

СОКРАЩЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ “ЗАЦЕПЛЕНИЯ”

Никандрова¹ М.В., Крюков² В.Г., Исхакова² Р.Л.,
Казанский Государственный Технический Университет – КГТУ

¹ - кафедра Автомобильных Двигателей и Сервиса, *nikandrova_m@inbox.ru*

² - кафедра Автомобильных Двигателей и Сервиса, *vkrujkov@kai.ru*

Аннотация

В настоящей работе для сокращения сложного механизма химических реакций предлагается метод “зацепления”, являющийся вариантом метода анализа скоростей реакций. Метод “зацепления” был внедрен в инвариантную программу расчета реактора идеального смешения (RIS) и для его апробации была выбрана реагирующая смесь типа “H₂S + воздух”, полный механизм горения которой, содержит 25 веществ и 118 реакций. Расчеты проводились при различных показателях сокращения механизма и был получен ряд сокращенных механизмов, отвечающих различным поставленным задачам. Было показано, что для прогнозирования энергетических характеристик горения можно существенно сократить число учитываемых реакций (более чем в 4 раза) и веществ (более чем в 2 раза). Разработанный метод “зацепления” и программное обеспечение практически не требуют дополнительных расчетов и автоматически формируют сокращенный S-механизм параллельно с обычным расчетом процессов горения в реакторе.

REDUCTION OF THE REACTION MECHANISM USING METHOD OF “ENGAGING”

In this paper we present the new method for reduction of complicated chemical reaction mechanisms - method of “engaging”. This method is a variant of methods of reaction rate analysis. The method of “engaging” was introduced into the invariant code for well stirred reactor (RIS). The “H₂S + air” mixture was chosen for testing of this method. The full kinetic mechanism for this mixture contains 25 species and 118 reactions. The calculations were carried out at various index of reduction and were obtained a several reduced mechanisms. Was shown, that is possible to reduce number reactions (more in 4 times) and species (more than in 2 times) for prediction the power characteristics of burning. The developed method of “engaging” does not require additional calculations and automatically create the reduced S-mechanism in parallel with usual calculations of burning in reactor.

Обозначения

V_i – символ i -го вещества;

C – концентрация реагирующей среды;

H_i – мольная энтальпия i -го вещества;

h – массовая энтальпия;

k_j – константа скорости химической реакции;

m_j – индекс участия в j -ой реакции каталитической частицы M ;

m_c – число учитываемых обратимых реакций;

n_c – число веществ в реагирующей среде;

P – давление;

R_0 – универсальная газовая постоянная;

r_i^+ , r_i – мольные доли i -го вещества на входе и внутри реактора;

T – температура;

T_f – температура в реакторе на стационарном режиме;

$\alpha_{ок}$ – коэффициент избытка окислителя;

μ_i – молекулярная масса i -го вещества;

μ^+ – средняя молекулярная масса на входе в реактор;

μ_Σ – средняя молекулярная масса в реакторе;

τ_p – время пребывания;

ζ – показатель сокращения механизма;

v'_{is} , v''_{is} – стехиометрические коэффициенты в наборе обратимых реакций;

s – порядковый номер обратимой реакции.

Введение

В настоящее время с развитием экспериментальной техники и созданием инвариантных программ [1, 2, 3] появилась возможность моделирования сложных реагирующих сред, которые включают до 500 и более реакций [4, 5]. Однако такие сложные реакционные механизмы практически не могут быть использованы для моделирования 2х и 3х -мерных реагирующих течений [6, 7], ввиду необходимости выполнения огромного объема вычислений. По этой причине появляются новые проблемы, в частности, задача сокращения механизма реакций. Основная идея сокращения сложного механизма опирается на вполне оправданное предположение, что многие реакции и вещества можно “удалить” из полного механизма, без ущерба для результатов вычислений в интересующей исследователя области изменения параметров реагирующей смеси. Тогда, после выполнения процедуры сокращения значительно возрастают возможности моделирования многомерных реагирующих течений. К настоящему времени появилось немало публикаций [8, 9, 10, 11, 12, 13 и др.] по сокращению механизмов и был предложен ряд методов решения этой проблемы, в частности:

- метод анализа скоростей реакций [8, 9];
- метод CSP – “computational singular perturbation” [10, 11];
- “Intrinsic low-dimensional manifold” метод [12, 13] и др.

Различные версии этих методов обычно включают два этапа:

- а) формирование “скелетного механизма” (S – механизм);
- б) получение сокращенного механизма (R – механизм).

Первый этап является весьма трудоемким, так как:

- требует предварительного проведения расчетов по полному механизму (С – механизм) во всей интересующей пользователя области изменения параметров реагирующей смеси ($\alpha_{ок}, T, P$), т. е. формирования некоторой базы данных;
- не имеет “четкого” алгоритма и основывается в значительной мере на интуиции исследователя.

В частности в методе анализа скоростей [8, 9] S – механизм формируется исходя из собственного опыта или интуитивной оценки скоростей реакций по предэкспоненциальным множителям и энергиям активации констант, а также, используя рекомендации по отдельным реакциям из работ других авторов. В методах CSP и ILDM на первом этапе реализуется, как правило, “четкий” алгоритм, в котором (после формирования базы данных) из С – механизма автоматически исключаются реакции с малыми относительными скоростями. Однако, полученный по этой процедуре S – механизм остается весьма объемным, так как не удаляются вещества и трудности дальнейшего сокращения передаются на второй этап.

Инструментарий второго этапа базируется на положениях о “стационарных концентрациях” и “быстрых реакциях”, которые уже десятки лет используются как отечественными [14,15], так и зарубежными [8, 10] исследователями. Хотя техника их применения хорошо известна, требуются определенные навыки при реализации этих положений, чтобы избежать значительных погрешностей в результирующем R – механизме.

Следует отметить, что существующие методы сокращения не ориентированы на “условные” задачи, когда обязательно необходимо включить в сокращенный механизм определенное вещество независимо от его концентрации. Такие “условные” задачи часто возникают при необходимости прогнозирования вредных выбросов.

Таким образом, существующие методы нуждаются в дальнейшем усовершенствовании и в настоящей работе предлагается (как вариант метода анализа скоростей реакций) метод “зацепления”, ориентированный на автоматическое формирование S – механизма. В п.1 настоящей работы излагаются желаемые характеристики этого метода и “сопряженная” с ним схема горения. В п.2 дается описание метода “зацепления”, а в п.3 приводится пример формирования S – механизма для реагирующей системы “H₂S + воздух”.

1. Формирование задачи и применяемая схема горения

При разработке метода “зацепления” мы будем исходить из известных условий, при которых обычно реализуется первый этап сокращения механизма:

- предварительно сформирован полный механизм химических реакций (С – механизм) для исследуемой реагирующей смеси;
- задана (неявно) желаемая степень приближения сокращенного S – механизма к

полному механизму [10].

К этим традиционным условиям добавим следующие:

- метод “зацепления” должен формировать S – механизм автоматически, т.е. не используя опыт исследователя;

- необходимо предусмотреть возможность включения в S – механизм некоторых веществ, интересующих пользователя (даже если согласно алгоритму, их следовало бы удалить).

Сокращение S-механизма можно проводить в рамках различных схем горения: P , $T = \text{const}$, адиабатический реактор, реактор идеального смешения, фронт пламени, но необходимо отметить, что результат (т.е. S – механизм) практически не зависит от типа применяемой схемы [16]. В настоящей работе (как и в большинстве подобных исследований) S – механизм создается для условий реактора идеального смешения, поскольку сокращение механизма необходимо, главным образом, для 2^x и 3^x – мерных течений. Обычно такие течения представляются набором взаимосвязанных ячеек и каждая из них рассматривается как реактор идеального смешения (РИС). Уравнения химической кинетики для этого реактора будем применять в экспоненциальной форме [17].:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \left(\sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \quad i, p, q = 1, \dots, n_c; \quad j = 1, \dots, 2m_c \quad (1)$$

где:

$$\Omega_j = k_j \left(\frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left(- \sum_p n_{pj} \gamma_p \right); \quad \bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1; \quad \gamma_i = -\ln r_i; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} v_{ij} &= v_{is}'' - v_{is}' ; & n_{ij} &= v_{is}' ; & j &= s ; & s &= 1 \dots m_c ; \\ v_{ij} &= v_{is}' - v_{is}'' ; & n_{ij} &= v_{is}'' ; & j &= s + m_c ; & s &= 1 \dots m_c ; \end{aligned} \quad (3)$$

v_{is}' , v_{is}'' - стехиометрические коэффициенты в обратимых реакциях:



где B_i – символ i -го вещества; m_j – признак участия в j -ой реакции каталитической частицы M ($m_j = 1$ если частица M участвует в j -ой реакции; $m_j = 0$ – в противном случае); k_j – константа скорости j -ой реакции; r_i , r_i^+ – мольные доли i -го вещества в реакторе и во входном потоке; n_c , m_c – число веществ и реакций в реагирующей среде; τ_p – время пребывания; $\mu_\Sigma = \sum_i r_i \mu_i$ – средняя молекулярная масса реагирующей среды; μ_i – молекулярная масса i -го вещества; R_0 – универсальная газовая постоянная; μ^+ – средняя молекулярная масса реагентов.

Уравнение энергии запишем в алгебраической форме:

$$h = \sum_i H_i r_i / \sum_i \mu_i r_i \quad (5)$$

где: h – массовая энтальпия реагирующей смеси в реакторе ($h = \text{const}$); H_i – мольная энтальпия i -го вещества, являющаяся функцией температуры.

Обычно в алгоритмах сокращения механизма используется понятие скорости W_{ij} , которая характеризует изменение концентрации i -го вещества в j -ой реакции. В настоящей работе вместо этой скорости используется пропорциональная ей величина $v_{ij}\Omega_j$, связанная с W_{ij} по формуле:

$$W_{ij} = v_{ij}\Omega_j C, \quad (6)$$

где C – общая концентрация реагирующей среды.

В правых частях уравнений (1) только сумма $\sum v_{ij}\Omega_j$ зависит от скоростей химических реакций и каждая s -ая обратимая реакция отражается в этой сумме двумя слагаемыми: $v_{ij}\Omega_j$ ($j = s$, для прямого направления), $v_{ij}\Omega_j$ ($j = s + m_s$, для обратного направления). Если вклад этих слагаемых значителен, то s -ая реакция должна быть включена в S – механизм. Этот вклад можно определить различными способами, например по отношению к максимальному абсолютному значению слагаемого $|v_{ij}\Omega_j|$ в сумме $\sum v_{ij}\Omega_j$. Тогда можно ввести понятие “показатель сокращения механизма” – ζ , который определяет степень сокращения C – механизма реакций. Значение показателя ζ выбирается пользователем в интервале $\zeta = 0 \dots 1$. S – механизм будет эквивалентен C – механизму при $\zeta = 0$, а при $\zeta = 1$ будет содержать только реакции с максимальными скоростями для каждого учитываемого вещества. Предлагается, что S – механизм должен формироваться параллельно, т.е. в ходе расчета какого-либо режима горения, используя полученные при этом значения слагаемых суммы $\sum v_{ij}\Omega_j$.

2. Алгоритм формирования S – механизма

Допустим, что мы имеем некоторый полный механизм, включающий большой набор веществ и реакций, по которому выполняется расчет горения в реакторе при заданных пользователем начальных условиях. В некоторых промежуточных точках интегрирования будет “включаться” метод “зацепления”, который формирует для каждой точки “локальный” LS – механизм (включающий выбранную из C – механизма совокупность веществ и реакций). Схема формирования LS – механизма приведена на Рис.1 и включает следующие блоки:

В1. Исходные данные. Эти данные для всех LS – механизмов являются одинаковыми (задаются пользователем) и включают: значение показателя сокращения механизма ζ ; символы реагентов, поступающих в РИС (обязательно), символы основных компонентов

продуктов сгорания (не обязательно, т.к. обычно их концентрации являются значительными и эти вещества будут включены в LS – механизм автоматически по мере его формирования); символы веществ, интересующие пользователя, т.е. веществ, которые исследователь считает необходимым обязательно включить в сокращенный механизм. Таким образом, вначале LS – механизм включает только: набор реагентов и, может быть, несколько веществ. Никакая реакция еще в LS – механизм не включена.

В2. Анализ i -го вещества. Для каждого i -го вещества, включенного в LS – механизм “отбираются” все реакции, в которых данное вещество участвует.

В3. Определение максимумов. Среди отобранных в В2 реакций определяются максимумы:

$$\Omega_{im} = \max[abc(v_{ij}\Omega_j)] \quad j = 1 \dots 2m_c, \quad \text{если } v_{ij} \neq 0 \quad (7)$$

$$\Omega_{id} = \max[abc(v_{is}(\Omega_s - \Omega_{s+m_c}))], \quad s = 1 \dots m_c, \quad \text{если } v_{is} \neq 0 \quad (8)$$

где: Ω_{im} – максимальное по модулю значение среди слагаемых $v_{ij}\Omega_j$ как для прямых так и для обратных направлений реакций с участием i -го вещества; Ω_{id} – максимальное по модулю значение разности между прямым и обратным направлением этих реакций.

В4. Отбор реакций. Среди реакций с участием i -го вещества отбираются те, которые удовлетворяют хотя бы одному из неравенств:

$$abc(v_{ij}\Omega_j) \geq \zeta\Omega_{im} \quad j = 1 \dots 2m_c \quad (9)$$

$$abc[v_{is}(\Omega_s - \Omega_{s+m_c})] \geq \zeta\Omega_{id} \quad s = 1 \dots m_c \quad (10)$$

В5. Включение реакций. Каждая реакция “отобранная” в блоке В4 включается в LS – механизм, если не была включена ранее.

В6. Включение веществ. Каждое вещество из каждой отобранной в блоке В4 реакции также включается в LS – механизм, если не было включено ранее. Допустим, к примеру, что при анализе вещества H_2S (реагент) в блоке В4 была отобрана реакция:



Тогда в LS – механизм будут включены: реакция (11) и вещества O_2 , H_2S , SO , т.е. вещество H_2S инициирует включение (“зацепляет”) в этот механизм реакции и вещества. По этой причине предложенный метод был назван методом “зацепления”.

В7. Проверка по реакциям. Проверяется наличие реакций, отобранных в блоке В4, но

еще не прошедших анализ по блоку В5. Если таких реакций нет, то управление передается в блок В8.

В8. Проверка по веществам. Проверяется наличие веществ, включенных в LS – механизм, но еще не прошедших анализ в блоке В2. Если имеются такие вещества (заданные в исходных данных или включенные в LS – механизм в блоке В6), то управление передается в блок В2 с последующим переходом к блокам В3...В7. Если же все включенные в LS – механизм вещества уже прошли анализ в этих блоках, то LS – механизм считается сформированным. Те реакции и вещества С – механизма, которые не были “зацеплены”, считаются несущественными для рассматриваемого режима горения и отбрасываются.

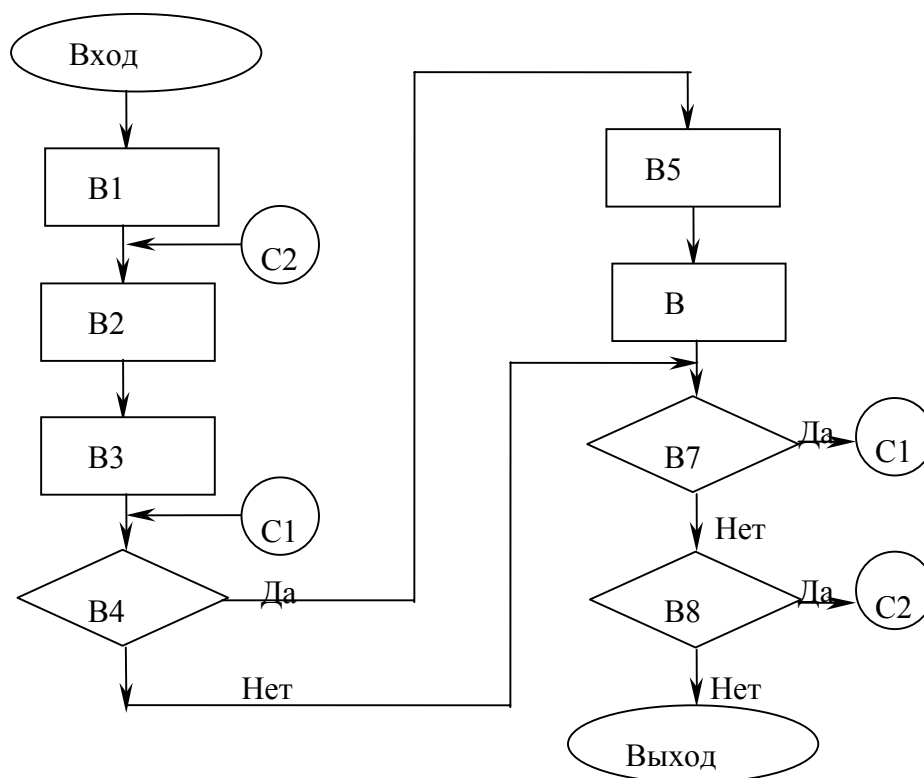
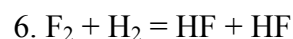
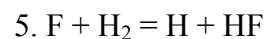
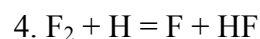
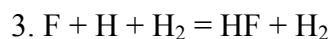
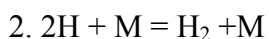
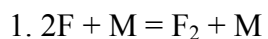


Рис.1. Схема формирования LS – механизма

В методе “зацепления” используется мало арифметических операций, но выполняется значительное число операций поиска и выбора. С целью сокращения числа этих операций, предварительно для С – механизма создаются координирующие матрицы N_R , N_V , N_S . Структуры этих матриц легко понять на следующем примере. Пусть мы имеем набор реакций:



с веществами (в скобках указаны номера веществ): H = (1); F = (2); H₂ = (3); F₂ = (4); HF = (5)
Тогда координирующие матрицы N_R и N_V для этого механизма представляются таблицами 1 и 2.

Таблица 1. Структура матрицы N_R

H	F	H ₂	F ₂	HF
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
2	1	2	1	3
3	3	3	4	4
4	4	5	6	5
5	5	6	0	6

Таблица 2. Структура матрицы N_V

H	F	H ₂	F ₂	HF
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
-2	-2	1	1	1
-1	-1	0	-1	-1
-1	1	-1	-1	1
1	-1	-1	0	2

Например, второй столбец матрицы N_R показывает, что вещество F участвует в реакциях 1, 3, 4 и 5, со стехиометрическими коэффициентами (см. второй столбец матрицы N_V) $v'_{ij} = -2; -1; +1; -1$.

В таблице 3 представлена матрица N_S , в столбцах которой, указаны номера веществ, участвующих в реакциях. Например, в прямом направлении реакции “F₂ + H ↔ F + HF” ($s = 4, j = 4$) участвуют вещества: (1) = H и (4) = F₂, а в обратном направлении этой реакции ($s = 4, j = 10$) – вещества: (2) = F и (5) = HF. При использовании этих матриц значительно упрощается поиск и выбор веществ и реакций.

Таблица 3. Структура матрицы N_S

		Прямое направление						Обратное направление					
s	j	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	2	1	1	1	1	2	3	4	3	3	2	1	5
				2	4	3	4			5	5	5	
				3									

Как упоминалось выше, LS – механизмы формируются в ряде промежуточных точек интервала интегрирования, которыми целесообразно назначить точки перевычисления якобиана. Именно такие точки сопровождают значительные изменения в процессе горения. В конце расчета все сформированные LS – механизмы объединяются в один S – механизм, соответствующий рассчитываемому режиму горения. Для оценки погрешностей, вызванных сокращением полного механизма горения следует сравнить результаты расчетов одного и того же режима, выполненных по C – механизму и S – механизму (это будет показано в п.3). Необходимо отметить, что погрешности определяются в решающей мере значением

показателя сокращения механизма ζ . Очевидно, что с увеличением ζ , объем S – механизма уменьшается, а погрешность возрастает.

3. Пример формирования S – механизма для реагирующей смеси “H₂S + воздух”

Метод “зацепления” был внедрен в программу расчета реактора идеального смешения RIS, краткое описание которой дано в [17]. Для проверки возможностей этого метода была выбрана смесь типа “H₂S + воздух”. Полный механизм горения для этой смеси, заимствованный из [18] и содержащий 25 веществ и 118 реакций, представлен в таблице 4.

Таблица 4. Полный механизм для смеси “H₂S + воздух”

№	Реакции	lgA	n	E
1	H ₂ S + M = H ₂ + S + M	.24204E+02	-.26100E+01	.44800E+05
2	H ₂ S + H = HS + H ₂	.70792E+01	.21000E+01	.70000E+03
3	H ₂ S + O = HS + OH	.78750E+01	.17500E+01	.29200E+04
4	H ₂ S + OH = HS + H ₂ O	.12431E+02	.00000E+00	.00000E+00
5	H ₂ S + S = HS + HS	.13919E+02	.00000E+00	.74000E+04
6	H ₂ S + S = HS ₂ + H	.13301E+02	.00000E+00	.74000E+04
7	S + H ₂ = HS + H	.14146E+02	.00000E+00	.19400E+05
8	HS + O = SO + H	.14000E+02	.00000E+00	.00000E+00
9	HS + OH = H ₂ O + S	.13000E+02	.00000E+00	.00000E+00
10	HS + HO ₂ = HSO + OH	.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
11	HS + O ₂ = HSO + O	.13279E+02	.00000E+00	.17883E+05
12	S + OH = SO + H	.13602E+02	.00000E+00	.00000E+00
13	S + O ₂ = SO + O	.67160E+01	.18100E+01	.60000E+03
14	2HS = S ₂ + H ₂	.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
15	HS + S = S ₂ + H	.13000E+02	.00000E+00	.00000E+00
16	S ₂ + M = 2S + M	.13681E+02	.00000E+00	.77095E+05
17	S ₂ + H + M = HS ₂ + M	.16000E+02	.00000E+00	.00000E+00
18	S ₂ + O = SO + S	.13000E+02	.00000E+00	.00000E+00
19	HS ₂ + H = S ₂ + H ₂	.70792E+01	.21000E+01	.70000E+03
20	HS ₂ + O = S ₂ + OH	.78751E+01	.18000E+01	.29000E+04
21	HS ₂ + OH = S ₂ + H ₂ O	.12431E+02	.00000E+00	.00000E+00
22	HS ₂ + S = S ₂ + HS	.13919E+02	.00000E+00	.74000E+04
23	HS ₂ + H + M = H ₂ S ₂ + M	.16000E+02	.00000E+00	.00000E+00
24	HS ₂ + H + SO ₂ = H ₂ S ₂ + SO ₂	.16954E+02	.00000E+00	.00000E+00
25	HS ₂ + H + H ₂ O = H ₂ S ₂ + H ₂ O	.16954E+02	.00000E+00	.00000E+00

26	$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{H} = \text{HS}_2 + \text{H}_2$.70792E+01	.21000E+01	.71500E+03
27	$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{O} = \text{HS}_2 + \text{OH}$.78751E+01	.18000E+01	.29000E+04
28	$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{OH} = \text{HS}_2 + \text{H}_2\text{O}$.12431E+02	.00000E+00	.00000E+00
29	$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{S} = \text{HS}_2 + \text{HS}$.13919E+02	.00000E+00	.74000E+04
30	$\text{SO}_3 + \text{H} = \text{HO}_2\text{S} + \text{O}$.53979E+01	.29200E+01	.50300E+05
31	$\text{SO}_3 + \text{O} = \text{SO}_2 + \text{O}_2$.12301E+02	.00000E+00	.19870E+05
32	$\text{SO}_3 + \text{SO} = 2\text{SO}_2$.12000E+02	.00000E+00	.99350E+04
33	$\text{SO} + \text{O} + \text{M} = \text{SO}_2 + \text{M}$.13505E+02	.00000E+00	.00000E+00
34	$\text{SO} + \text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{SO}_2$.14459E+02	.00000E+00	.00000E+00
35	$\text{SO} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.14459E+02	.00000E+00	.00000E+00
36	$\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{SO}_3 + \text{M}$.10964E+02	.00000E+00	.23850E+04
37	$\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} = \text{HO}_3\text{S} + \text{M}$.12758E+02	-.27000E+00	.00000E+00
38	$\text{SO}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2\text{S} + \text{O}$.85911E+01	.18900E+01	.76000E+05
39	$\text{SO}_2 + \text{OH} = \text{SO}_3 + \text{H}$.26902E+01	.26900E+01	.23850E+05
40	$\text{SO} + \text{M} = \text{S} + \text{O} + \text{M}$.14602E+02	.00000E+00	.10730E+06
41	$\text{SO} + \text{SO}_2 = \text{S} + \text{O} + \text{SO}_2$.16158E+02	.00000E+00	.10730E+06
42	$\text{SO} + \text{H}_2\text{O} = \text{S} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$.16158E+02	.00000E+00	.10730E+06
43	$\text{SO} + \text{H} + \text{M} = \text{HSO} + \text{M}$.15699E+02	.00000E+00	.00000E+00
44	$\text{HO}_2\text{S} + \text{M} = \text{SO} + \text{OH} + \text{M}$.21997E+02	-.25400E+01	.75885E+05
45	$\text{SO} + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}$.17032E+02	-.13500E+01	.00000E+00
46	$\text{SO} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{O}$.38808E+01	.23700E+01	.29800E+04
47	$2\text{SO} = \text{SO}_2 + \text{S}$.12301E+02	.00000E+00	.40000E+04
48	$\text{HSO} + \text{H} = \text{H}_2\text{OS}$.20398E+02	-.31400E+01	.92000E+03
49	$\text{HSO} + \text{H} = \text{HS} + \text{OH}$.19690E+02	-.18600E+01	.15600E+04
50	$\text{HSO} + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$.92041E+01	.13700E+01	-.34000E+03
51	$\text{HSO} + \text{H} = \text{H}_2\text{SO}$.17255E+02	-.24700E+01	.50000E+02
52	$\text{HSO} + \text{H} = \text{H}_2\text{S} + \text{O}$.60414E+01	.10300E+01	.10400E+05
53	$\text{HSO} + \text{H} = \text{SO} + \text{H}_2$.13000E+02	.00000E+00	.00000E+00
54	$\text{HSO} + \text{O} + \text{M} = \text{HSO}_2 + \text{M}$.19041E+02	-.17300E+01	-.50000E+02
55	$\text{HSO} + \text{O} = \text{SO}_2 + \text{H}$.14653E+02	-.40000E+00	.00000E+00
56	$\text{HSO} + \text{O} + \text{M} = \text{HO}_2\text{S} + \text{M}$.19839E+02	-.16100E+01	.15900E+04
57	$\text{HSO} + \text{O} = \text{HOS} + \text{O}$.86812E+01	.10200E+01	.53700E+04
58	$\text{HSO} + \text{O} = \text{OH} + \text{SO}$.13146E+02	.15000E+00	.30000E+03
59	$\text{HSO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2\text{S}$.28716E+02	-.54400E+01	.31800E+04
60	$\text{HSO} + \text{OH} = \text{HO}_2\text{S} + \text{H}$.77243E+01	.15700E+01	.37750E+04
61	$\text{HSO} + \text{OH} = \text{SO} + \text{H}_2\text{O}$.92304E+01	.10300E+01	.47000E+03
62	$\text{HSO} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{OH}$.12000E+02	.00000E+00	.99350E+04

63	$\text{H}_2\text{OS} = \text{HS} + \text{OH}$.39447E+02	-.87500E+01	.75110E+05
64	$\text{H}_2\text{OS} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$.29763E+02	-.56000E+01	.54450E+05
65	$\text{H}_2\text{OS} = \text{H}_2\text{S} + \text{O}$.16991E+02	-.34000E+01	.86440E+05
66	$\text{H}_2\text{SO} = \text{H}_2\text{S} + \text{O}$.28690E+02	-.66600E+01	.71550E+05
67	$\text{H} + \text{SO}_2 + \text{M} = \text{HO}_2\text{S} + \text{M}$.84940E+01	.16100E+01	.71700E+04
68	$\text{HO}_2\text{S} + \text{M} = \text{HOS} + \text{O} + \text{M}$.30398E+02	-.48000E+01	.11922E+06
69	$\text{HO}_2\text{S} + \text{H} = \text{SO}_2 + \text{H}_2$.13477E+02	.00000E+00	.00000E+00
70	$\text{HO}_2\text{S} + \text{H} = \text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	-.92000E+01	.62900E+01	-.19100E+04
71	$\text{HO}_2\text{S} + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
72	$\text{HSO}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{SO}_2$.12000E+02	.00000E+00	.10000E+03
73	$\text{HSO}_2 + \text{H} = \text{SO}_2 + \text{H}_2$.13477E+02	.00000E+00	.00000E+00
74	$\text{HSO}_2 + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.13000E+02	.00000E+00	.00000E+00
75	$\text{HSO}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{SO}_2$.13000E+02	.00000E+00	.00000E+00
76	$\text{SO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HSO}_2 + \text{M}$.90253E+01	.14800E+01	.11900E+04
77	$\text{HO}_3\text{S} = \text{HO}_2\text{S} + \text{O}$.18732E+02	-.23400E+01	.10630E+06
78	$\text{HO}_3\text{S} = \text{SO}_3 + \text{H}$.18146E+02	-.29100E+01	.54850E+05
79	$\text{HO}_3\text{S} + \text{H} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
80	$\text{HO}_3\text{S} + \text{O} = \text{SO}_3 + \text{OH}$.12699E+02	.00000E+00	.00000E+00
81	$\text{HO}_3\text{S} + \text{OH} = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
82	$\text{HO}_3\text{S} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{SO}_3$.11892E+02	.00000E+00	.66000E+03
83	$\text{H}_2\text{O}_2\text{S} = \text{HO}_2\text{S} + \text{H}$.30806E+02	-.58900E+01	.73720E+05
84	$\text{H}_2\text{O}_2\text{S} = \text{SO} + \text{H}_2\text{O}$.24079E+02	-.35900E+01	.59610E+05
85	$\text{H}_2\text{O}_2\text{S} + \text{H} = \text{HO}_2\text{S} + \text{H}_2$.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
86	$\text{H}_2\text{O}_2\text{S} + \text{O} = \text{HO}_2\text{S} + \text{OH}$.12699E+02	.00000E+00	.00000E+00
87	$\text{H}_2\text{O}_2\text{S} + \text{OH} = \text{HO}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
88	$\text{S} + \text{OH} = \text{HS} + \text{O}$.11799E+02	.50000E+00	.80100E+04
89	$\text{HS} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{OH}$.12000E+02	.00000E+00	.10000E+05
90	$\text{SO}_3 + \text{S} = \text{SO} + \text{SO}_2$.11709E+02	.00000E+00	.00000E+00
91	$\text{HO}_3\text{S} + \text{H} = \text{SO}_3 + \text{H}_2$.12000E+02	.00000E+00	.00000E+00
92	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$.16707E+02	-.82000E+00	.16510E+05
93	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$.10255E+02	.10000E+01	.88300E+04
94	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$.90790E+01	.13000E+01	.36300E+04
95	$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.87780E+01	.13000E+01	.00000E+00
96	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$.23875E+02	-.26000E+01	.00000E+00
97	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.25154E+02	-.26000E+01	.00000E+00
98	$\text{O}_2 + \text{M} = \text{O} + \text{O} + \text{M}$.11279E+02	.50000E+00	.95560E+05
99	$\text{H}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{H} + \text{M}$.12342E+02	.50000E+00	.92600E+05

100	$H_2 + H_2O = H + H + H_2O$.13041E+02	.50000E+00	.92600E+05
101	$H_2 + H = H + H + H$.12342E+02	.50000E+00	.92600E+05
102	$H_2 + H_2 = H + H + H_2$.12643E+02	.50000E+00	.92600E+05
103	$H_2 + O_2 = OH + OH$.13230E+02	.00000E+00	.47780E+05
104	$H + O_2 + O = HO_2 + O$.18322E+02	-.10000E+01	.00000E+00
105	$H + O_2 + H = HO_2 + H$.18322E+02	-.10000E+01	.00000E+00
106	$H + O_2 + H_2 = HO_2 + H_2$.18684E+02	-.10000E+01	.00000E+00
107	$H + O_2 + OH = HO_2 + OH$.18322E+02	-.10000E+01	.00000E+00
108	$H + O_2 + HO_2 = HO_2 + HO_2$.18322E+02	-.10000E+01	.00000E+00
109	$H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$.19623E+02	-.10000E+01	.00000E+00
110	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$.19826E+02	-.14200E+01	.00000E+00
111	$HO_2 + H = H_2 + O_2$.13398E+02	.00000E+00	.70000E+03
112	$HO_2 + H = OH + OH$.14398E+02	.00000E+00	.19000E+04
113	$HO_2 + O = OH + O_2$.13681E+02	.00000E+00	.10000E+04
114	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$.13699E+02	.00000E+00	.10000E+04
115	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$.12301E+02	.00000E+00	.00000E+00
116	$H_2O_2 + M = OH + OH + M$.17079E+02	.00000E+00	.45500E+05
117	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$.12230E+02	.00000E+00	.37500E+04
118	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$.13000E+02	.00000E+00	.18000E+04

Состав реагентов (т.е. состав потока входящего в реактор) был выбран стехиометрическим: $r_{H_2S} = 0,1228$; $r_{O_2} = 0,1842$; $r_{N_2} = 0,6930$. Азот (N_2) рассматривается как инертное вещество.

Начальный состав реагирующей среды в реакторе принимался равновесным при $T = 1600$ К, $P = 1$ атм. Время пребывания принималось одинаковым для всех выполненных расчетов ($\tau_p = 0,1$ с). Были выполнены два блока численных исследований:

- расчеты по С – механизму с различными значениями показателя ζ . Характеристики стационарного состояния (T_f, γ_i) реактора при этом получались одинаковыми, но формировались различные S– механизмы. В качестве примера в таблице 5 представлен S – механизм при $\zeta = 0,1$;

- расчеты (для того же режима) по S – механизмам, полученным в первом блоке, чтобы выявить различия (ошибки, возникающие вследствие сокращения) между С и S – механизмами. Некоторые из полученных результатов показаны в таблице 6.

Таблица 5. S -механизм для среды “H + O + S”, сформированный при $\zeta = 0,1$

1R	$H_2S + M = H_2 + S + M$	10R	$SO_3 + SO = 2SO_2$
2R	$H_2S + H = HS + H_2$	11R	$SO_2 + OH = SO_3 + H$
3R	$H_2S + OH = HS + H_2O$	12R	$SO + OH = SO_2 + H$

4R	$H_2S + S = HS + HS$	13R	$SO + O_2 = SO_2 + O$
5R	$S + H_2 = HS + H$	14R	$2SO = SO_2 + S$
6R	$HS + O = SO + H$	15R	$S + OH = HS + O$
7R	$HS + OH = H_2O + S$	16R	$H + O_2 = O + OH$
8R	$S + OH = SO + H$	17R	$H_2 + OH = H_2O + H$
9R	$S + O_2 = SO + O$	18R	$OH + OH = H_2O + O$

Таблица 6. Сравнение результатов, полученных по S-механизмам при разных значениях ζ

N	ζ	n_c	m_c	T_f	S	O ₂	OH	H ₂ S	SO ₂	SO ₃
1	0	26	118	1572	.273 ⁻⁵	.232 ⁻²	.772 ⁻⁴	.192 ⁻³	.1292	.101 ⁻⁵
2	0.05	20	42	1571	.279 ⁻⁵	.238 ⁻²	.752 ⁻⁴	.200 ⁻³	.1292	.101 ⁻⁵
3	0.1	13	18	1572	.324 ⁻⁵	.235 ⁻²	.536 ⁻⁴	.268 ⁻³	.1292	.930 ⁻⁶
4	0.2	12	14	1572	.357 ⁻⁵	.229 ⁻²	.604 ⁻⁴	.268 ⁻³	.1294	—
5	0.4	12	14	1572	.357 ⁻⁵	.229 ⁻²	.604 ⁻⁴	.268 ⁻³	.1293	—
6	0.6	12	12	1572	.329 ⁻⁵	.229 ⁻²	.879 ⁻⁴	.227 ⁻³	.1293	—
7	0.7	12	11	< 400	Остановка расчета из-за низкой T					
8	0.2*	13	18	1572	.357 ⁻⁵	.228 ⁻²	.752 ⁻⁴	.268 ⁻³	.1294	.101 ⁻⁵

Примечания: * - S-механизм при $\zeta = 0,2$ специально дополненный (см. блок В1 на Рис.1) веществом SO₃; N – номер расчета; верхний индекс над числом означает порядок этого числа, например: .273⁻⁵ = 0,273·10⁻⁵; “—” – созданный S-механизм не включает SO₃.

По результатам выполненных численных исследований можно отметить следующие моменты:

1. При $\zeta = 0,05$ S-механизм дает результаты почти одинаковые с C – механизмом ($\zeta = 0$), но при этом использует 20 веществ и 42 реакции. Этот механизм может быть применен для решения как энергетических так и экологических задач (расчет малых концентраций вредных веществ).
2. S-механизм с $\zeta = 0,1$ (Табл.6) включает 13 веществ и 18 реакции, т.е. является весьма компактным. Этот механизм корректно прогнозирует энергетические характеристики (T_f , концентрации основных веществ в продуктах сгорания), но применять его для прогнозирования малых концентраций надо с осторожностью.
3. В интервале $\zeta = 0,2...0,6$, будучи компактными S-механизмы меняются мало (12 веществ и 12..14 реакций). Например, S – механизм сформированный при $\zeta = 0,6$ включает 12 реакций, а именно реакции Таблицы 5 за вычетом реакций: 4R, 5R, 6R, 10R, 11R, 15R. Этот механизм еще может быть использован для прогнозирования энергетических характеристик.
4. S-механизм, созданный при $\zeta = 0,7$ уже не является адекватным для расчета

энергетических характеристик, хотя имеет только на одну реакцию ($\text{HS} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{S}$) меньше, чем S-механизм при $\zeta = 0,6$.

5. Последний расчет (Табл.6) показывает возможности метода “зацепления” создавать S-механизм с включением веществ, интересующих пользователя. В этом расчете в начальные данные для формирования S-механизма (см. блок В1) при $\zeta = 0,2$ были включены (кроме символов реагентов: H_2S , O_2 , N_2) вещество SO_3 , которое по тем или иным причинам интересует пользователя. Этот вариант S-механизма является более объемным (13 веществ, 18 реакций) по сравнению с обычным вариантом с $\zeta = 0,2$ (см. строку N = 4, табл.6), но зато он позволяет прогнозировать концентрацию SO_3 .

Заключение

1. Для сокращения сложных механизмов реакций газофазного горения был разработан метод “зацепления”. В отличие от известных подходов [8, 10, 12], этот метод практически не требует дополнительных расчетов и формирует S-механизм параллельно с обычным расчетом горения.
2. В качестве примера метод “зацепления” был применен для создания набора S-механизмов (с различными значениями показателя ζ) для реагирующей среды “ H_2S + воздух”. S – механизм для данной среды включает 118 реакций и 25 веществ. Было показано, что для прогнозирования энергетических характеристик горения (T и концентрации веществ H_2S , H_2O , O_2 , SO_2) можно существенно сократить число учитываемых реакций (более чем в 4 раза) и веществ (более чем в 2раза). Известно, что для 2-х и 3-х мерных течений кинетические расчеты составляют 60-90% общего объема вычислений. Используя известное правило, что объем кинетических расчетов прямо пропорционален числу учитываемых реакций и пропорционален кубу учитываемых веществ, можно определить, что при использовании S – механизма кинетическая часть расчета сократится примерно в $4 \cdot 2^3 = 64$ раза.
3. В дальнейшем планируется применить метод “зацепления” к сокращению других сложных механизмов горения, таких как: “ $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ ”, “ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ ”, “ $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ ” и т.д., а также к формированию GS-механизмов для заданных пользователем областей по температуре, давлению, соотношению компонентов.

Литература

1. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. CHEMKIN: A Software Package for the Analysis of Gas-phase Chemical and Plasma Kinetics. Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, CA, 2000.
2. Крюков В.Г., Наумов В.И., Абдуллин А.Л., Демин А. В., Тринос Т.В. “Горение и течение в агрегатах энергоустановок. Москва, Янус-К, 304 стр., 1997.

3. Давлетшин Р.Ф., Яценко О.В. КИНКАТ – автоматизированная система разработки сложных радиационно-кинетических моделей. Мат. моделирование процессов управления и обработки информации: Межвед. сб. – М.: МФТИ, 1993. – С. 113-123.
4. Jones W.P. and Lindstedt R.P., Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion. *Combustion and Flame*, Vol. 73, pp.233-242, 1988.
5. Lindstedt R.P. and Maurice, L.Q. Detailed Chemical –Kinetic Model for Aviation Fuels. *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 16, No 2, pp. 187-195. 2000.
6. Blom J.G. and Verwer J.G., A Comparison of Integration Methods for Atmospheric Transport-Chemistry Problems. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, No 126, pp. 381-396, 2000.
7. Гидаспов В.Ю., Иванов И.Э., Крюков И.А., Стрельцов В.Ю. Численное исследование физико-химических процессов в высокоскоростных потоках, Тезисы докладов V Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях NPNJ-2004, Самара, 5-10 июля 2004 г., М.: Вузовская книга, 2004, 67-68.
8. Peters N., and Kee R.J., The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism. *Combustion and Flame*, Vol. 68, pp. 17-29, 1987.
9. Glaude P.A., Battin-Leclerc F., Fournet R., Warth V., Come G.M., Scacchi G. Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes. *Combustion and Flame*, Vol. 122, pp. 451-462, 2000.
10. Tianfeng Lu, Yiguang Ju, Chung K. Law. Complex CSP for chemistry reduction and analysis. *Combustion and Flame*, Vol. 126, pp. 1445-1455, 2001.
11. Lam S.H., Goussis D.A. The CSP method for simplifying kinetics. *International Journal of Chemical kinetics*, Vol. 26, pp. 461, 1994.
12. Maas U., and Pope S.B. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, Vol. 88, Issue 3-4, pp. 239-264, 1992.
13. Eggels R.L., Goey L.P.H., Mathematically reduced reaction mechanisms applied to adiabatic flat hydrogen/air flames. *Combustion and Flame*, Vol. 100, pp. 559, 1995.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, 491 с.
15. Эмануэль Н. М., Кнорре Д.Г., Курс химической кинетики, М.: Высшая школа, 1969, 432 с.
16. Kalamatianos S., Park Y.K., Vlachos D.G. Two-Parameter Continuation Algorithms for Sensitivity Analysis, Parametric Dependence, Reduced Mechanisms, and Stability Criteria of Ignition and Exinction. *Combustion and Flame*, Vol. 112, pp. 45-61, 1998.
17. Никандрова М.В., Крюков В.Г., Исхакова Р.Л. Аналитическое определение коэффициентов чувствительности реакций для условий реактора идеального смешения. Эл. журнал: Физико-химическая кинетика в газовой динамике, т.4, 2006.
18. LEEDS - Reaction Kinetics Database. School of Chemistry, University of Leeds, 2004.