

Генерация сокращенных реакционных механизмов для гетерогенных течений в соплах

Крюков В.Г.*, Абдуллин А.Л., Никандрова М.В.***, Гасилин В.В.******

*Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева, КНИТУ - КИИ, ул. Карла Маркса, 10, Казань, 420111, Россия*

*e-mail: vkrioukov@mail.ru

**e-mail: ala2000@mail.ru

***e-mail: manivik@gmail.com

****e-mail: kianu00@gmail.com

Статья поступила 25.05.2020

Аннотация

Предлагается процедура генерации сокращенных механизмов реакций для химически неравновесных гетерогенных течений. В математической модели инертные вещества отделяются от реагирующих веществ. Конденсированная фаза представляется большими молекулами. Процедура сокращения, состоящая из методов DRGEP (Directed Relation Graph Error Propagation) и зацепления, включается в алгоритм расчета обратной задачи сопла. Приведен пример сокращения механизма при расчете неравновесного течения продуктов сгорания металлизированного топлива. Было достигнуто существенное сокращение исходного механизма реакций при допустимой точности прогнозирования характеристик течения.

Ключевые слова: сопло сверхзвуковое, гетерогенное рабочее тело, сокращение механизма реакций

1. Введение

Высокотемпературные течения ($T_{oc} > 3000\text{K}$) в соплах РДТТ являются химически неравновесными, что приводит к заметному отклонению важнейших характеристик рабочего тела (состав, удельный импульс, теплофизические свойства) от их равновесных значений. [1-6].

Но непосредственное прогнозирование характеристик таких течений в современной 2-х и 3-х мерной постановке невозможно реализовать из-за сложного состава рабочего тела, требующего применения реакционного механизма с большим количеством веществ и реакций. Однако известно, что большинство реакций оказывают слабое влияние на состав рабочего тела и их можно исключить практически без потери точности в расчете характеристик.

Поэтому для решения актуальных многомерных задач можно применить следующую технологию вычислений:

- а) формируется исходный (большой) механизм реакций;
- в) по отдельной программе расчета одномерных течений с включенной в нее процедурой сокращения механизма реакций генерируется серия сокращенных механизмов с различными порогами сокращения ζ_L ;

- с) Из них выбирается оптимальный механизм с достаточной степенью сокращения и приемлемыми ошибками прогнозирования характеристик;
- д) полученный оптимальный механизм включается в какой-либо известный пакет расчета многомерных течений в соплах.

Следует отметить, что к настоящему времени уже разработан ряд эффективных методов (процедур) сокращения [7-11], которые позволяют исключать из механизма малозначимые вещества и реакции. Почти все эти методы применяются к задачам воспламенения богатых смесей углеводородов с воздухом. Кроме того, в работе [12] рассматриваются методы сокращения реакционных механизмов газофазных течений в соплах. Процедура сокращения включает метод «DRGEP» (Directed Relation Graph Error Propagation) [8] и метод зацепления [1, 11] с «адаптивным порогом». Выполненные авторами численные исследования показали значительную степень сокращения исходного механизма.

Другой особенностью моделирования гетерогенных течений является наличие конденсированной фазы, которая может изменяться по длине сопла и эту особенность необходимо отразить в механизме реакций. Часто для этого можно использовать метод Больших Молекул (БМ) [13]. Такие молекулы допустимо встраивать в механизм элементарных реакций, к которому можно применить процедуру сокращения.

Кроме того, в высокотемпературных гетерогенных течениях, характерных для РДТТ и прямоточных двигателей с твердыми топливами могут содержаться вещества, которые имеют заметные концентрации (более 1%), но практически не реагируют с

другими веществами, т.е. не должны включаться в сокращенный механизм. Такие вещества должны отдельно выделяться в математической модели гетерогенных течений, на базе которой выполняется процедура сокращения.

Настоящая статья посвящена генерации сокращенных механизмов и включает следующие разделы: Описание метода Больших Молекул; Характеристика процедуры сокращения; Математическая модель и ее особенности; Пример генерации сокращенных механизмов реакций для продуктов сгорания металлизированного топлива.

2. Описание метода Больших Молекул

Согласно этому методу молекулы конденсированные веществ в гетерогенных продуктах сгорания считаются «газообразными», но с термодинамическими свойствами H_i, S_i конденсата. Эти частицы объединяются в кластеры с заданным числом молекул (например, $n^* = 1000$) и называются «Большими Молекулами» (БМ). Например, для конденсированной фазы Al_2O_3 (число атомов в молекуле $a_{ki} = (2; 3)$), при $n^* = 1000$ имеем $a_{ki}^* = (2000; 3000)$, т. е. химическая формула БМ этого вещества записывается как $Al_{2000}O_{3000}$, которую в дальнейшем будем обозначать, как $Al_2O_3^*$. Тогда значения термодинамических функций для БМ следует определять по формулам: $H_i^* = H_i n^*$; $S_i^{0*} = S_i^0 n^*$ (где $H_i; S_i^0$ - мольные энтальпия и энтропия i - го

вещества в конденсированном состоянии), а константы диссоциации БМ (K_i^{p*}) рассчитывать по формуле:

$$\ln K_i^{p*} = \frac{\sum_k a_{ki}^* S_k^o - S_i^{o*}}{R_0} - \frac{\sum_k a_{ki}^* H_k - H_i^*}{R_0 T}, \quad (1)$$

где R_0 – универсальная газовая постоянная, т.е. по тем же соотношениям [13], что и константы диссоциации газообразных веществ.

В этом случае конденсированные вещества можно считать «газообразными» и химически равновесные расчеты с участием конденсированных веществ можно выполнять по алгоритму газовой модели. При этом реагирующая среда может включать как обычные (газообразные), так и «большие молекулы» одного и того же вещества. При решении многих практических задач этот подход распространяют и на другие соотношения (уравнения сохранения, уравнение энергии и т.д.), благодаря чему значительно упрощается расчет химического равновесия гетерогенных смесей.

Метод БМ также можно применять для моделирования процессов в химически неравновесных системах, когда близкими к реальности являются основные допущения этого метода: равенство температур и скоростей газовой и конденсированной фаз, малые размеры частиц конденсата. Для того, чтобы адаптировать метод БМ к неравновесным процессам необходимо, по крайней мере:

- внедрить в механизм химических превращений какие-либо реакции с участием больших молекул;

- обеспечить соответствие этих реакций основным положениям химической кинетики;

- получить формулы для констант скоростей реакций с участием «газа» БМ;

- учесть особенности термодинамических свойств «газа» БМ.

Детальное изложение адаптации метода БМ применительно к химически неравновесным гетерогенным системам приведены в работах [1, 14].

3. Характеристика процедуры сокращения

Современные процедуры сокращения механизмов используют следующие положения:

- изначально формируется исходный (полный) механизм (или *C*-механизм) реакций, который необходимо сократить; механизм, сокращенный для одной точки параметров, называется локальным (*L*-механизм);

- задается: набор целевых веществ; по ошибкам в прогнозировании концентраций этих веществ формируется сокращенный механизм;

- выбираются показатели сокращения (пороги), и для каждого применяемого в алгоритме метода задается собственный порог (ζ_d для метода DRGEP и ζ_a для метода зацепления); чем он выше, тем значительно сокращается исходный механизм, но тем больше погрешность расчета из-за его сокращения.

Сформированный нами алгоритм состоит из двух методов: DRGEP (Directed Relation Graph Error Propagation) и зацепления. Метод DRGEP [8] ориентирован на поиск и удаление из сокращаемого реакционного механизма только веществ вместе с

включающими их реакциями. Но после применения этого метода в механизме могут оставаться еще ряд малозначимых реакций. Такие реакции удаляются методом зацепления [15].

Для гетерогенного рабочего тела некоторые вещества со скоростями изменения концентраций ниже заданного порога (и поэтому не включаемые в сокращенный механизм) могут содержаться в продуктах сгорания в значительных количествах. Такие вещества будем называть инертными, их можно объединить в один газовый компонент с постоянной массовой долей в рабочем теле, что сокращает механизм реакций. Отдельного кинетического уравнения для этого компонента не требуется, но его свойства μ_u , r_u , H_u фигурируют в уравнениях движения и энергии.

4. Математическая модель и ее особенности

На рис. 1 показано принципиальное изменение основных характеристик потока по длине сопла, где: 1- камера сгорания с зарядом; 2 - сопло; oc – сечение входа; m – минимальное сечение; a – срез сопла

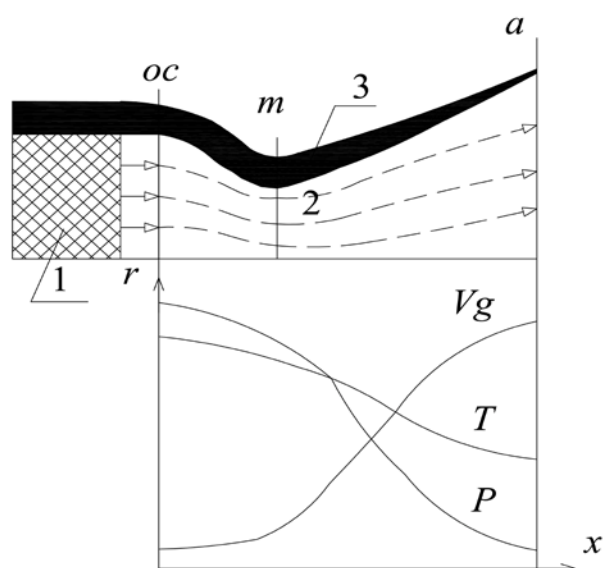


Рис 1 – Изменение скорости (V_g), температуры (T) и давления (P) рабочего тела по длине сопла

Исходными данными для расчета являются: химически равновесные параметры на входе (oc): температура (T_{oc}), удельная массовая энтальпия (h_{oc}), скорость (V_g^{oc}), состав (мольные доли r_i^{oc}) и распределение давления по длине сопла $P = P(x)$. Основные уравнения математической модели одномерного химически неравновесного течения (при отсутствии инертных веществ) приведены в работе [16]. Процедура сокращения реакционного механизма встроена в программу расчета течения. Реагирующие вещества (т.е. вещества, включенные в этот механизм имеют нумерацию $i = 1 \dots n_c$, а инертные вещества нумеруются как: $w = 1 \dots n_w$).

Вначале выполняется расчет с использованием C- механизма при $n_c = n_c^{max}$ и $n_w = 0$.

В ходе этого расчета формируется L –механизм с набором реагирующих веществ $n_c <$

n_{max} из-за отбрасывания малозначимых веществ и возможного перевода некоторых веществ в группу инертных (т.е. $n_w \geq 0$).

Затем выполняется расчет (по той же программе), но с использованием L -механизма при полученных значениях n_c и с учетом наличия инертных веществ, которые агрегируются в один газовый компонент « u » с необходимыми для вычислений характеристиками: r_u (мольная доля), μ_u (молекулярная масса), H_u (энтальпия). И, наконец, выполняется сравнение результатов, полученных по C - и L -механизмам и определяются ошибки сокращения.

Математическая модель с учетом инертного компонента включает следующие уравнения:

- химической кинетики в экспоненциальной форме (подробный вывод уравнений приведен в [1])

- движения:

$$\frac{dV_g}{dx} = \frac{R_0 T}{V_g \left(r_u \mu_u + \sum_i r_i \mu_i \right)} \phi'(x) \quad (2)$$

- энергии:

$$h_{oc} - \frac{V_g^2}{2} = \frac{H_u r_u + \sum_i H_i r_i}{r_u \mu_u + \sum_i r_i \mu_i} \quad i = 1 \dots n_c, \quad (3)$$

где r_i , μ_i – мольная доля и молекулярная масса i -го вещества; H_i – мольная энтальпия i -го вещества, являющаяся функцией температуры;

- уравнение нормировки:

$$r_u + \sum_i r_i = 1; \quad (4)$$

- и замыкающее уравнение зависимости для обратной задачи сопла: $P = P(x)$ в форме:

$$\varphi(x) = -\ln(P / P_{oc}). \quad (5)$$

В модели для каждого инертного вещества «w» используются параметры: r_w (молярная доля), μ_w (молекулярная масса), H_w (энтальпия), по которым получаются аналогичные характеристики объединенного компонента:

$$r_u = \sum_w r_w, \quad \mu_u = \frac{1}{r_u} \sum_w r_w \mu_w, \quad H_u = \frac{1}{r_u} \sum_w r_w H_w \quad (6)$$

Для типичных параметров на входе в сопло уравнения химической кинетики являются очень «жесткими», и традиционно их решение базируется на неявных схемах. В нашей модели алгоритм расчета базируется на схеме Пирумова [17].

5. Пример генерации сокращенных механизмов реакций для продуктов сгорания металлизированного топлива

Разработанная процедура сокращения (с включением метода БМ) тестировалась на химически неравновесном течении продуктов сгорания металлизированного топлива ТТ1 с условной формулой $C_{10.8760}H_{46.546}O_{25.806}AL_{9.665}CL_{1.517}N_{6.781}$ и с энтальпией $h_m = -1046$ кДж/кг [18]. Исходная реагирующая среда (С- механизм) включала 33 вещества (H, O, C, AL, N, CL, H₂, O₂, H₂O, CO, CO₂, OH, HCO, H₂CO, CH, CH₃, CH₄, ALH, ALOH,

ALHO₂, ALO, AL₂O, ALO₂, ALCL, HCL, CL₂, CLO, N₂, NO, NH₃, NH₂, NH, AL₂O₃*) и 68 реакций, заимствованных из работ [19, 20] и приведенных в таблице 1.

Таблица 1.

Исходный механизм реакций С- механизм) течения продуктов сгорания топлива ТТ1.

№(С)	Реакция	№(С)	Реакция	№(С)	Реакция
1	C+O ₂ +M=CO ₂ +M	24	CH ₃ +O ₂ =OH+H ₂ CO	47	N+O ₂ =NO+O
2	AlCl+O=AlO+Cl	25	CH ₃ +O ₂ =HCO+H ₂ O	48	NH ₃ +M=NH ₂ +H+M
3	O ₂ +H ₂ =2OH	26	CH ₃ +O=H ₂ CO+H	49	NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂
4	H ₂ +OH=H ₂ O+H	27	OH+CO ₂ =O ₂ +HCO	50	NH ₂ +H=NH+H ₂
5	O+H ₂ =OH+H	28	HCO +OH=CO+H ₂ O	51	NH+H=N+H ₂
6	H+O ₂ =OH+O	29	HCO +M =H +CO+M	52	NH+N=N ₂ +H
7	2OH=H ₂ O+O	30	HCO +H =CO+H ₂	53	NH ₃ +O=NH ₂ +OH
8	2H+M=H ₂ +M	31	HCO + O =CO+ OH	54	NH ₂ +O=NH+OH
9	2O+M=O ₂ +M	32	H ₂ CO+M=HCO+H+M	55	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O
10	H+M+OH=H ₂ O+M	33	H ₂ CO+OH=HCO+H ₂ O	56	NH ₂ +OH=NH+H ₂ O
11	O+H+M=OH+M	34	H ₂ CO+H=HCO+H ₂	57	NH+OH=N+H ₂ O
12	CO+O ₂ =CO ₂ +O	35	H ₂ CO+O=HCO +OH	58	N+OH=NO+H
13	CO+OH=CO ₂ +H	36	ClO+CO=CO ₂ +Cl	59	NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O
14	CO+O+M=CO ₂ +M	37	HCO +Cl=CO+HCl	60	NH+O ₂ =NO+OH
15	CO ₂ +H ₂ =OH+HCO	38	Cl ₂ +M=2Cl+M	61	AlO ₂ +H=AlO+OH
16	CO ₂ +H=O+HCO	39	HCl+M=H+Cl+M	62	AlH+OH=AlOH+H
17	CH+O ₂ =CO+OH	40	HCl+H=H ₂ +Cl	63	Al+OH=ALO+H
18	CH+O ₂ =HCO+O	41	H+Cl ₂ =HCl+Cl	64	AlO+O ₂ =AlO ₂ +O
19	CH ₄ +M=CH ₃ +H+M	42	O+HCl=OH+Cl	65	Al+O ₂ =AlO ₂
20	CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	43	OH+HCl=Cl+H ₂ O	66	AlOH+OH=H+AlHO ₂
21	CH ₄ +O=CH ₃ +OH	44	O+Cl ₂ =ClO+Cl	67	Al ₂ O+O ₂ =Al ₂ O ₃ *
22	OH+CH ₄ =H ₂ O+CH ₃	45	O+ClO=Cl+O ₂	68	AlO ₂ +AlO=Al ₂ O ₃ *
23	CH ₃ +H ₂ CO=CH ₄ +HCO	46	N+NO=N ₂ +O	-	-

Конденсированное вещество AL₂O₃* имитировалось «Большими Молекулами» при n* = 1000. Мы положили, что по всей длине сопла реакции (67, 68) протекают равновесно. Целевыми веществами были выбраны: H₂, CO, AlOH, HCl, N₂, Al₂O₃*.

Расчеты выполнялись для течения в профилированном сопле при $P_{oc} = 20$ атм.; $r_m = 0.05$ м, $f_a = (r_a/r_m)^2 = 33,9$, где r_m – радиус минимального сечения сопла; f_a – геометрическая степень расширения по площади (r_a – радиус среза сопла). Для этого режима в результате применения процедуры редукции при различных значениях порога ($\zeta_d = \zeta_a = \zeta_L = 0.02; 0.04; 0.08; 0.12$) формировались сокращенные наборы веществ и механизмы реакций, приведенные в таблице 2.

Таблица 2.

Сокращенные механизмы реакций (полученные из С- механизма) продуктов сгорания топлива ТТ1 при различных порогах сокращения.

$\zeta_L \rightarrow$	0,02	0,04	0,08	0,12	$\zeta_L \rightarrow$	0,02	0,04	0,08	0,12	$\zeta_L \rightarrow$	0,02	0,04	0,08	0,12
из реакций 1...13 исходного механизма	2	+			из реакций 14...46 исходного механизма	15	+	+		из реакций 47-68 исходного механизма	50	+		
	4	+	+	+		16	+	+			51	+		
	5	+	+			29	+	+			52	+		
	6	+				30	+	+			58	+	+	
	7	+	+			37	+				62	+	+	+
	8	+	+	+		39	+				65	+		
	10	+	+	+		40	+	+	+		66	+		
	11	+	+			42	+	+			67	+		
	12	+				43	+	+			68	+	+	
	13	+	+	+		46	+	+			—	—	—	—

При малом пороге $\zeta_L = 0.02$ сокращенный механизм включает 25 веществ. Исключаются вещества: С, H_2CO , СН, CH_3 , CH_4 , Cl_2 , ClO , NH_3 , которые в продуктах сгорания содержатся в мизерных концентрациях ($r_i \leq 10^{-8}$). Поэтому эти вещества и реакции исключаются из исходного механизма. Так как концентрации удаляемых

веществ ничтожны, то инертные вещества в механизме $L(\zeta_L = 0.02)$ отсутствуют и $n_w = 0$. Как видно из таблиц 3 и 4 погрешности, вызванные сокращением механизма крайне малы, но показатель сокращения вычислений кинетической части расчета (\bar{V}_{rm}) является значительным. Этот показатель будем определять по формуле, применяемой в [1]:

$$\bar{V}_{rm}(0.02) = \left(\frac{R_j(C)}{R_j(L)} \right) \left(\frac{B_i(C)}{B_i(L)} \right)^3 = \left(\frac{68}{29} \right) \left(\frac{33}{25} \right)^3 = 5.39. \quad (7)$$

При пороге $\zeta_L = 0.04$ сокращенный механизм включает 24 вещества. Дополнительно исключается вещество NH_2 . В продуктах сгорания оно имеет концентрацию ($r_i \leq 10^{-5}$). Так как его концентрация мала, то инертные вещества в механизме $L(\zeta_L = 0.04)$ не появляются и $n_w = 0$. Как видно из таблиц 3 и 4 погрешности, вызванные сокращением механизма очень малы. Показатель сокращения, определяемый по формуле (1), увеличивается незначительно:

$$\bar{V}_{rm}(0.04) = \left(\frac{68}{27} \right) \left(\frac{33}{24} \right)^3 = 6.54 \quad (8)$$

Таблица 3

Размеры сокращенных механизмов и характеристики течения на срезе сопла в зависимости от значения порога ζ_L .

Порог	$B_i(L)$	$R_j(L)$	$I_{y\partial}^{xH}$ (м/сек)	$\xi_{xH}(\%)$	z_a^{xH}	T_a^{xH} (К)
$\zeta_L = 0$	33	68	3319	2.298	0.4313	1813
$\zeta_L = 0.02$	25	29	3319	2.303	0.4313	1815
$\zeta_L = 0.04$	24	27	3319	2.291	0.4313	1815
$\zeta_L = 0.08$	18	18	3318	2.360	0.4312	1807
$\zeta_L = 0.12$	10	6	3306	2.705	0.4301	1756

где $B_i(L)$, $R_j(L)$ – число веществ и реакций в L – механизмах; I_{y0}^{xH} – удельный импульс с учетом потерь из-за химической неравновесности; ξ_x – коэффициент потерь из-за химической неравновесности; z_a^{xH} , T_a^{xH} – массовая доля конденсата и температура на срезе сопла.

Таблица 4

Концентрации веществ H , H_2 , CO_2 , H_2O , CO , N_2 , HCl , $AlCl$ (даны в мольных долях) на срезе сопла в зависимости от значения порога ζ_L .

Порог	$H(\%)$	$H_2(\%)$	$H_2O(\%)$	$CO(\%)$	$N_2(\%)$	$HCl(\%)$	$AlCl(\%)$
$\zeta_L = 0.00$	1,91	52,06	4,47	27,03	8,58	2,39	1,38
$\zeta_L = 0.02$	1,88	52,08	4,45	27,02	8,58	2,39	1,38
$\zeta_L = 0.04$	1,88	52,06	4,46	27,02	8,58	2,39	1,38
$\zeta_L = 0.08$	1,84	51,93	4,63	26,98	8,57	2,34	1,44
$\zeta_L = 0.12$	3,04	50,99	4,61	26,85	8,52	2,28	1,43

При пороге $\zeta_L = 0.08$ сокращенный механизм включает 18 веществ и 18 реакций. Из предыдущего механизма $L(\zeta_L = 0.04)$ ввиду высокого порога исключаются вещества: O_2 , NH , Al_2O , $AlHO_2$. В продуктах сгорания они содержатся в малых концентрациях ($r_i \leq 10^{-3}$). Так как их концентрации незначительны, то эти 4 вещества вместе с включающими их реакциями удаляются. Однако из предыдущего механизма исключаются также вещества: Al и $AlCl$, концентрации которых являются заметными ($r_i \approx 10^{-2}$), хотя на целевые вещества они влияют меньше заданного порога. Поэтому в механизм $L(\zeta_L = 0.08)$ необходимо включить эти вещества в качестве инертных, т.е. $n_w(\zeta_L = 0.08) = 2$. Тогда показатель сокращения объема вычислений становится значительно больше:

$$\bar{V}_{rm}(0.08) = \left(\frac{68}{18}\right)\left(\frac{33}{18}\right)^3 = 23.2. \quad (9)$$

Однако погрешности, вызванные сокращением механизма, становятся заметными (см. таблицы 3 и 4), хотя в принципе терпимыми. Например, абсолютная погрешность по удельному импульсу составляет $\approx 1 \text{ м/сек}$, а по мольной доле водорода: $-\Delta H_2 = 0.14\%$.

И, наконец, мы провели сокращение при очень высоком пороге $\zeta_L = 0.12$. При этом пороге сокращенный механизм включает всего 10 веществ и 6 реакций. Из предыдущего механизма $L(\zeta_d = 0.08)$ ввиду высокого порога исключаются вещества: O, N, NO, HCO, AlO_2 . В продуктах сгорания они содержатся в малых концентрациях ($r_i \leq 10^{-4}$). Так как их концентрации незначительны, то эти 5 веществ вместе с включающими их реакциями выбрасываются. При этом пороге ($\zeta_L = 0.12$) из предыдущего механизма исключаются также вещества: $Al_2O_3^*$, N_2 и AlO , концентрации которых являются заметными ($r_i \approx 0.1$), хотя на целевые вещества они влияют меньше заданного порога. Поэтому в механизм $L(\zeta_L = 0.12)$ необходимо включить эти вещества в качестве инертных. Кроме того в предыдущем сокращенном механизме инертными были вещества Al и $AlCl$, поэтому $L(\zeta_L = 0.12)$ включает $n_w(\zeta_L = 0.12) = 2 + 3 = 5$ инертных веществ. В результате показатель сокращения становится очень высоким

$$\bar{V}_{rm}(0.12) = \left(\frac{68}{6}\right)\left(\frac{33}{10}\right)^3 = 406. \quad (10)$$

Однако погрешности, вызванные сокращением механизма становятся весьма значительными (см. таблицы 3 и 4). Например, абсолютная погрешность по удельному импульсу составляет $\approx 13 \text{ м/сек}$, а по мольной доле водорода $-\Delta H_2 = 1.07\%$, но для оценочных расчетов сгенерированный при $\zeta_L = 0.12$ механизм будет приемлемым.

6. Заключение

1. Разработана математическая модель расчета химически неравновесных гетерогенных течений в соплах, адаптированная для сокращения механизма реакций. Ее особенностями являются применение метода Больших Молекул для описания конденсированных веществ и использование понятия единого инертного компонента.
2. Сформирована процедура сокращения механизма реакций, включающая методы DRGEP и зацепления и встроенная в программный комплекс расчета течений в соплах. Процедура при малом объеме вычислений позволяет сократить исходный (избыточный) механизм до некоторого приемлемого размера, обеспечивающего контролируемую ошибку в прогнозе характеристик течения.
3. Эта процедура была применена к задаче сокращения механизма реакций в потоке продуктов сгорания металлизированного топлива $C + O + H + N + Al + Cl$. Исходный механизм реакций включал 33 вещества и 68 реакций. Были получены L – механизмы при различных порогах $\zeta_L = 0.02 \dots 0.12$. Показано, что при малых значениях ζ_L показатель сокращения составляет $\bar{V}_{rm} = 5.0 \dots 6.5$ при высокой точности

прогнозирования характеристик течения. Далее с увеличением ζ_L показатель \bar{V}_{rm} существенно увеличивается, но значительно возрастают погрешности прогнозирования этих характеристик. В приведенном примере наиболее приемлемым является механизм, сгенерированный при $\zeta_L = 0.08$.

Библиографический список

1. Naoumov V.I., Krioukov V.G., Abdullin A.L., Demin V.A. Chemical Kinetics in Combustion and Reactive Flows: Modeling Tools and Applications, Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2019, 442 p, available at: <https://doi.org/10.1017/9781108581714>
2. F. Maggi, G. Gariani, L. Galfetti, L.T. DeLuca. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion // International Journal of Hydrogen Energy, 2012, vol. 37, issue 2, pp 1760 – 1769. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.10.018](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.018)
3. Гидаспов В.Ю., Кононов Д.С. Численное моделирование сжигания топлива в стационарной детонационной волне в канале переменного сечения со сверхзвуковым потоком на входе и выходе // Труды МАИ. 2019. № 109. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=111353>
4. Милёхин Ю.М., Попов В.С., Бурский Г.В., Гусев С.А., Садовничий Д.Н. Моделирование связанных газотермодинамических процессов в ракетно-прямоточных двигателях на твердом топливе с учетом кинетики химических реакций. Часть 1.

Постановка задачи // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. 2019. № 2 (107). С. 51 – 57.

5. Гидаспов В.Ю. Численное моделирование стационарных волн горения и детонации в смеси частиц бора с воздухом // Труды МАИ. 2016. № 91. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=75562>

6. Бендерский Б.Я., Чернова А.А. Теплообмен в камере сгорания ракетного двигателя при изменении геометрии канально-щелевого заряда твердого топлива // Труды МАИ. 2020. № 111. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=115104>. DOI: [10.34759/trd-2020-111-5](https://doi.org/10.34759/trd-2020-111-5)

7. Nagy T., Turanyi T. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization // Combustion and Flame, 2009, vol. 156, pp. 417 - 428. DOI: [10.1016/j.combustflame.2008.11.001](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.11.001)

8. Tianfeng L., Yiguang J., Chung K.L. Complex CSP for chemistry reduction and analysis // Combustion and Flame, 2001, vol. 126, pp. 1445 - 1455. DOI: [10.1016/S0010-2180\(01\)00252-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00252-8)

9. Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms // Combustion and Flame, 2008, vol. 154, pp. 67 - 81. DOI: [10.1016/j.combustflame.2007.10.020](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020)

10. Лебедев А.В., Окунь М.В., Баранов А.Е., Деминский М.А. Упрощение кинетических механизмов физико-химических процессов на основе комбинированных

математических методов // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 1. С. 43 – 52.

11. Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Сафиуллин И.И. Метод поэтапного сокращения механизма реакций для сложных реагирующих систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 11. С. 168 - 173.

12. Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Никандрова М.В., Исхакова Р.Л. Сокращение механизмов реакций при моделировании высокотемпературных течений в соплах // Труды МАИ. 2019. № 105. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=104166>

13. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.И., и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник. – М.: ВИНТИ, 1973. Т. 3. - 623 с.

14. Дрегалин А.Ф., Зенуков И.А., Крюков В.Г., Наумов В.И. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках. – Казань: Казанский Государственный Университет, 1985. - 264 с.

15. Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Никандрова М.В. Сафиуллин И.И. Применение методов DRGEP и зацепления для сокращения механизмов реакций при расчете химически неравновесных течений в соплах ДЛА // Известия вузов. Авиационная техника. 2018. № 4. С. 154 – 157.

16. Крюков В.Г., Абдуллин А.Л., Демин А.В., Сафиуллин И.И. Сравнение явных и неявных разностных схем расчета химически неравновесных процессов в соплах // Труды МАИ. 2017. № 92. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=76848>

17. Пирумов У.Г., Росляков Г.С. Газовая динамика сопел. - М.: Наука, 1990. - 368 с.
18. Соколов Б.И., Черенков А.С., Саломыков А.И., Термодинамические и теплофизические свойства твердых ракетных топлив и их продуктов сгорания. – М.: Министерство обороны СССР, 1977. - 316 с.
19. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций: справочник. - М.: Наука, 1974. - 512 с.
20. George D. Recent advances in solid rocket motor performance prediction capability // AIAA Pap., 1981, no. 33, available at: <https://doi.org/10.2514/6.1981-33>

Generation of reduced reaction mechanisms for heterogeneous flows in nozzles

Krioukov V.G.*, **Abdullin A.L.****, **Nikandrova M.V.*****, **Gasilin V.V.******

*Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev, KNRTU-KAI,
10, Karl Marks str., Kazan, 420111, Russia*

*e-mail: vkrioukov@mail.ru

**e-mail: ala2000@mail.ru

***e-mail: mvnikandrova@kai.ru

****e-mail: kianu00@gmail.com

Abstract

Mathematical modeling of chemically non-equilibrium heterogeneous flows in nozzles of both solid engines and direct-flow engines with solid fuel is an urgent task of rocket engine theory. Such flows have a significant fraction of the condensed phase (possibly variable along the length of the nozzle), and are being initially described by huge reaction mechanisms. These features prevent the nozzle problems solution in a modern multidimensional formulation. These predicaments are being overcome in this article in two ways:

a) The condensed phase is being imitated by the “Large Molecules”, which allows consider it a gaseous substance and include reactions with its participation in the initial reaction mechanism.

b) The initial mechanism is a priori redundant and includes many reactions that exercise minimum impact on the composition of the working fluid. They can be excluded practically without loss of accuracy in the characteristics computing. For this, various methods for reactions reduction can be used.

The presented article proposes a reduction procedure, consisting of two methods: DRGEP (Directed Relation Graph Error Propagation) and a method of linking with an adaptive threshold. The DRGEP method is focused on searching and removing from the reduced reaction mechanism only the substances with reactions engaging them. If insignificant reactions still remain in the mechanism, they are removed by the engagement method. The degree of the mechanism reduction depends on the reduction threshold ζ_L . The developed procedure requires a small amount of calculations and allows reducing the initial mechanism to a certain acceptable size, ensuring a controlled error in predicting the flow characteristics.

This procedure was applied to the task of reducing the reaction mechanism in the stream of combustion products of metallized fuel C + O + H + N + Al + Cl. The initial reaction mechanism included 33 substances and 68 reactions. The reduced mechanisms were generated at various thresholds of value of $\zeta_L = 0.02\text{--}0.12$. For small ζ_L values, the reduction rate is $\bar{V}_{rm} = 5.0\text{--}6.5$ with high accuracy in the flow characteristics predicting. Further, with an increase in ζ_L , the indicator \bar{V}_{rm} increases significantly, but forecasting errors significantly rise. In the presented example, the most acceptable mechanism was generated at $\zeta_L = 0.08$.

Keywords: supersonic nozzle, heterogeneous working fluid, reaction mechanism reduction.

References

1. Naoumov V.I., Krioukov V.G., Abdullin A.L., Demin V.A. *Chemical Kinetics in Combustion and Reactive Flows: Modeling Tools and Applications*, Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2019, 442 p, available at: <https://doi.org/10.1017/9781108581714>
2. F. Maggi, G. Gariani, L. Galfetti, L.T. DeLuca. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, issue 2, pp 1760 – 1769. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.10.018](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.018)
3. Gidaspov V.Yu., Kononov D.S. *Trudy MAI*, 2019, no. 109, available at: <http://trudymai.ru/eng/published.php?ID=111353>
4. Milekhin Yu.M., Popov V.S., Burskii G.V., Gusev S.A., Sadovnichii D.N. *Izvestiya Rossiiskoi akademii raketnykh i artilleriiskikh nauk*, 2019, no. 2 (107), pp. 51 – 57.
5. Gidaspov V.Yu. *Trudy MAI*, 2016, no. 91, available at: <http://trudymai.ru/eng/published.php?ID=75562>
6. Benderskii B.Ya., Chernova A.A. *Trudy MAI*, 2020, no. 111, available at: <http://trudymai.ru/eng/published.php?ID=115104>. DOI: [10.34759/trd-2020-111-5](https://doi.org/10.34759/trd-2020-111-5)
7. Nagy T., Turanyi T. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization, *Combustion and Flame*, 2009, vol. 156, pp. 417 - 428. DOI: [10.1016/j.combustflame.2008.11.001](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.11.001)
8. Tianfeng L., Yiguang J., Chung K.L. Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combustion and Flame*, 2001, vol. 126, pp. 1445 - 1455. DOI: [10.1016/S0010-2180\(01\)00252-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00252-8)

9. Pepiot-Desjardins P., Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms, *Combustion and Flame*, 2008, vol. 154, pp. 67 - 81.
DOI:[10.1016/j.combustflame.2007.10.020](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020)
10. Lebedev A.V., Okun' M.V., Baranov A.E., Deminskii M.A. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 43 – 52.
11. Kryukov V.G., Abdullin A.L., Safiullin I.I. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no 11, pp. 168 - 173.
12. Kryukov V.G., Abdullin A.L., Nikandrova M.V., Iskhakova R.L. *Trudy MAI*, 2019, no. 105, available at: <http://trudymai.ru/eng/published.php?ID=104166>
13. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Tishin A.P., Khudyakov V.I., et al. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva produktov sgoraniya: spravochnik* (Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion Products), Moscow, VINITI, 1973, vol. 3, 623 p.
14. Dregalin A.F., Zenukov I.A., Kryukov V.G., Naumov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie vysokotemperaturnykh protsessov v energoustanovkakh* (Mathematical Modeling of High-Temperature Processes in Power Generation Systems), Kazan', Kazanskii Gosudarstvennyi Universitet, 1985, 264 p.
15. Kryukov V.G., Abdullin A.L., Nikandrova M.V., Safiullin I.I. *Izvestiya vuzov. Aviatsionnaya tekhnika*, 2018, no. 4, pp. 154 – 157.
16. Kryukov V.G., Abdullin A.L., Demin A.V., Safiullin I.I. *Trudy MAI*, 2017, no. 92, available at: <http://trudymai.ru/eng/published.php?ID=76848>
17. Pirumov U.G., Roslyakov G.S. *Gazovaya dinamika sopel* (Gas Flow in Nozzles), Moscow, Nauka, 1990, 368 p.

18. Sokolov B.I., Cherenkov A.S., Salomykov A.I., *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva tverdykh raketnykh topliv i ikh produktov sgoraniya* (Thermodynamic and Thermophysical Properties of Solid Rocket Fuels and Their Combustion Products), Moscow, Ministerstvo oborony SSSR, 1977, 316 p.
19. Kondrat'ev V.N. *Konstanty skorosti gazofaznykh reaktsii: spravochnik* (Rate Constants for Gas-Phase Reactions), Moscow, Nauka, 1974, 512 p.
20. George D. Recent advances in solid rocket motor performance prediction capability, *AIAA Pap.*, 1981, no. 33, available at: <https://doi.org/10.2514/6.1981-33>