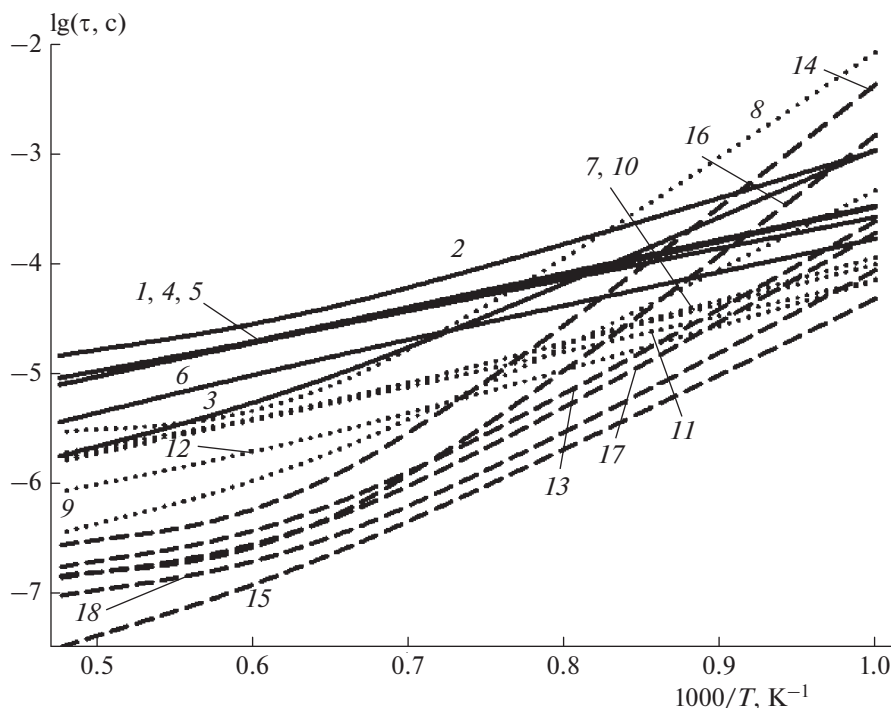


Рис. 1. Рассчитанные температурные зависимости задержки воспламенения для смеси 21.43% C_2H_2 + 53.575% O_2 в аргоне при $P = 0.02$ МПа (сплошные линии): 1 – [38], 2 – [37], 3 – [35], 4 – [36], 5 – [11], 6 – [39]; при $P = 0.1$ МПа (точечные линии): 7 – [38], 8 – [37], 9 – [35], 10 – [36], 11 – [11], 12 – [39]; при $P = 1.1$ МПа (штриховые линии): 13 – [38], 14 – [37], 15 – [35], 16 – [36], 17 – [11], 18 – [39].

значение τ , соответствующее максимальному росту давления [25].

На рис. 1 представлены значения τ , полученные с использованием ДКМ из работ [11, 35–39]. Из этого рисунка видно, что при $P = 0.02$ и 0.1 МПа ДКМ из [11, 36, 38] предсказывают близкие значения τ на всем диапазоне температур, и только при $P = 1.1$ МПа ДКМ из работы [36] предсказывает большее значение τ при $T < 1200$ К. В то же время значения τ , рассчитанные по ДКМ из [35], дают самые короткие, а по ДКМ из [37] – наиболее длинные задержки воспламенения при всех значениях P и T . Значение τ из [39] меньше величин τ из работ [11, 36, 38], но демонстрирует аналогичную с ними температурную зависимость при всех трех значениях P . Как показывает рис. 1, для $P = 0.02$ и 0.1 МПа зависимость $\tau(T)$ практически не изменяется для ДКМ из [11, 36, 38, 39], в то время как для ДКМ из [37] наблюдается меньшая зависимость $\tau(T)$ при температуре выше 1400 К. При $P = 1.1$ МПа уже для ДКМ из [11, 36, 38, 39] проявляется такое же уменьшение $\tau(T)$, что и для ДКМ из [37]. В то же время значения τ , рассчитанные по ДКМ из [35], при всех трех значениях P имеют одинаковую зависимость от температуры, слабо уменьшающуюся с ростом T . Такое поведение $\tau(T)$ приводит к тому, что если при $T = 2100$ К значения τ уменьшаются с ростом P , то

при $T = 1000$ К для всех упомянутых ДКМ, кроме ДКМ из [35], наблюдается либо слабая, либо обратная зависимость $\tau(P)$. Подобные изменения зависимостей $\tau(P)$ от температуры, рассчитанные по ДКМ из работ [11, 36–39], были получены в работе [22] для смесей ацетилена с кислородом в том же диапазоне температур при давлениях от 0.01 до 5 МПа. Следует отметить, что с понижением температуры и ростом давления растет и расхождение значений τ , рассчитанных по разным ДКМ (рис. 1).

В целом, рис. 1 показывает, что расчеты в рамках различных ДКМ дают различающиеся результаты: как по характеру, так и в абсолютных значениях температурной зависимости задержки воспламенения τ для смеси ацетилена с кислородом. При этом различия в абсолютных значениях τ могут превышать один порядок величины для разных ДКМ. Выбор ДКМ, предназначенного для редуцирования, был основан на следующих соображениях. Согласно рис. 1, ДКМ из [11, 36, 38, 39] показывают аналогичные зависимости $\tau(T)$ и $\tau(P)$ в промежутке между крайними значениями τ , рассчитанными по ДКМ из [35, 37]. Расчеты значений τ по ДКМ из [11, 38] предсказывают близкие результаты для всех трех давлений во всем температурном диапазоне. Из этих двух механизмов для

Таблица 1. Сопоставление рассчитанных значений τ для смеси 21.43% C_2H_2 + 53.575% O_2 в аргоне с использованием ДКМ из работ [12] и РКМ(25;124)

P , МПа	τ , с							
	$T = 1000$ К		$T = 1200$ К		$T = 1500$ К		$T = 2100$ К	
	ДКМ	РКМ	ДКМ	РКМ	ДКМ	РКМ	ДКМ	РКМ
0.02	3.28E-4	3.25E-4	9.08E-5	9.07E-5	3.06E-5	3.06E-5	9.22E-6	9.53E-6
0.1	1.14E-4	1.11E-4	2.25E-5	2.24E-5	6.32E-6	6.33E-6	1.88E-6	1.91E-6
1.1	2.43E-4	2.19E-4	7.58E-6	7.29E-6	7.91E-7	7.88E-7	1.75E-7	1.78E-7

редуцирования был выбран ДКМ из [38], содержащий 57 компонент и 405 реакций.

РЕДУЦИРОВАНИЕ ДКМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Редуцирование ДКМ из [38] для смеси $C_2H_2-O_2-Ar$ с использованием сетки из девяти точек при давлениях 0.02, 0.1 и 1.1 МПа и температурах 1000, 1500 и 2100 К осуществлялось при значении $\delta = 20\%$ и свелось к РКМ(25;124), состоящему из 25 компонент и 124 реакций. Сопоставление результатов расчетов задержек воспламенения ДКМ из [38] и РКМ(25;124) представлено в табл. 1, где значения τ демонстрируют хорошее совпадение расчетов по ДКМ [38] и РКМ(25;124) на всей сетке значений T и P .

Расчеты τ , полученные с помощью РКМ(25;124), сопоставлялись с экспериментальными данными, представленными в работах [40–43] (рис. 2 и 3). Рисунок 2 демонстрирует хорошее соответствие описания температурной зависимости задержки воспламенения τ , рассчитанной по РКМ(25;124), экспериментальным данным из работ [40, 41]. Здесь же представлены и результаты расчетов τ , проведенные с помощью ДКМ из работ [11, 12, 34, 39]. Хотя на рис. 2 представлены задержки воспламенения для сильно разбавленной аргонной смеси C_2H_2/O_2 , тем не менее видно, что расчет по ДКМ из [11] близок к расчетам по РКМ(25;124), как и в случае условий для рис. 1. Близки к ним и расчеты по ДКМ из работ [12, 39]. Расчет по ДКМ из [34] показал большее значение τ во всем температурном диапазоне.

На рис. 3 представлено сравнение рассчитанных по РКМ(25;124) и ДКМ из работ [11, 12, 39] и экспериментально наблюдаемых температурных зависимостей задержки воспламенения стехиометрических смесей $C_2H_2/O_2/Ar$ по данным из работ [42, 43]. Поскольку при близких составах смесей и величинах давления значения τ , полученные в работах [42] и [43], хорошо согласуются между собой, расчеты проводились для условий, приведенных в [42]. Как и в случае рис. 2, видно, что РКМ(25;124) достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты во всем темпера-

турном диапазоне. Детальные КМ из работ [11, 39] также показали хорошее описание температурной зависимости τ при $T > 970$ К. В то же время с понижением температуры эти ДКМ дали несколько большее значение τ , чем в [42]. Детальный КМ из [12] дает хорошее описание этой зависимости только при $T > 1100$ К. С понижением температуры значение τ по ДКМ из [12] увеличивается и становится в три раза больше, чем в [42].

Апробация методики редуцирования ДКМ из работы [38] применительно к смеси 10% CH_4 + 20% O_2 , разбавленной аргонном, была осуществлена с $\delta = 30\%$ при $P = 0.65$ МПа в температурном диапазоне 1300 < T < 2000 К. Использовались три значения температуры: 1300, 1600 и 2000 К. В результате был получен РКМ(16; 60), состоящий из 16 компонент и 60 реакций. Таблица 2 демонстрирует хорошее соответствие расчетов по РКМ(16; 60) и ДКМ из [38]. Видно, что для смеси $CH_4/O_2/Ar$ наибольшее расхождение расчетов по РКМ и исходному ДКМ из [38] наблюдается при

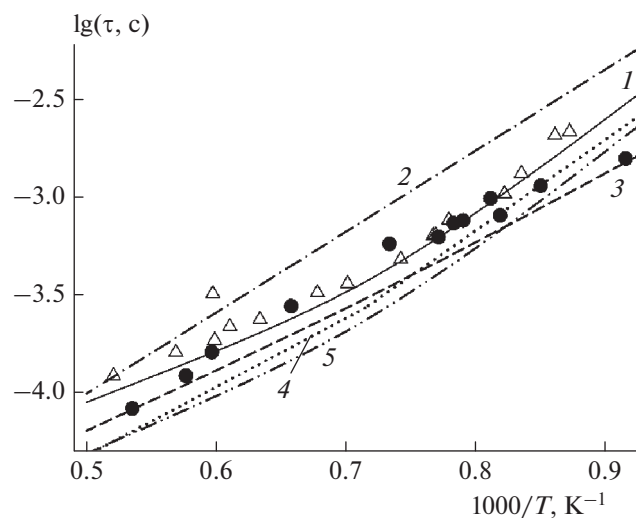


Рис. 2. Температурная зависимость задержки воспламенения смеси 0.5% C_2H_2 + 1.25% O_2 в аргоне при $P \sim 0.1$ МПа: Δ — экспериментальные данные из [40], $\bullet$ — [41]. Линии 1–5 — расчеты по РКМ(25;124) и из работ [34], [11], [39], [12] соответственно.

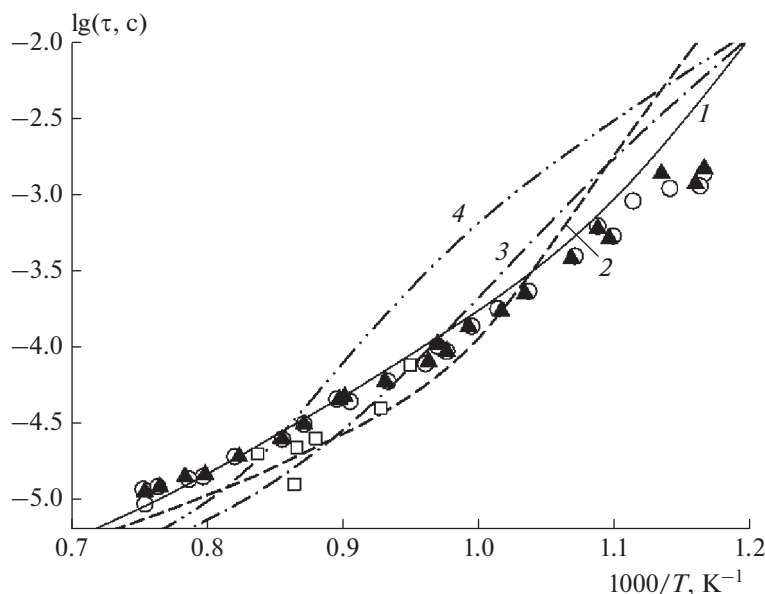


Рис. 3. Температурная зависимость задержки воспламенения стехиометрических смесей $C_2H_2/O_2/Ar$: ▲, ○ — экспериментальные данные из [42] для смеси 8.6% C_2H_2 + 21.4% O_2 в аргоне при $P \sim 0.4$ МПа, □ — экспериментальные данные из [43] для смеси 7.8% C_2H_2 + 19.4% O_2 в аргоне при $P \sim 0.65$ МПа. Линии 1–4 — расчеты для условий, приведенных в [42], по РКМ(25;124) и из работ [11], [39], [12] соответственно.

$T = 2000$ К. Сравнение расчетов по РКМ(16;60) и ДКМ из работ [11, 12, 34, 39] представлено на рис. 4 при описании экспериментально наблюдаемых значений τ из [31]. Расчеты проводились для $\phi = 1$, поскольку в [31] было показано, что изменение ϕ от 0.33 до 3 в указанном диапазоне температуры слабо влияет на задержку воспламенения, изменяя ее приблизительно в 2 раза (рис. 4). Такая слабая зависимость $\tau(T)$ от ϕ позволяет применительно к углеводородовоздушным смесям проводить редуцирование ДКМ при $\phi = 1$. Из рис. 4 видно, что расчеты задержек воспламенения τ по РКМ(16; 60) и ДКМ из работ [11, 12, 34, 39] достаточно хорошо согласуются с данными из [31].

Варьируя величину δ , можно изменять степень редуцирования. Так, при изменении значения δ с 20% на 10% для смеси C_2H_2/O_2 ДКМ из работы [38] свелся к РКМ, состоящему из 37 компонент и 235 реакций. Прямой зависимости между количеством компонент и величиной δ не существует, поскольку каждый компонент вносит с блоком

своих реакций вклад в формирование значения $\tau(P, T)$ не только по абсолютной величине $\Delta\tau$, но и по знаку $+/-$. Аналогичным влиянием обладают и группы взаимосвязанных компонентов, что демонстрируют различные методы DRG [18]. Однако общая тенденция уменьшения числа компонент с увеличением δ наблюдается.

В представленной работе редуцирование ДКМ осуществлялось по параметру τ , что было обусловлено моделированием процесса самовоспламенения ацетилена и метана в смесях с кислородом. В других задачах в качестве параметров редуцирования могут выступать иные характеристики процессов физико-химических превращений. Такими параметрами (η) могут служить нормальная скорость распространения пламени, профили концентраций исходных реагентов, продуктов горения и пиролиза, суммарное тепловыделение [25]. В случае моделирования излучения и ионизации в реагирующих смесях целесообразно принимать в качестве η как сами электронно-возбужденные состояния частиц и зондовые токи, так и концентрации атомов, радикалов и молекул, определяющие эти процессы [13–15, 40, 44]. Предложенный метод редуцирования ДКМ можно применять и в условиях, когда нарушается термодинамическое равновесие, например для сверхзвуковых течений, где требуется учет влияния неравновесной колебательной и химической кинетики и необходимо оценивать ее влияние на параметры потока [45]. Для этого нужно дополнить систему ОДУ (1) соответствующими уравнениями

Таблица 2. Сопоставление рассчитанных значений τ для смеси 10% CH_4 + 20% O_2 в аргоне при $P = 0.65$ МПа с использованием ДКМ из работы [12] и РКМ(16;60)

τ, c					
$T = 1300$ К		$T = 1600$ К		$T = 2000$ К	
ДКМ	РКМ	ДКМ	РКМ	ДКМ	РКМ
2.28E–3	2.40E–3	1.42E–4	1.57E–4	9.60E–6	1.20E–5

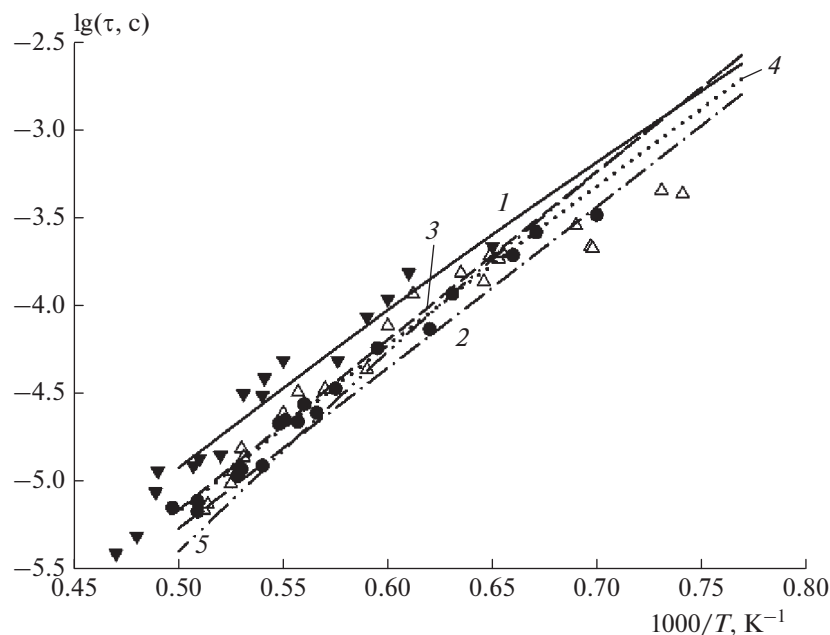


Рис. 4. Температурная зависимость задержки воспламенения смесей метана в аргоне при $P \sim 0.65$ МПа по данным работы [31]: $\triangle$ – 10% CH_4 + 20% O_2 ($\phi = 1$), $\bullet$ – 24% CH_4 + 16% O_2 ($\phi = 3$), $\blacktriangledown$ – 3.4% CH_4 + 20.4% O_2 ($\phi = 0.33$). Линии 1–5 – расчеты для $\phi = 1$ по РКМ(16;60) и из работ [34], [11], [39], [12] соответственно.

поуровневой кинетики [45–47]. Аналогичным образом можно расширить область применения предложенного метода редуцирования ДКМ для гетерогенных физико-химических процессов с учетом каталитических реакций [19, 30, 48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное численное моделирование стехиометрической смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ в широких диапазонах температуры и давления позволило выбрать из представленных в литературе оптимальный ДКМ для дальнейшего его редуцирования. Определив τ в качестве основного характеристического параметра процесса самовоспламенения углеводородных топлив, с помощью метода проб и ошибок удалось эффективно средуцировать исходный ДКМ применительно к смесям $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ и CH_4/O_2 . Разработанный программный модуль позволил в автоматическом режиме по параметру $\delta(\tau)$ получить РКМ для каждой из исследуемых смесей углеводородов. Апробация полученных РКМ по представленным в литературе экспериментальным данным показала их хорошую валидацию по описанию задержек воспламенения. Развитие методики редуцирования числа компонент ДКМ требует разработки сложного математического аппарата для поиска минимумов функционала по уравнениям (1) и (4) в автоматическом режиме. Успех решения проблемы редуцирования ДКМ во многом будет определяться выбором параметра η и балансом точности описания процесса с

определением значения δ . Представленная работа показала, что и без исследования функции Ψ можно эффективно проводить редуцирование ДКМ.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013–2020 гг. по теме ФИЦ ХФ РАН № 49.23 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А18-118031590088-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frenklach M.* Combustion Chemistry / Ed. Gardiner W.C., Jr. New York: Springer, 1984.
2. *Фролов С.М., Дубровский А.В., Иванов В.С.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 2. С. 56.
3. *Liberman M. A., Kiverin A. D., Ivanov M. F.* // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. P. 056312.
4. *Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Клумов Б.А., Фортков В.Е.* // УФН. 2014. Т. 184. № 3. С. 247.
5. *Медведев С.П., Поленов А.Н., Хомик С.В., Гельфанд Б.Е.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 1. С. 58.
6. *Betelin V.B., Kushnirenko A.G., Smirnov N.N. et al.* // Acta Astronautica. 2018. V. 144. P. 363.
7. *Lu T., Law C.K.* // Prog. Energy Comb. Sci. 2009. V. 35. P. 192.
8. *Wu Yu.* Dissertation ... Ph. D. Storrs: Connecticut University, 2019.
9. *Szabo A., Ostlund N.S.* Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. NY: Dover publications, 1996.
10. *Jensen F.* Introduction to computational chemistry. 3rd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. 2017.

11. Zhou C.-W., Li Y., Burke U. et al. // Combust. and Flame. 2018. V. 197. P. 423.
12. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R. et al. // Progress Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. P. 468.
13. Kathrotia T. Dissertation ... Dr.-Ing. Heidelberg, Germany: Ruprecht-Karls University, 2011.
14. Kopp M.M., Brower M., Mathieu O. et al. // Appl. Phys. B. 2012. V. 107. P. 529.
15. Bozkurt M. Dissertation ... Dr.-Ing. Duisburg, Germany: Duisburg–Essen University, 2013.
16. Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems / Eds. Peters N., Rogg B. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
17. Lissianski V.V., Zamansky V.M., Gardiner W.C., Jr. Gas-phase combustion chemistry. Ed. Gardiner W.C., Jr. New York: Springer, 2000. P. 1.
18. Turanyi T., Tomlin A.S. Analysis of kinetic reaction mechanisms. Heidelberg: Springer, 2014.
19. Ломоносов В.И., Синева М.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. № 6. С. 873.
20. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 71.
21. Andersen J., Rasmussen Ch.L., Giselsson T., Glarborg P. // Energy and Fuels. 2009. V. 23. № 3. P. 1379.
22. Varatharajan B., Williams F.A. // Combust. and Flame. 2001. V. 125. P. 624.
23. Jaravel Th., Wu H., Ihme M. // Ibid. 2019. V. 200. P. 192.
24. Chang Ya., Jia M., Niu B., Dong X., Wang P. // Ibid. 2020. V. 212. P. 355.
25. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. “Кинетика и катализ”. М.: ВИНТИ, 1989. С. 160.
26. Leschevich V.V., Martynenko V.V., Penyazkov O.G., Sevrouk K.L., Shabunya S.I. // Shock Waves. 2016. V. 26. P. 657.
27. Тереза А.М., Андержанов Э.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 1.
28. Krivosheyev P., Penyazkov O., Sakalou A. // Combust. and Flame. 2020. V. 216. P. 146.
29. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.
30. Коледина К.Ф. Дис. ... д-ра физ.-мат наук. Уфа: УФИЦ РАН, 2020.
31. Тереза А.М., Северин Е.С., Слуцкий В.Г. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 30.
32. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. CHEMKIN III: Tech. Rep. № SAND96-8216. Livermore CA: Sandia National Laboratories, 1996.
33. Burcat A. Report № TAE-867. Tel-Aviv: Technion-Israel Institute of Technology. 2001; <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>
34. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M. et al. GRI-Mech 3.0. 1999; www.me.berkeley.edu/gri_mech/
35. Battin-Leclerc F., Warth V., Bounaceur R. et al. // Proc. Combust. Inst. 2014. V. 35. P. 349; https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-0772058/file/Supplemental_data_2.txt
36. Fernandez-Galisteo D., Sanchez A.L., Linan A., Williams F.A. // Combust. Theory and Modelling. 2009. V. 3. № 4. P. 74; <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
37. Tao Y., Smith G.P., Wang H. // Combust. and Flame. 2018. V. 195. P. 18; <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>
38. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronautica. 2019. V. 163. P. 18; http://old.chph.ras.ru/lab_0114.html
39. Slavinskaya N., Mirzayeva A., Whitside R. et al. // Combust. and Flame. 2019. V. 210. P. 25.
40. Rickard M.J.A., Hall J.M., Petersen E.L. // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1915.
41. Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. // Proc. Sympos. Intern. Shock Waves. V. 31. Nagoya, Japan: Springer, 2019. P. 159; https://doi.org/10.1007/978-3-319-91020-8_17
42. Baranyshyn Y.A., Krivosheyev P.N., Penyazkov O.G., Sevrouk K.L. // Shock Waves. 2020. V. 30. P. 305; <https://doi.org/10.1007/s00193-020-00937-0>
43. Тереза А.М., Слуцкий В.Г., Северин Е.С. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 2. С. 45.
44. Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Smirnov V.N. et al. // Combust. Sci. and Technol. 2018. V. 190. № 1. P. 57.
45. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu. et al. // Chem. Phys. 2002. V. 276. № 2. P. 139.
46. Скребков О.В., Каркач С.П., Иванова А.Н., Костенко С.С. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 4. С. 483.
47. Kunova O.V., Nagnibeda E.A. // Chem. Phys. 2014. V. 441. P. 66.
48. Koledina K.F., Koledin S.N., Karpenko A.P. et al. // J. Math. Chem. 2019. V. 57. № 2. P. 484.