

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАСЧЕТА ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

**Крюков В.Г.<sup>1</sup>, Абдуллин А.Л.<sup>1</sup>, Исакова Р.Л.<sup>1</sup>, Никандрова М.В.<sup>1</sup>**  
*1-Казанский Государственный Технический Университет, КГТУ, Казань*  
*manivik@gmail.com*

### Аннотация

В работе дано описание математического и программного обеспечения расчета химически неравновесных процессов, созданного на базе реакторного подхода. Представлены физические схемы и математические модели применяемых типов реакторов: реактор идеального смешения с заданными зависимостями изменения параметров; адиабатический реактор идеального вытеснения; реактор идеального смешения  $P$ ,  $H = const$ . Изложены алгоритм расчета и дано краткое описание программ расчета процессов горения в этих реакторах (метод Пирумова и метод сплайн-интегрирования). Представлен метод аналитического определения коэффициентов чувствительности характеристик реагирующей системы по отношению к константам скоростей химических реакций, и для реагирующей системы  $H+S+O+(N)$  даны численные примеры. Изложен метод зацепления, предназначенный для формирования сокращенных механизмов реакций, и представлены примеры по генерации таких механизмов.

### MATHEMATICAL MODELS AND SOFTWARE PACKAGE FOR CALCULATION OF CHEMICAL HIGH-TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM PROCESSES

In this work the mathematical models and software package for calculation of chemical non-equilibrium high-temperature processes developed on the basis of reactor approach are described. The physical schemes and mathematical models of using types of reactors (well-stirred reactor with the prescribed change of parameters; adiabatic reactor; well-stirred reactor  $P$ ,  $H = const$ ) are presented. The algorithm and brief description of codes for calculation of combustion processes in reactors (scheme of Pirumov and the spline-integration method) are presented. The analytical calculation technique of the sensitivity coefficients as regards to the rate constants is offered. The numerical research for reacting system  $H+S+O+(N)$  are presented. The method of "engaging" intended for create of reduction reacting mechanisms is described and also are presented examples of generations of these mechanisms.

### Обозначения

- $A_j, n_j, E_j$  - параметры константы скорости  $j$ -ой реакции;
- $A_s^+, n_s^+, E_s^+$  - параметры константы скорости прямого направления  $s$ -ой обратимой реакции;
- $A_I, A_S, a_1, \dots, a_7$  - коэффициенты аппроксимации энтальпии и энтропии;
- $a_{ki}$  - число атомов  $k$ -го типа в  $i$ -ом веществе;
- $B_i$  - символ вещества;
- $C_{pi}$  - молярная теплоемкость  $i$ -го вещества;
- $H_i$  - молярная энтальпия  $i$ -ого вещества;
- $H$  - молярная энтальпия;
- $\Delta H_0^f$  - теплота образования;
- $h$  - массовая энтальпия;
- $h^+$  - массовая энтальпия на входе в реактор;

$h_n$  – шаг интегрирования;  
 $I_J$  – число шагов интегрирования, рассчитанных без перевычисления матрицы Якоби;  
 $J_h$  – максимально допустимое количество приближений на шаге интегрирования;  
 $J_n$  – количество итераций на  $n$ -ом шаге интегрирования;  
 $J_p$  – допустимое количество приближений без пересчета матрицы частных производных;  
 $J_2$  – минимально необходимое (для удвоения шага) число шагов интегрирования, выполненных без пересчета якобиана,  
 $K_j$  – константа равновесия  $j$ -ой реакции;  
 $k_j, k_s$  – константы скорости химических реакций;  
 $M_V$  – масса реагирующей смеси внутри реактора;  
 $m^+, m^-$  – массовый расход на входе и на выходе из реактора;  
 $m_b, m_c$  – число обратимых химических реакций;  
 $\dot{m}$  – массовый расход;  
 $n_a$  – число типов атомов в реагирующей смеси;  
 $n_b, n_c$  – общее число реагирующих веществ;  
 $P$  – давление;  
 $Q$  – потери тепла в реагирующей смеси на единицу массы;  
 $R_0$  – универсальная газовая постоянная;  
 $R_{is}, R_{Ts}$  – коэффициенты чувствительности;  
 $r_b$  – число реакций массообмена;  
 $r_i$  – мольная доля  $i$ -ого вещества;  
 $r_i^f$  – мольная доля  $i$ -ого вещества в реакторе на стационарном режиме;  
 $r_i^+$  – мольная доля  $i$ -ого вещества на входе в реактор;  
 $S^0$  – мольная энтропия при атмосферном давлении;  
 $T$  – температура реагирующей среды;  
 $T_f$  – температура в реакторе на стационарном режиме;  
 $\alpha_{ox}$  – коэффициент избытка окислителя;  
 $\Delta_x$  – максимально допустимое изменение неизвестной на шаге интегрирования;  
 $\delta r_k$  – ошибка расчета по атому  $k$ -того типа;  
 $\delta r_m$  – средняя ошибка расчета по атомам;  
 $\delta_m$  – индикатор точности вычислений;  
 $\varepsilon_N$  – максимально допустимая ошибка для завершения итераций на шаге интегрирования;  
 $\zeta$  – показатель сокращения механизма реакций;  
 $\mu_i$  – молекулярная масса  $i$ -ого вещества;  
 $\mu^+$  – средняя молекулярная масса реагентов;  
 $\mu_\Sigma$  – средняя молекулярная масса в реакторе;  
 $\nu'_{ij}, \nu''_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты  $i$ -го вещества в  $j$ -ой реакции;  
 $\nu_{ij}, n_{ij}$  – приведенные стехиометрические коэффициенты реакций;  
 $\sigma, \varepsilon/k$  – потенциальные параметры Леннарда-Джонса;  
 $\tau$  – время;  
 $\tau_p$  – время пребывания;  
 $\tau_f$  – время выхода на стационарный режим;  
 $\tau_{ex}$  – время затухания;

### Индексы

+ – прямое направление реакции;

- - обратное направление реакции;
- \* - “большая” молекула;
- $\theta$  – начальное значение;
- $r_f$  – “опорное” значение;
- $s$  – порядковый номер обратимой реакции.

## 1 Введение

Для численных исследований процессов горения в настоящее время широко используются программные комплексы, основанные на реакторном подходе. Их достоинством являются:

- инвариантность (т.е. распространимость на произвольные реагирующие системы);
- возможность: выполнения нуль-мерных и одномерных расчетов с большим набором химических реакций;
- учета разнообразных физических эффектов;
- оценки влияния отдельных реакций на процесс горения;
- определения коэффициентов чувствительности констант скоростей и температуры на характеристики реагирующей смеси;
- сравнения различных численных методов;
- формирования сокращенных механизмов реакций.

Среди таких комплексов известными являются пакет CHEMKIN [1] и отечественные разработки КИНКАТ [2], NERCHEM [3]. В таких пакетах можно выделить базовую и прикладную компоненту. Например, в базовую компоненту пакета CHEMKIN включены:

- модели и программы расчета горения в адиабатическом реакторе и в реакторе идеального смешения (с учетом поверхностных эффектов);
- применяемые численные схемы;
- алгоритм и процедура расчета коэффициентов чувствительности;
- файлы веществ и реакций.

Пакет имеет дружественный интерфейс и снабжен подробным описанием. На базе этого пакета исследователи [4, 5, 6, 7] создали разнообразные прикладные программы расчета процессов горения во фронте пламени, в соплах двигателей, в двухфазных течениях и т.д.

В статье [3] были описаны базовые компоненты пакета NERCHEM и некоторые прикладные программы, созданные на его основе. За прошедшее время базовая компонента была дополнена, и в настоящей работе сжато излагаются ранее созданные блоки и более подробно новые элементы математического и программного обеспечения. Настоящая статья включает следующие разделы:

- физические схемы процессов и математические модели реакторов;
- схемы интегрирования и алгоритм решения;
- краткое описание программного обеспечения;
- определение коэффициентов чувствительности;
- сокращение механизмов реакций.

## 2 Физические схемы процессов и математические модели реакторов

В базовом обеспечении пакета NERCHEM рассматриваются три типа реакторов:

- а) реактор идеального смешения  $P, T = var$  с заданными по времени изменениями  $P, T$  и с произвольным массообменом  $m^+ \neq m^-$  (Рис. 1а.).
- б) адиабатный реактор идеального вытеснения  $P, H = const$  (Рис. 1б.)
- в) реактор идеального смешения при  $P = const$  и  $m^+ = m^-$  (Рис. 1с.)

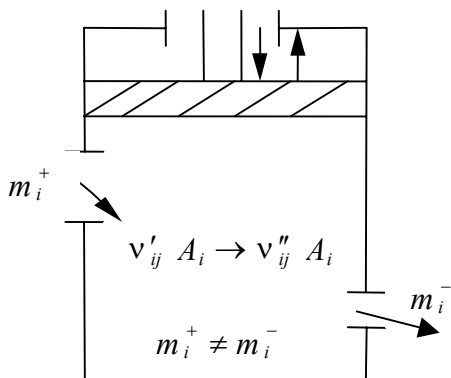


Рис. 1а. Реактор идеального смешения  
 $P, T = var$

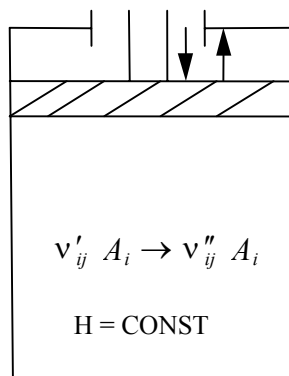


Рис. 1б. Реактор идеального вытеснения  
 $P, H = const$

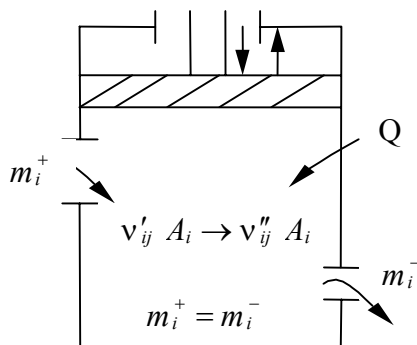


Рис. 1с. Реактор идеального смешения  
 $P, m = const$

Во всех типах реакторах протекают обратимые химические реакции, представленные в форме:



Константы скорости прямых реакций  $k_j^+$  являются функцией температуры и обычно выражаются формулой Аррениуса:

$$k_j^+ = A_j^+ T^{n_j^+} \exp(-E_j^+ / R_o T) \tag{2}$$

Константы скоростей обратных реакций определяются с помощью констант равновесия  $K_j$  по соотношениям:

$$k_j^- = k_j^+ / K_j ; \tag{3}$$

Для упрощения записи уравнений представим каждую обратимую реакцию как набор двух необратимых реакций (прямой и обратной). Кроме того, введем в рассмотрение односторонние реакции и “реакции” массообмена [8]:

$$\sum_{i=1}^{n_b} v'_{ij} B_i \rightarrow \sum_{i=1}^{n_b} v''_{ij} B_i ; \quad (4)$$

Тогда можно следующим образом преобразовать стехиометрические коэффициенты:

$$\begin{aligned} v_{ij} &= v''_{is} - v'_{is} ; & n_{ij} &= v'_{is} , & j &= s , & s &= 1, \dots, m_b , \\ v_{ij} &= v'_{is} - v''_{is} ; & n_{ij} &= v''_{is} , & j &= s + m_b , & s &= 1, \dots, m_b , \\ v_{ij} &= v''_{is} - v'_{is} ; & n_{ij} &= v'_{is} , & j &= s + m_b , & s &= (m_b + 1), \dots, (m_b + r_b) . \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно этим обозначениям прямые реакции имеют индексы  $j = 1, \dots, m_b$ , обратные реакции – индексы  $j = m_b + 1, \dots, 2m_b$ , и для реакций односторонних и массообмена запишем  $j = 2m_b + 1, \dots, 2m_b + r_b$ .

Для реактора  $P, T = var$  (Рис.1а.) математическая модель представлена уравнениями химической кинетики в виде:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \equiv f_{\gamma_i} ; \quad i, p, q = 1, \dots, n_b ; \quad j = 1, \dots, 2m_b + r_b \quad (6)$$

$$\text{где: } \Omega_j = k_j (P / R_0 T)^{\bar{m}_j} \exp\left(-\sum_p n_{pj} \gamma_p\right). \quad \gamma_i = -\ln r_i \quad \bar{m}_j = \sum_p n_{pj} + m_j - 1$$

$B_i$  – символ  $i$ -го вещества;  $m_i$  – индекс участия в  $j$ -ой реакции каталитической частицы  $M$  ( $m_j = 1$ , если частица  $M$  участвует в  $j$ -ой реакции и  $m_j = 0$ , если не участвует)

$$P = P(\tau); \quad T = T(\tau); \quad m^+(\tau) \neq m^-(\tau) \quad (7)$$

где процессы отвода и подвода веществ отражаются реакциями массообмена (см.[8]). Начальное состояние реагирующей смеси  $\gamma_i^0, T_0, P_0$  является заданным, и на него не накладывается особых ограничений.

Для адиабатического реактора  $P, H = const$  (Рис.1б.) предполагается отсутствие тепло-массообменных процессов. Уравнения химической кинетики представлены в виде (6). Кроме того, в модель реактора включено уравнение энергии в алгебраической форме:

$$h = \sum_i H_i r_i / \sum_i \mu_i r_i . \quad (8)$$

Для уменьшения объема вычислений уравнение (8) представляется в линеаризованной форме:

$$F_T \equiv T - T_{rf} - \sum_i (h \mu_i - H_i^{rf}) r_i / \sum_i C_{pi}^{rf} r_i = 0 \quad (9)$$

где значения “опорных” параметров  $H_i^{rf}, C_{pi}^{rf}$  определяются по аппроксимирующим полиномам с шагом  $\Delta T = 100\text{K}$ , что обеспечивает достаточную точность для большинства практически интересных проблем. Система уравнений (6) вместе с уравнением (9) в отсутствии массообмена и теплообмена с внешней средой образует модель адиабатического реактора (при  $P, H = const$ ). Начальное состояние реагирующей смеси  $\gamma_i^0, T_0, P_0$  является заданным, но начальную температуру необходимо задавать достаточно высокой, чтобы инициировать процесс горения.

Для реактора идеального смешения при  $P, m = const$  и  $m^+ = m^-$  (Рис. 1с.) допускается теплообмен с внешней средой с интенсивностью  $Q$  (потери тепла в реагирующей смеси на

единицу массы реагентов). Считается, что вначале смесь с параметрами  $r_i^0, T_0, h_0$  ( $h_0 = h = h^+ - Q$ ) находится в химическом равновесии. В ходе замены начальной смеси входным потоком происходит процесс горения, который ограничен временем пребывания  $\tau_p$  и чем меньше  $\tau_p$ , тем больше отклонение от этого равновесия.

Уравнения химической кинетики для реактора  $P$ ,  $m = const$  записываются в виде:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \left( \sum_j \nu_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j \nu_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \equiv f_{\gamma_i}, \quad (10)$$

где:  $\Omega_j = k_j \left( \frac{P}{R_0 T} \right)^{\bar{m}_j} \exp \left( - \sum_p n_{pj} \gamma_p \right)$ ;  $\bar{m}_j = m_j + \sum_p n_{pj} - 1$   $r_i^+, r_i^-$  – мольные доли

потока на входе и внутри реактора,  $h^+, h^-$  – соответствующие массовые энтальпии,  $\tau_p = M_v / m^+$ ;  $\mu_\Sigma = \sum_i r_i \mu_i$  – средняя молекулярная масса смеси в реакторе;  $M_v$  – масса реагирующей смеси внутри реактора.

В уравнениях (6,10) набор величин  $k_j$  ( $j = 1 \dots 2m_c$ ) представляет константы  $k_s^+$  прямого направления ( $j = 1 \dots m_c$ ) и константы  $k_s^-$  обратного направления ( $j = m_c + 1 \dots 2m_c$ )

Уравнение энергии запишем в алгебраической форме:

$$h = h^+ - Q = \sum_i H_i r_i / \sum_i \mu_i r_i \quad (11)$$

где:  $h$  – массовая энтальпия реагирующей смеси в реакторе ( $h = const$ );  $h^+$  – энтальпия реагентов, т.е. энтальпия смеси веществ, поступающих в реактор;  $Q$  – тепловые потери в реакторе, отнесенные к единице массы входного потока;  $H_i$  – мольная энтальпия  $i$ -го вещества, являющаяся функцией температуры.

Таким образом, модель реактора  $P$ ,  $m = const$  представляется уравнениями (10,11) с неизвестными  $\gamma_i$  и  $T$ , и необходимо определить их эволюцию до стационарного состояния, что практически происходит за время  $\tau_f \approx 10\tau_p$ .

Во всех представленных моделях реакторов для расчета характеристик гетерогенных реагирующих сред используется метод больших молекул предложенном Худяковым [9] и адаптированный для химически неравновесных систем в [8]

### 3 Схемы интегрирования и алгоритм решения

Алгоритм решения для всех созданных моделей в принципе является общим и использует одну из двух неявно-разностных схем: метод Пирумова [10] или метод сплайн – интегрирования [11]. В обоих методах дифференциальные уравнения на каждом шаге интегрирования представляются в конечно-разностной форме. Например, согласно методу Пирумова ( $\theta$ - методу) для уравнений химической кинетики (6) имеем:

$$F_i^{n+1} \equiv \gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n - h_n (\theta f_i(\langle \gamma_k^n \rangle) + (1 - \theta) f_i(\langle \gamma_k^{n+1} \rangle)) = 0 \quad (12)$$

где:  $\langle \gamma_k \rangle \equiv \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{n_s}$  и  $\theta = 0,4 \dots 0,5$ .

При этом алгебраические уравнения, например, (6) остаются без изменений. Решение полученной системы выполняется методом Ньютона на каждом шаге интегрирования. Например, для задачи адиабатического реактора неизвестные значения  $\gamma_i^{n+1}, T^{n+1}$  определяются по соотношениям (с некоторым начальным приближением):

$$x_k^{n+1,m+1} = x_k^{n+1,m} - \Delta x_k^{m+1} \quad (13)$$

где  $\Delta x_k^{m+1}$  определяется в ходе решения системы уравнений

$$\left[ \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right] \Delta x_k^{m+1} = -F_i^m \quad x = \gamma_i, T; \quad i, k = 1, \dots, (n_b + 1) \quad (14)$$

Перед началом итераций выполняется LU-декомпозиция якобиана [12], т.е. его разложение на произведение верхней и нижней треугольных матриц. Эта LU-матрица используется на нескольких шагах интегрирования (“замороженная” схема). Частные производные вычисляются аналитически, например:

$$\frac{\partial F_i}{\partial \gamma_k} = \delta_i^k + h_n (1 - \theta) \left[ e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \quad (15)$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial T} = h_n (1 - \theta) \left[ e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j \left( \frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) - \sum_p \sum_j v_{pj} \Omega_j \left( \frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) \right] \quad (16)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} = \left[ (h \mu_k - H_k^{rf}) r_k - C_{pk}^{rf} r_k (T - T_{rf}) \right] / \sum_q C_{pq}^{rf} r_q; \quad i, k, p = 1, \dots, n_b; \quad j = 1, \dots, 2m_b + r_b \quad (17)$$

что в отличие от численного определения производных позволяет сохранять замороженную LU-матрицу на большем числе шагов ( $\delta_i^k$  - символ Кронекера). В алгоритме в ходе расчета помимо основных характеристик реагирующей смеси подсчитываются следующие параметры:

- количество итераций на  $n$ -ом шаге интегрирования  $J_n$ ;
- максимальное относительное изменение значений  $x_i$  между итерациями на шаге интегрирования  $\varepsilon = \max_i \left| \Delta x_i^{m+1} / x_i^n \right|; \quad i = 1, \dots, n_b$ ;

- максимальное относительное изменение значения неизвестных  $x_i$  на шаге интегрирования  $\Delta = \max_i \left| (x_i^{n+1} - x_i^n) / x_i^n \right|;$

- число шагов интегрирования ( $I_J$ ), рассчитанных без перевычисления матрицы Якоби.

Величина шага интегрирования, а, следовательно, объем и точность вычислений, контролируются параметрами:

$\Delta_x$  – максимально допустимое значение величины  $\Delta$ ;

$\varepsilon_N$  – максимально допустимое значение величины  $\varepsilon$ ;

$J_h$  – максимально допустимое количество приближений на шаге интегрирования;

$J_p$  – допустимое количество приближений без пересчета матрицы частных производных;

$J_2$  – минимально необходимое (для удвоения шага) число шагов интегрирования, выполненных без пересчета якобиана.

Итерации на шаге завершаются, если:  $J_n > J_h$  или  $\varepsilon < \varepsilon_N$ .

Матрица частных производных перевычисляется на  $n$ -ом шаге, если  $J_n > J_p$ .

Удвоение шага интегрирования  $h_n$  происходит при совместном выполнении следующих условий:  $J_n \leq J_p$ ;  $\varepsilon < \varepsilon_N$ ;  $I_J > J_2$ ;  $\Delta \leq \Delta_x$ .

Дробление шага интегрирования происходит в случае выполнения одного из условий:

$\varepsilon > 3\varepsilon_N$  или  $\Delta > 3\Delta_x$ .

В остальных случаях шаг интегрирования  $h_n$  остается постоянным.

Длительная апробация метода Пирумова на различных типах задач и наборах исходных данных [3] позволила установить следующие значения параметров:  $\Delta_x = 0.005$ ;  $\varepsilon_N = 10^{-5}$ ;  $J_h = 12$ ;  $J_2 = 3$ ;  $J_p = 7$ .

Для проверки точности вычислений используются соотношения сохранения атомов, которые не применяются при интегрировании уравнений химической кинетики. Для каждого типа атомов показатель отклонения от сохранения атомов определяется по формуле:

$$\delta r_k = \frac{\left| \frac{\mu^e}{\mu^d} (\sum a_{ki} r_i^d + r_k^d) - (\sum a_{ki} r_i^e + r_k^e) \right|}{(\sum a_{ki} r_i^e + r_k^e)} \quad i = 1, \dots, n_b (k \neq i); \quad k = 1, \dots, n_a; \quad (18)$$

где: индексы  $e$  и  $d$  означают химически-равновесное и неравновесное значения, соответственно;  $n_a$  – число типов атомов в реагирующей смеси.

Используется также показатель средней ошибки по атомам:

$$\delta r_m = (\sum \delta r_k) / n_a. \quad (19)$$

В методе сплайн-интегрирования величины  $\gamma_i$ ,  $T$  на каждом шаге интегрирования ( $\tau_n, \dots, \tau_{n+1}$ ) аппроксимируются квадратичным полиномом:

$$\gamma_i^{n+1}(\tau) = \tilde{a}_i^{n+1} + \tilde{b}_i^{n+1} \tau + \tilde{c}_i^{n+1} \tau^2 \quad (20)$$

или в безразмерном виде:

$$\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau}) = a_i^{n+1} + b_i^{n+1} \bar{\tau} + c_i^{n+1} \bar{\tau}^2 \quad (21)$$

где:  $\bar{\tau} = (\tau - \tau_n) / h_{n+1}$ ;  $0 \leq \bar{\tau} \leq 1$ ;  $\gamma_i^{n+1}(0) = \gamma_i^n$ ;  $\gamma_i^{n+1}(1) = \gamma_i^{n+1}$  - значения  $\gamma_i$  в начале и в конце  $n+1$ -го шага интегрирования;  $a_i^{n+1}$ ,  $b_i^{n+1}$ ,  $c_i^{n+1}$  - неизвестные коэффициенты полинома.

Предполагается равенство значений искомого параметра  $\gamma_i$  и его производной на границе шагов интегрирования, т.е. справедливость равенств:

$$a) \gamma_i^n(1) = \gamma_i^{n+1}(0); \quad b) \frac{\partial \gamma_i^n(1)}{\partial \tau} = \frac{\partial \gamma_i^{n+1}(0)}{\partial \tau}; \quad (22)$$

Тогда, в соответствии с (22) получим:

$$a) a_i^{n+1} = a_i^n + b_i^n + c_i^n; \quad b) b_i^{n+1} = (b_i^n + 2c_i^n) \frac{h_{n+1}}{h_n}; \quad \text{д} \quad (23)$$

т.е. в начале итераций на интервале ( $\tau_n, \dots, \tau_{n+1}$ ) значения коэффициентов  $a_i^{n+1}$ ,  $b_i^{n+1}$  однозначно определены. Таким образом, в расчете по методу сплайн-интегрирования неизвестными остаются только коэффициенты  $c_i^{n+1}$  и уравнение (6) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d(a_i^{n+1} + b_i^{n+1} \bar{\tau} + c_i^{n+1} \bar{\tau}^2)}{d\bar{\tau}} = h_{n+1} \frac{d\gamma_i^{n+1}}{d\tau} = h_{n+1} f_i(< \gamma_k >) = h_{n+1} f_i(< a_k^{n+1} + b_k^{n+1} \bar{\tau} + c_k^{n+1} \bar{\tau}^2 >) \quad (24)$$

где  $h_{n+1} = \tau_{n+1} - \tau_n$ ;  $i = 1, \dots, n_s$  (кроме  $i = z$ ). Учитывая, что уравнение (24) записано для точки  $\tau_{n+1}$  (т.е.  $\bar{\tau}_{n+1} = 1$ ), получим следующую систему:

$$F_i^{n+1} \equiv b_i^{n+1} + 2c_i^{n+1} - h_{n+1} f_i(< c_k^{n+1} >) = 0 \quad (25)$$



Для совместного решения системы (25) с уравнениями типа (9) также используется метод Ньютона. Частные производные по составу (взамен (15)) также определяются аналитически:

$$\frac{\partial F_i}{\partial c_k} = 2\delta_i^k + h_{n+1} \left[ e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right] \quad (26)$$

учитывая, что  $\partial \gamma_i / \partial c_k = \delta_i^k$ . Начальное приближение при интегрировании на шаге  $(n+1)$  определяется из выражения:

$$c_{i,0}^{n+1} = c_i^n (h_{n+1}/h_n)^2, \quad (27)$$

которое получается из равенства вторых производных  $\gamma_i$  на границе интервалов  $(\tau_{n-1}, \dots, \tau_n)$  и  $(\tau_n, \dots, \tau_{n+1})$ .

В качестве примера приведем сравнение  $\theta$ -метода и метода сплайн-интегрирования (S-метода) для топлива «O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>» с набором компонентов: H, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HO, OH, HO<sub>2</sub> и кинетическим механизмом из 10 элементарных реакций [13] при следующих параметрах в адиабатическом реакторе:  $\alpha_{ок} = 2.016$ ;  $P = 1$  атм,  $T_0 = 1000$  К. Из предварительных расчетов для метода сплайн-интегрирования были установлены следующие параметры:  $J_h = 16$ ;  $J_2 = 3$ ;  $J_p = 9$ . По сравнению с  $\theta$ -методом установлены несколько более высокие значения  $J_h$  и  $J_p$ . Это обусловлено тем, что коэффициент  $c_i \ll \gamma_i$  и для его определения необходима более высокая точность. Для сравнения методов использовался индикатор отклонения от состояния равновесия ( $\delta_m$ ) определяемый по формуле:

$$\delta_m = \frac{1}{n_s + 1} \left[ \sum_i |r_i^d - r_i^e| + |T_d - T_e| \right] \quad (28)$$

где индексы означают:  $d$  – параметры химически неравновесной среды;  $e$  – параметры равновесия.

В качестве индикаторов объема вычислений использовались параметры, характеризующие основные вычислительные операции:

- $N_p$  - общее количество итераций на шагах интегрирования;
- $N_J$  - количество перевычислений матрицы Якоби.

В расчетах было определено влияние допустимого относительного изменения неизвестных на шаге интегрирования  $\Delta_x$  и допустимой погрешности приближений на шаге интегрирования  $\varepsilon_N$  на индикатор точности  $\delta_m$ .

*Влияние  $\varepsilon_N$ .* В этой серии расчетов были приняты следующие значения:  $\tau_f = 10^{-4}$  с,  $\Delta_x(S) = 0.01$ ,  $\Delta_x(\theta) = 0.005$  (табл.1). Из этой таблицы видно, что на всем интервале изменения  $\varepsilon_N$  индикатор погрешности  $\delta_m$  для  $\theta$ -метода имеет постоянные значения.

Таблица 1.

**Зависимость погрешности  $\delta_m$  от  $\varepsilon_N$ .  $\Delta_x(S) = 0.01$ ,  $\Delta_x(\theta) = 0.005$**

Параметр $\varepsilon_N$	$10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$
$\delta_m(S) \cdot 10^4$	2.69	2.69	2.69	2.69	2.74	4.04	7.92
$\delta_m(\theta) \cdot 10^4$	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5

Как видно, минимальная погрешность отклонения от равновесия наблюдается в S-методе:  $\delta_m(S) \approx \delta_m(\theta)/15$  при малых  $\delta_m$ . Однако при больших значениях допустимой погрешности на итерации ( $\varepsilon_N = 10^{-4}$ ) погрешность  $\delta_m$  в S-методе возрастает.

Влияние  $\Delta_x$ . Принимая во внимание  $c_i \ll \gamma_i$ , были установлены следующие значения  $\varepsilon_N(\theta) = 10^{-5}$  и  $\varepsilon_N(S) = 0.5 \cdot 10^{-6}$ . Здесь были проведены расчеты при  $\tau_f = 10^{-4}$  с, в которых значение  $\Delta_x$  варьировалось в интервале 0.001... 0.08. Погрешности ( $\delta_m$ ) для сравниваемых методов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние параметра  $\Delta_x$  на погрешность  $\delta_m$ .  $\varepsilon_N(\theta) = 10^{-5}$  и  $\varepsilon_N(S) = 0.5 \cdot 10^{-6}$ .

$\Delta_x$	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.04	0.08
$\delta_m(S) \cdot 10^4$	3.04	3.01	2.71	2.69	6.89	10.88	82.2
$\delta_m(\theta) \cdot 10^4$	10.6	18.7	46.2	94.9	210	446	604

Из табл. 2 видно, что при одинаковых значениях  $\Delta_x$  метод сплайн-интегрирования демонстрирует высокую точность. Если же сравнивать расчеты с одинаковой погрешностью (допустим,  $\delta_m \approx 0.1\%$ , тогда:  $\Delta_x(\theta) = 0.001$ ;  $\Delta_x(S) = 0.04$ ), то метод сплайн-интегрирования дает лучшую экономичность (более, чем в 2 раза).

#### 4 Краткое описание базового программного обеспечения

Базовое программное обеспечение включает набор программ расчета процессов горения в реакторах, а именно:

- RISPT (реактор идеального смешения при  $P, T = var$ , рис.1a);
- ADIABAT (реактор идеального вытеснения при  $P, H = const$ , рис.1b);
- RISQ (реактор идеального смешения при  $P, m = const$ , с теплообменом; рис.1c)
- RISAG (реактор RISQ с расчетом коэффициентов чувствительности)
- RISTV (реактор RISQ с генерацией и сокращенных механизмов)

и несколько вспомогательных программ.

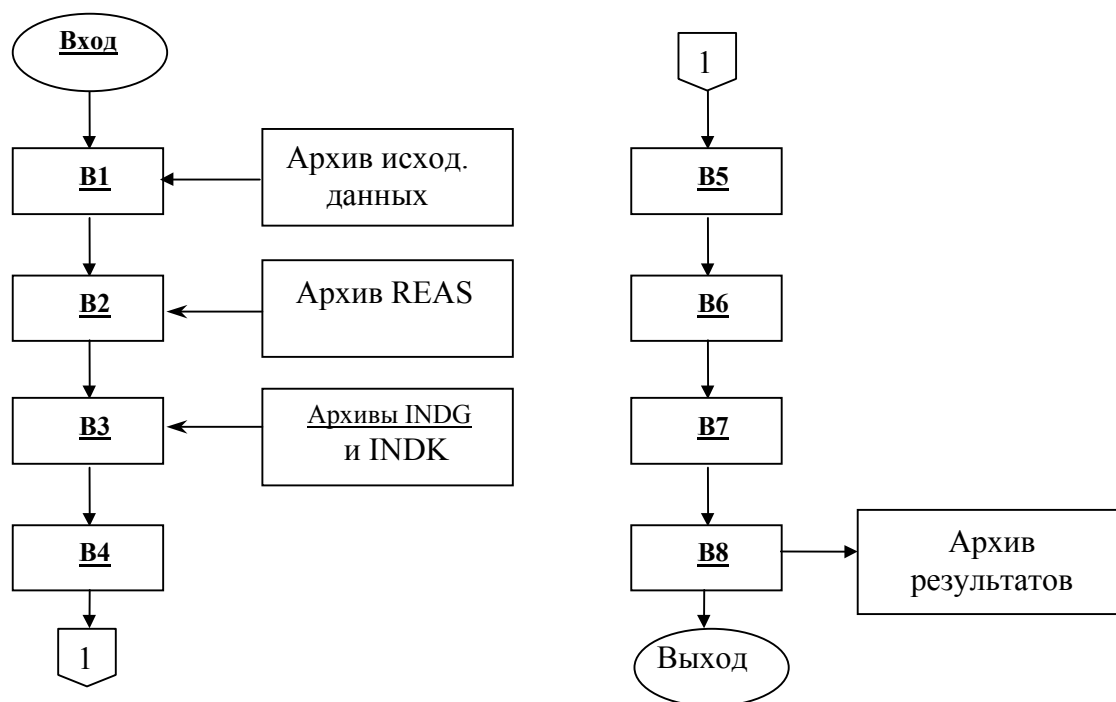


Рис. 2. Принципиальная блок-схема базовой программы ADIABAT

Основные программы в принципе имеют одинаковую структуру, написаны на языке FORTRAN-90, имеют дружественный интерфейс, динамическое описание массивов, являются инвариантными, могут прогнозировать малые мольные доли, учитывают конденсированную фазу в продуктах сгорания, а константы скорости обратных реакций определяются автоматически по константам скорости прямых реакций и константам равновесия [8].

Принципиальная схема одной из этих программ (ADIABAT) показана на рис.2, где:

- блок В1 считывает информацию из исходного файла, который содержит: КС (код реагирующей среды),  $P$ ,  $T_0$ ,  $r_{i0}$ ,  $\tau_f$ ,  $h_0$  (начальный шаг интегрирования) и параметры контроля расчета;

- блок В2 считывает по коду КС информацию о заданной реагирующей среде из файла REAS, структура которого показана в табл. 3.

Эта таблица содержит строку кода КС, строки набора веществ ( $B_i, B_i^*$ ) в данной реагирующей среде и механизм химических реакций, который включает для каждой реакции ее символьную запись и коэффициенты  $A_j^+$ ,  $n_j^+$ ,  $E_j^+$  аррениусовой зависимости для констант скорости прямых реакций.

Таблица 3

Пример из файла реагирующих сред REAS

O2+H2				!Код реагирующей среды
H, H2, O, O2, H2O1, O1H1, H1O2;				!Набор веществ
O2+H2O1=H1O2+O1H1	14.8	0	73060	!Формула реакции, $lgA$ , $n$ , $E$
O2+H2=2O1H1	12.403	0	39000	—//—
H2 + O1H1 = H2O1 + H	13.382	0	5200	—//—
H+O2=O1H1+O	14.3	0	16700	—//—
2O1H1=H2O1+O	13.159	0	0	—//—
2O+M=O2+M	15.258	0	0	—//—
H+M+O1H1=H2O1+M	16.559	0	0	—//—
O+H+M=O1H1+M	16.1615	0	0	—//—
H2+H+O2=H2O1+O1H1	18.0	0	0	!Формула реакции, $lgA$ , $n$ , $E$

- блок В3 считывает из файлов INDG и INDK по символам веществ  $B_i, B_i^*$  информацию о коэффициентах теплофизических и термодинамических свойств веществ:  $\mu$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon/\kappa$ ,  $A_S$ ,  $A_I$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$ ,  $a_6$ ,  $a_7$ ,  $z_v$ ,  $T_{min}$ ,  $T_{max}$ . Фрагменты этих файлов представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Пример из файла газообразных веществ INDG

H					!Символ вещества
0.100799E1	0.212000E1	0.505399E3	0.334136E2	0.506386E5	! $\mu$ , $\sigma$ , $\varepsilon/\kappa$ , $A_S$ , $A_I$
0.497335E4	-0.705295E1	0.464247E1	-0.162988E1	0.312332E0	! $a_1$ , $a_2$ , $a_3$ , $a_4$ , $a_5$
-0.507867E1	0.121980E2	0.100000E1	300.0	5000.0	! $a_6$ , $a_7$ , $v_a$ , $T_{min}$ , $T_{max}$

Таблица 5

## Пример из файла конденсированных веществ INDK

AL2O3*	101.96		!Символ вещества, $\mu$
900.	2326.	6000.	! T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> , T <sub>3</sub>
0.765385E01	0.396356E02	0.486349E02	! A <sub>S1</sub> , A <sub>S2</sub> , A <sub>S3</sub>
-0.404692E06	-0.409829E06	-0.402946E06	! A <sub>I1</sub> , A <sub>I2</sub> , A <sub>I3</sub> ,
0.748686E04	0.262364E05	0.389306E05	! a <sub>11</sub> , a <sub>12</sub> , a <sub>13</sub>
0.249092E05	0.168176E04	-0.133173E00	! a <sub>21</sub> , a <sub>22</sub> , a <sub>23</sub>
-0.966457E04	0.549886E02	0.997356E02	! a <sub>31</sub> , a <sub>32</sub> , a <sub>33</sub>
0.554300E04	0.554300E04	0.554300E04	! b <sub>01</sub> , b <sub>02</sub> , b <sub>03</sub>
-0.108000E04	-0.108000E04	-0.108000E04	! b <sub>11</sub> , b <sub>12</sub> , b <sub>13</sub>

b<sub>01</sub>,..., b<sub>13</sub> – коэффициенты аппроксимации плотности конденсата.

Для расчета  $H_i, S_i^0$  используются формулы из базы данных ТТИ [14]:

а) для газообразных веществ:

$$H = A_I + \sum_{q=1}^7 a_q x^q \quad x = 0,001 \cdot T; \quad T=300...5000\text{K.} \quad (29)$$

$$S^0 = A_s + 10^{-3} a_1 \ln x + \sum_{q=2}^7 \frac{q}{q-1} a_q x^{q-1} \quad (30)$$

б) для конденсированных веществ:

$$H = a_I + \sum_{q=1}^3 a_q x^q; \quad x = 0,001 \cdot T; \quad (31)$$

$$S^0 = a_s + 10^{-3} a_1 \ln x + \sum_{q=2}^3 \frac{q}{q-1} a_q x^{q-1}; \quad (32)$$

- блок В4 выполняет лингвистический анализ символьной информации, присваивание номеров реакциям и веществам, проверку на отсутствие ошибок в записи реакций и формирует вспомогательные матрицы для расчета химического равновесия ( $P, H = \text{const}$ ) и т.д.;

- блок В5 реализует расчет химического равновесия при  $P, h = \text{const}$  (если это необходимо);

- блок В6 выполняет предварительные вычисления для химически неравновесного расчета: определяет “опорные” параметры  $H_i^{rf}, C_i^{rf}$ ; константы скоростей обратных реакций  $k_j^-$  и формирует координирующие матрицы для расчета правых частей уравнений химической кинетики;

- блок В7 реализует химически-неравновесный расчет изменения состава реагирующей смеси по уравнениям (6, 9) в условиях адиабатного реактора;

- блок В8 выполняет заключительные расчеты, определяет показатели погрешности и записывает результаты расчета в выходной файл.

Структуры входного и выходного файлов ассоциированы только с конкретными программами ADIABAT, RISQ, RISTV, RISTP, RISAG, в то время как файлы REAS, INDG, INDK являются общими для всех программ пакета NERCHEM и образуют основную базу данных этого пакета. Отметим, что существует ряд аналогичных баз данных о веществах и реакциях, например: LEEDS [15], BURCAT [16], THERMO [17], IVTANTERMO [18], в которых формы аппроксимирующих полиномов термодинамических свойств веществ

отличается от форм (29, 30). Например, в базе IVTANTERMO энтальпия и энтропия газообразных веществ представляются зависимостями:

$$H = \Delta H_f^o + 10^4[-2a_{-2}x^{-1} - a_{-1} + a_Lx + a_1x^2 + 2a_2x^3 + 3a_3x^4] \quad (33)$$

$$S^o = -a_{-2}x^{-2} + a_L \ln x + a_0 + a_L + 2a_1x + 3a_2x^2 + 4a_3x^3 \quad x = 0.0001 \cdot T \quad (34)$$

на одном или нескольких температурных интервалах ( $a_2, \dots, a_3$  – коэффициенты аппроксимации). Однако, благодаря созданию модуля переаппроксимации APPR1 можно легко расширить базу данных NERCHEM данными о веществах из других баз.

Известный пакет CHEMKIN [1] также использует реакторный подход и включает ряд базовых программ (AURORA, GAZ\_PHASE, PLUG и т.д.). Этот пакет, как и NERCHEM, является инвариантным относительно реагирующей среды, но имеет значительные отличия, например:

- пакеты используют разные базы данных по веществам: NERCHEM – базу ТТИ [14], а CHEMKIN – базу типа THERMO [17];
- в CHEMKIN применяется традиционная форма уравнений химической кинетики, а в NERCHEM – экспоненциальная форма;
- для интегрирования уравнений в CHEMKIN используется метод Gear, а в NERCHEM – метод Пирумова или сплайн-интегрирования.

Поэтому является важным сравнение результатов расчетов по базовым программам этих пакетов (в CHEMKIN также включена программа расчета процессов для условий адиабатного реактора  $P, h = \text{const}$ ). Сравнение проводилось для реагирующей среды, включающей вещества H, O, N, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO и 23 реакций. На рис. 3 и 4 представлены некоторые результаты сравнения, а именно изменение во времени температуры и состава реагирующей смеси при  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T_0 = 1000 \text{ К}$  и начальном составе:  $r_{H_2} = 0.244$ ,  $r_{O_2} = 0.732$  и  $r_{N_2} = 0.024$ . Как видно, результаты расчетов очень близки друг к другу, несмотря на вышеупомянутые отличия.

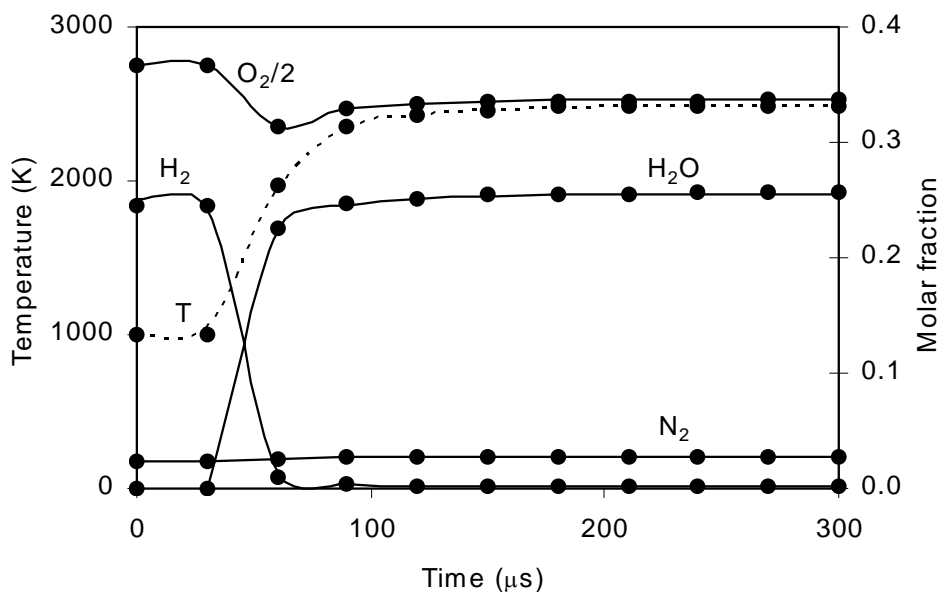


Рис. 3. Изменение во времени мольных долей веществ H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и температуры NERCHEM —, CHEMKIN ●

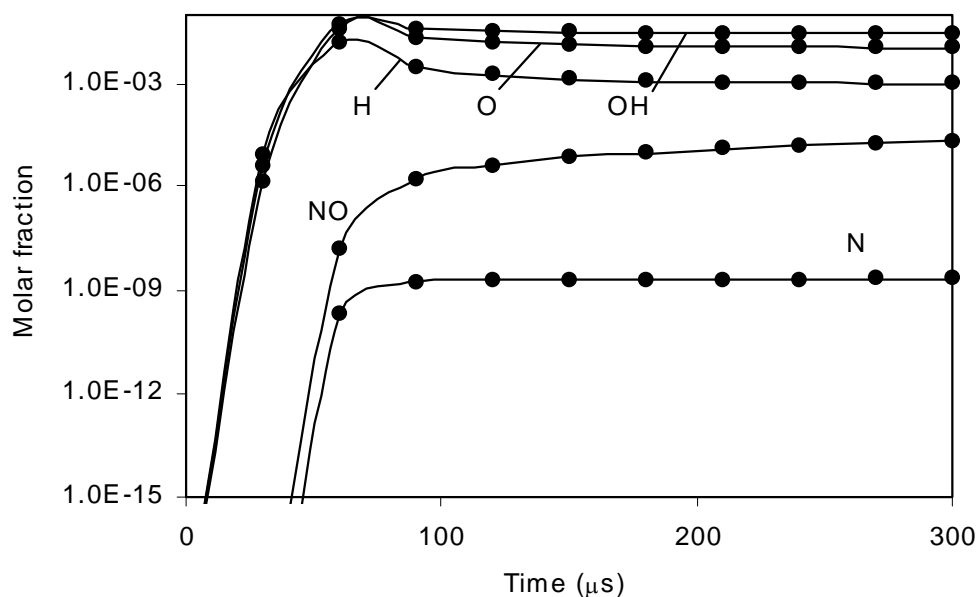


Рис.4. Изменение во времени мольных долей веществ NO, H, O, OH, N  
NERCHEM —, CHEMKIN •

## 5 Определение коэффициентов чувствительности реакций

Важным инструментом для моделирования процессов горения является анализ чувствительности состава и температуры реагирующей среды, относительно констант скорости химических реакций. Известно, что [19, 20, 21], константы скорости реакций ( $k_s$ ) часто определяются со значительными ошибками до 2-х, 3-х порядков. Поэтому, возникают проблемы:

- оценки влияния констант на принципиальные характеристики горения;
- выявление реакций, для которых необходимо определить константы  $k_s$  с минимальной погрешностью.

Разработка техники анализа чувствительности была начата десятки лет назад и уже опубликованы многочисленные исследования по этой тематике [19, 22, 23, 24]. В этих публикациях рассматриваются различные подходы для выполнения такого анализа. Одна из самых известных среди них основана на модели реактора идеального смешения [22, 24] с определением коэффициентов чувствительности, то есть производных типа  $(\partial r_i / \partial k_s, \partial T / \partial k_s)$  в стационарном состоянии реактора для каждой реакции механизма. Обычно эти коэффициенты определяются численно с предварительным расчетом двух стационарных состояний с различными значениями  $k_s$ . Данный подход используется как в традиционных [24], так и в современных разработках [1]. Однако, при численном определении производных требуется задать значения приращений  $\Delta \gamma_i, \Delta T, \Delta k_s$ . Выбор этих приращений является шагом в значительной мере интуитивным и трудно поддающимся алгоритмизации [25], особенно для инвариантных программ расчета реагирующих систем. Для устранения этих затруднений, в работе [26], был предложен аналитический метод расчета коэффициентов чувствительности, который базируется на уравнениях химической кинетики в экспоненциальной форме. Этот метод был реализован в программе RISAG, которая включена в базовое программное обеспечение пакета NERCHEM

Техника вычисления коэффициентов чувствительности. Коэффициенты чувствительности определяются для стационарного состояния реактора, когда правые части уравнений (9,10) становятся равными нулю. Параметрами, для которых выполняется собственно анализ чувствительности, являются только константы скорости прямых направлений  $k_s^+$  ( $s = 1 \dots m_c$ ), потому что константы обратных направлений  $k_s^-$  вычисляются по формулам (3) и не являются независимыми параметрами. Из уравнений (9,10) для стационарного режима:

$$f_{\gamma_i} = -e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j + \sum_q \frac{r_q^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} = 0 \quad (35)$$

$$F_T \equiv T - T_{rf} - \sum_i (h \mu_i - H_i^{rf}) r_i / \sum_i C_{pi}^{rf} r_i = 0 \quad (9)$$

можно записать:

$$\sum_k \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} + \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s^+} = - \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} \quad (36)$$

$i, k = 1 \dots n_c; s = 1 \dots m_c$

$$\sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} + \frac{\partial F_T}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial k_s^+} = - \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+},$$

где неизвестными являются:  $\frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+}, \frac{\partial T}{\partial k_s^+}$  в количестве  $(n_c + 1)$  для каждой  $s$ -ой обратимой реакции. Но, как указано в [24], более удобно применять коэффициенты чувствительности в форме:

$$R_{is} = \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln k_s^+} = - \frac{k_s^+ \partial \gamma_k}{\partial k_s^+}; \quad R_{Ts} = \frac{\partial \ln T}{\partial \ln k_s^+} = \frac{k_s^+ \partial T}{T \partial k_s^+}. \quad (37)$$

Эти коэффициенты оценивают относительные изменения  $r_i$  и  $T$ , если константы  $k_s^+$  увеличиваются в два раза. Учитывая формулы (37) можно записать систему линейных уравнений (36) в виде:

$$\sum_k \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} \left( k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} \right) + \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \left( k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = - k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} \quad (38)$$

$$\sum_k \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} \left( k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+} \right) + \frac{\partial F_T}{\partial T} \left( k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right) = - k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+}$$

где неизвестными являются  $X_s \equiv [X_{is}, X_{Ts}] \equiv \left[ k_s^+ \frac{\partial \gamma_k}{\partial k_s^+}, k_s^+ \frac{\partial T}{\partial k_s^+} \right]$  или в форме:

$$A \cdot X_s = B_s, \quad (39)$$

$$\text{где } A = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} & \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} \\ \frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} & \frac{\partial F_T}{\partial T} \end{bmatrix}, \quad B_s = \left[ -k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+}, -k_s^+ \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} \right].$$

В отличие от работ [1, 22, 24], в предлагаемой нами технике расчета коэффициентов  $R_{is}$  и  $R_{Ts}$ , матрица  $A$  и вектор  $B_s$  определяются аналитически. Из уравнения (9) легко получить:

$$\frac{\partial F_T}{\partial T} = 1; \quad \frac{\partial F_T}{\partial k_s^+} = 0 \quad (40)$$

$$\frac{\partial F_T}{\partial \gamma_k} = \left[ (h\mu_k - H_k^{rf})r_k - C_{pk}^{rf}r_k(T - T_{rf}) \right] / \sum_q C_{pq}^{rf}r_q. \quad (41)$$

Тогда после ряда преобразований для производных  $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k}$  получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial \gamma_k} = & -\delta_i^k e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_\Sigma}{\mu^+ \tau_p} \right) + e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_i^+ \mu_k r_k}{\mu^+ \tau_p} \right) - \\ & - \sum_q \left( \sum_j v_{qj} n_{kj} \Omega_j + \frac{r_q^+ \mu_k r_k}{\mu^+ \tau_p} \right). \end{aligned} \quad (42)$$

Производные  $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T}$  после некоторых трансформаций предстанут в виде:

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial T} = e^{\gamma_i} \left( \sum_j v_{ij} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} \right) - \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \frac{\bar{m}_j}{T} \quad (43)$$

а для производных  $\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+}$  получим:

$$\frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} = \frac{\Omega_s - \Omega_{s+mc}}{k_s^+} \left( -e^{\gamma_i} v_{is} + \sum_q v_{qs} \right). \quad (44)$$

Тогда вектор  $B_s \equiv [B_{is}, B_{Ts}]$  представляется в виде:

$$B_{is} = -k_s^+ \frac{\partial f_{\gamma_i}}{\partial k_s^+} = (\Omega_s - \Omega_{s+mc}) \cdot \left( e^{\gamma_i} v_{is} - \sum_q v_{qs} \right); \quad B_{Ts} = 0. \quad (45)$$

Решая систему линейных уравнений (38) получаем корни  $X_s$ , из которых определяются коэффициенты чувствительности:

$$R_{is} = -X_{is}; \quad R_{Ts} = X_{Ts}/T \quad i = 1 \dots n_c. \quad (46)$$

С целью обоснования достоверности нашей программы RISAG было проведено сравнение с результатами, полученными по программе "AURORA" (пакет CHEMKIN). Для реагирующей среды "Н + О", включающей 9 веществ (О, О<sub>2</sub>, Н, Н<sub>2</sub>, ОН, Н<sub>2</sub>О, НО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)



и 19 реакций (таблица 6), где символы и числа между “/ /” означают вещество и его степень каталитичности. Например, в реакции 9 фрагмент /H<sub>2</sub>O/21/ означает, что вещество H<sub>2</sub>O имеет каталитическую эффективность в 21 раз большую, чем обобщенная частица M.

Таблица 6.

## Механизм реакций для среды “Н + О”

№	Реакции	lg A <sub>s</sub> <sup>+</sup>	n <sub>s</sub> <sup>+</sup>	E <sub>s</sub> <sup>+</sup>
1	H + O <sub>2</sub> = O + OH	16.707	-0.82	16510
2	H <sub>2</sub> + O = H + OH	10.255	1.00	8830
3	H <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + H	9.079	1.30	3630
4	OH + OH = H <sub>2</sub> O + O	8.778	1.30	0
5	H + OH + M = H <sub>2</sub> O + M H <sub>2</sub> O / 20	23.875	-2.60	0
6	O <sub>2</sub> + M = O + O + M	11.279	0.50	95560
7	H <sub>2</sub> + M = H + H + M H <sub>2</sub> O / 6 / H / 2 / H <sub>2</sub> / 3	12.342	0.50	92600
8	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = OH + OH	13.230	0.00	47780
9	H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M H <sub>2</sub> / 3 / H <sub>2</sub> O / 21 / O <sub>2</sub> / 0 / N <sub>2</sub> / 0	18.322	-1.00	0
10	H + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	19.826	-1.42	0
11	H + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	19.826	-1.42	0
12	HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	13.398	0.00	700
13	HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	14.398	0.00	1900
14	HO <sub>2</sub> + O = OH + O <sub>2</sub>	13.681	0.00	1000
15	HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	13.699	0.00	1000
16	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	12.301	0.00	0
17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = OH + OH + M	17.079	0.00	45500
18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	12.230	0.00	3750
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	13.000	0.00	1800

Сравнительный расчет выполнялся при следующих исходных данных:  $\tau_p = 0.3 \cdot 10^{-4}$  сек;  $Q = 0$ ;  $T^+ = 298K$ ;  $P = 10^5$  Па;  $\tau_f = 10\tau_p$ ; состав реагентов:  $r_{N_2}^+ = 0.5563$ ;  $r_{O_2}^+ = 0.1305$ ;  $r_{H_2}^+ = 0.3132$ . Значения параметров контроля расчета оставались номинальными. В табл. 7 представлены коэффициенты  $R_{is}$ ,  $R_{Ts}$ , полученные по программам AURORA и RISAG.

Сравнивая эти значения можно заключить, что программы AURORA и RISAG дают весьма близкие результаты, несмотря на различия в базах данных по веществам, и то, что в программе AURORA коэффициенты  $R_{is}$ ,  $R_{Ts}$  определяются численно. При этом достоинством нашей модели является аналитическое определение этих коэффициентов, что обеспечивает: их более точное вычисление; значительное уменьшение объема вычислений; высокую надежность получения результатов.

Таблица 7.

Коэффициенты чувствительности  $R_{is}, R_{Ts}$  (программы RISAG и "AURORA")

№	Реакции	Код	Коэффициенты чувствительности ( $R_{is}, R_{Ts}$ )								
			O	O <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub>	OH	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$T_f$
1	H + O <sub>2</sub> = O + OH	RIS	0.44	-0.32	0.09	-0.18	0.34	-0.34	0.06	0.39	0.02
		Aurora	0.41	-0.29	0.09	-0.17	0.31	-0.31	0.05	0.37	0.02
2	H <sub>2</sub> + O = H + OH	RIS	-0.13	-0.09	0.05	-0.08	0.13	-0.11	0.02	0.11	0.01
		Aurora	-0.14	-0.10	0.06	-0.08	0.14	-0.12	0.03	0.12	0.02
3	H <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + H	RIS	0.01	-0.15	0.09	-0.12	-0.06	-0.15	0.04	-0.21	0.01
		Aurora	0.03	-0.15	0.10	-0.13	-0.08	-0.16	0.04	-0.24	0.01
4	OH + OH = H <sub>2</sub> O + O	RIS	-0.03	-0.01		-0.01	0.03	-0.01		0.03	
		Aurora	-0.02				0.02			0.02	
5	H + OH + M = H <sub>2</sub> O + M	RIS	-0.05	-0.05	-0.06	-0.01	0.05	-0.13	0.02	-0.07	0.03
		Aurora	-0.04	-0.04	-0.06		0.05	-0.11	0.02	-0.08	0.03
7	H <sub>2</sub> + M = H + H + M	RIS	-0.06	-0.04	-0.09	0.01	0.07	-0.14	0.02	-0.06	0.04
		Aurora	-0.06	-0.04	-0.09		0.07	-0.14	0.02	-0.07	0.05
9	H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M	RIS		-0.13	-0.05	-0.05	0.18	0.59	0.03	0.06	0.05
		Aurora		-0.14	-0.05	-0.06	0.19	0.58	0.04	0.05	0.05
11	H + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	RIS		-0.03	-0.01	-0.01	0.03	0.12	0.01	0.01	0.01
		Aurora		-0.03		-0.01	0.04	0.11			0.01
12	HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	RIS	-0.01	0.01	-0.01	0.01	-0.02	-0.11		-0.02	
		Aurora		0.02			-0.02	-0.11		-0.02	
13	HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	RIS	0.01	-0.02	0.01	-0.01	0.02	-0.85		0.02	
		Aurora	0.01	-0.02		-0.01	0.02	-0.85		0.02	
17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = OH + OH + M	RIS						0.01		0.83	
		Aurora								0.82	
18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	RIS								-0.36	
		Aurora								-0.37	
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	RIS								-0.43	
		Aurora								-0.40	

*Пример.* Известно, что в реакторе идеального смешения процессы горения протекают при условии  $\tau_p > \tau_{ex}$ , где  $\tau_{ex}$  - некоторый параметр, называемый временем затухания. Вблизи значений  $\tau_p \approx \tau_{ex}$  (но при  $\tau_p > \tau_{ex}$ ) техника численного определения коэффициентов чувствительности является весьма ненадежной, т.к. при выборе приращений  $\Delta\gamma_i, \Delta T, \Delta k_s$  можно случайно «перевести» реагирующую систему в область затухания, что приведет к неверным значениям коэффициентов чувствительности. Поэтому в литературе практически не встречаются исследования по анализу чувствительности для реагирующих систем в области, близкой к зоне затухания. Однако при аналитическом определении такие затруднения отсутствуют и расчеты вблизи зоны затухания легко выполнимы. В качестве примера можно привести результаты, полученные для реагирующей среды "S + O + H + (N)", описываемой сокращенным механизмом GS( $\zeta = 0.3$ ), который включает 15 веществ и 26 реакций (п.6).

Таблица 8.

Коэффициенты чувствительности при  $\alpha_{ok} = 1, P = 1 \text{ атм.}, T_0 = 1600\text{К}, \tau_p \approx \tau_{ex}$ 

№	Реакции	H	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	T <sub>f</sub>
R1	H <sub>2</sub> S+M=H <sub>2</sub> +S+ M	-0.001	-0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
R2	H <sub>2</sub> S+H=HS+ H <sub>2</sub>	-1.080	-0.659	0.087	-0.014	0.077	-0.030	-0.027
R3	H <sub>2</sub> S+O=HS+ OH	-0.017	-0.440	0.046	0.007	-0.048	-0.025	-0.015
R4	H <sub>2</sub> S+OH=HS+H <sub>2</sub> O	0.806	4.350	-0.603	0.132	-0.756	0.191	0.186
R5	H <sub>2</sub> S+S=HS+ HS	-0.010	-0.056	0.007	-0.001	0.005	-0.003	-0.002
R6	H <sub>2</sub> S+S=HS <sub>2</sub> + H	-0.007	-0.068	0.009	-0.001	0.007	-0.003	-0.003
R7	HS+O=SO+ H	-0.574	-2.990	0.430	-0.093	0.533	-0.137	-0.133
R8	HS+OH=H <sub>2</sub> O+ S	0.209	1.150	-0.156	0.027	-0.149	0.054	0.049
R9	HS+O <sub>2</sub> =HSO+ O	0.247	1.420	-0.179	0.033	-0.190	0.060	0.055
R10	S+OH=SO+ H	-0.071	-0.352	0.051	-0.011	0.064	-0.016	-0.016
R11	S+O <sub>2</sub> =SO+ O	0.671	4.760	-0.545	0.088	-0.485	0.193	0.171
R12	2HS=S <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	-0.859	-4.090	0.541	-0.090	0.503	-0.189	-0.168
R13	HS+S=S <sub>2</sub> +H	-0.161	-1.250	0.166	-0.027	0.149	-0.059	-0.052
R14	S <sub>2</sub> +H+M=HS <sub>2</sub> + M	0.001	0.012	-0.002	0.000	-0.001	0.001	0.001
R15	S <sub>2</sub> +O=SO+S	-0.009	1.370	-0.150	0.001	0.009	0.067	0.048
R16	HS <sub>2</sub> +OH=S <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	-0.028	-0.225	0.030	-0.005	0.026	-0.011	-0.009
R17	HS <sub>2</sub> +S=S <sub>2</sub> +HS	-0.020	-0.141	0.019	-0.003	0.017	-0.007	-0.006
R18	SO+OH=SO <sub>2</sub> +H	-0.931	-4.960	0.685	-0.143	0.817	-0.220	-0.211
R19	SO+O <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> +O	1.090	6.680	-0.839	0.157	-0.886	0.286	0.263
R20	2SO=SO <sub>2</sub> +S	0.026	0.292	-0.026	0.002	-0.009	0.010	0.008
R21	HSO+O <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> + OH	0.079	0.535	-0.063	0.012	-0.062	0.022	0.020
R22	S+OH=HS+O	0.703	2.680	-0.404	0.099	-0.571	0.121	0.124
R23	HS+O <sub>2</sub> =SO+OH	0.379	2.260	-0.277	0.051	-0.286	0.094	0.086
R24	H+O <sub>2</sub> =O+OH	0.028	0.153	-0.021	0.004	-0.024	0.007	0.006
R25	H <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+H	0.003	0.004	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000
R26	OH+OH=H <sub>2</sub> O+O	-0.012	-0.087	0.011	-0.001	0.008	-0.004	-0.004

В таблице 8 показаны значения  $R_{is}, R_{Ts}$  для варианта  $T_0 = 1600 \text{ К}, \alpha_{ok} = 1, P = 1 \text{ атм.}, \tau_p \approx \tau_{ex}$ . Для многих реакций коэффициенты чувствительности являются значительными (см. строки R4, R7, R18, R19, R22). В частности для вещества H<sub>2</sub> имеем по ряду реакций  $R_{H_2,s} \gg 1$ . Это означает, что небольшие изменения в константах скорости  $k_s^+$  приводят к существенным изменениям в значениях  $r_{H_2}^f$ . Температура  $T_f$  и концентрации основных веществ в продуктах сгорания  $r_{SO_2}^f$  и  $r_{H_2O}^f$  также заметно изменяются при варьировании констант скоростей многих реакций. Например, для реакции (R4) имеем:  $R_{4,H_2O} = 0.132, R_{4,SO_2} = 0.191, R_{4,T} = 0.186$ . Такие высокие значения связаны с тем, что режим работы

реактора находится вблизи зоны затухания. В таблице 9 показаны коэффициенты чувствительности для варианта  $\alpha_{ok} = 1$ ,  $P = 1$  атм.,  $T_0 = 1600\text{K}$ ,  $\tau_p \approx 10\tau_{ex}$  (т.е. для точки, находящейся далеко от линии затухания). Как видно, уровень коэффициентов  $R_{is}$ ,  $R_{Ts}$  в этом случае значительно снижается, особенно для основных компонентов продуктов сгорания и температуры:  $\max|R_{H_2O,s}| = 0.013$ ,  $\max|R_{SO_2,s}| = 0.017$ ,  $\max|R_{T,s}| = 0.017$ . При дальнейшем увеличении  $\tau_p$  коэффициенты чувствительности в общем случае уменьшаются, так как реагирующая система приближается к химическому равновесию, при котором эти коэффициенты становятся равными нулю (см. соотношение (45)).

Таблица 9.

**Коэффициенты чувствительности при  $\alpha_{ok} = 1$ ,  $P = 1$  атм.,  $T_0 = 1600\text{K}$ ,  $\tau_p \approx 10\tau_{ex}$**

№	Реакции	H	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	T <sub>f</sub>
R1	H <sub>2</sub> S+M=H <sub>2</sub> +S+M	-0.006	-0.001	0.002	0.000	0.006	0.000	0.000
R2	H <sub>2</sub> S+H=HS+H <sub>2</sub>	-0.736	0.048	0.116	-0.002	0.013	-0.004	-0.003
R3	H <sub>2</sub> S+O=HS+OH	0.019	-0.036	-0.001	0.001	-0.049	0.000	0.000
R4	H <sub>2</sub> S+OH=HS+H <sub>2</sub> O	-0.070	-0.053	-0.009	0.002	-0.046	0.000	0.000
R5	H <sub>2</sub> S+S=HS+HS	-0.111	0.068	-0.014	-0.002	0.164	0.002	0.000
R6	H <sub>2</sub> S+S=HS <sub>2</sub> +H	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
R7	HS+O=SO+H	-0.006	0.144	0.049	-0.004	0.035	0.000	-0.002
R8	HS+OH=H <sub>2</sub> O+S	-0.190	0.014	-0.025	-0.001	0.121	0.001	0.001
R9	HS+O <sub>2</sub> =HSO+O	0.082	-0.032	-0.046	0.001	-0.094	0.001	0.001
R10	S+OH=SO+H	0.003	0.019	0.007	-0.001	0.003	0.000	0.000
R11	S+O <sub>2</sub> =SO+O	0.163	-0.015	-0.085	0.001	-0.161	0.003	0.003
R12	2HS=S <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	0.078	-0.046	0.081	0.002	-0.127	-0.004	-0.002
R13	HS+S=S <sub>2</sub> +H	0.009	-0.004	0.005	0.000	-0.010	0.000	0.000
R14	S <sub>2</sub> +H+M=HS <sub>2</sub> +M	-0.008	0.003	-0.003	0.000	0.008	0.000	0.000
R15	S <sub>2</sub> +O=SO+S	-0.143	0.120	-0.056	-0.004	0.181	0.004	0.001
R16	HS <sub>2</sub> +OH=S <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	0.001	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000
R17	HS <sub>2</sub> +S=S <sub>2</sub> +HS	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
R18	SO+OH=SO <sub>2</sub> +H	-0.074	0.329	0.171	-0.010	0.182	-0.002	-0.006
R19	SO+O <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> +O	0.848	-0.247	-0.536	0.013	-0.892	0.017	0.017
R20	2SO=SO <sub>2</sub> +S	0.170	0.062	-0.046	-0.001	-0.142	0.002	0.001
R21	HSO+O <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> +OH	0.043	-0.007	-0.039	0.001	-0.046	0.002	0.001
R22	S+OH=HS+O	-0.113	-0.109	-0.043	0.003	0.015	0.000	0.002
R23	HS+O <sub>2</sub> =SO+OH	0.076	-0.024	-0.054	0.001	-0.089	0.002	0.002
R24	H+O <sub>2</sub> =O+OH	0.149	-0.159	-0.141	0.006	-0.196	0.003	0.005
R25	H <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+H	0.211	-0.261	-0.120	0.008	-0.206	0.001	0.004
R26	OH+OH=H <sub>2</sub> O+O	0.272	-0.127	0.010	0.004	-0.226	-0.002	0.000

## 6 Сокращение механизма реакций методом зацепления

В пакет NERCHEM включена еще одна базовая программа RISTV, предназначенная, для сокращения механизмов реакций. Дело в том, что современные механизмы включают до 200 и более реакций [5, 6]. Однако такие сложные механизмы практически не могут быть использованы для моделирования 2-х и 3-х -мерных реагирующих течений [27, 28], 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 [29, 30, 31, 32, 33, 34 и др.] по сокращению механизмов и был предложен ряд методов решения этой проблемы, в частности:

- метод анализа скоростей реакций [29, 30];
- метод CSP – “computational singular perturbation method” [31, 32];
- метод ILDM – “Intrinsic low-dimensional manifold method” [33, 34].

Различные версии этих методов обычно включают два этапа:

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

Инструментарий второго этапа базируется на положениях о “стационарных концентрациях” и “быстрых реакциях”, которые уже десятки лет используются как отечественными [21, 35], так и зарубежными [29, 31] исследователями. Техника применения этих положений хорошо известна, хотя требуются определенные навыки при их реализации.

Первый этап является более сложным и 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.

Поэтому задача алгоритмизации первого этапа является актуальной. Для ее решения в работе [36] был предложен метод “зацепления”, позволяющий формировать сокращенный S-механизм для одного режима горения (одной точки в пространстве параметров  $\alpha_{ок}, T, P, \tau_p$ ) в условиях реактора идеального смешения. Была показана возможность генерации сокращенных механизмов с различной степенью приближения к полному механизму, при этом исходный механизм может быть сокращен в несколько раз (при приемлемой погрешности). Была также продемонстрирована способность включения в сокращенный механизм заданного вещества, (что является важным при прогнозировании вредных выбросов). Кроме того, в реальных энергоустановках горение протекает при различных  $\alpha_{ок}$ , температурах и давлениях, и в различных точках рабочего объема эти параметры могут существенно отличаться от их средних значений. Поэтому для практических потребностей следует формировать сокращенные механизмы не для одного режима горения, а для некоторой области изменения параметров  $\alpha_{ок}, P, T$ .

При реализации метода “зацепления” предполагается, что:

- предварительно сформирован полный механизм химических реакций (С – механизм) для исследуемой реагирующей смеси. Следует отметить некоторую неоднозначность понятия полного механизма реакций. В действительности для сложных реагирующих систем такие механизмы еще окончательно не установлены. Поэтому различные исследователи для одной

и той же реагирующей системы могут формировать “полные” механизмы несколько отличающиеся между собой [15, 29];

- задана область приложения сокращенного механизма, т.е. интервалы изменения параметров  $\alpha_{ок}, T, P$  реагирующей системы;
- задана (неявно) желаемая степень приближения сокращенного S- механизма к полному механизму [31].

Очевидными требованиями к этому методу являются:

- он 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).

Необходимо отметить, что сокращение C-механизма можно проводить в рамках различных схем горения:  $P, T = var$ , адиабатический реактор, реактор идеального смешения, фронт пламени, но результат (т.е. S – механизм) практически не зависит от типа применяемой схемы [37].

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:

$$W_{ij} = v_{ij}\Omega_j C, \quad (47)$$

где  $C$  – общая концентрация реагирующей среды.

В правых частях уравнений (10) 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),  $v_{ij}\Omega_j$  ( $j = s + m_c$ , 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” –  $\zeta$ , который определяет степень сокращения C – механизма реакций. Значение показателя  $\zeta$  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.

При дальнейшем изложении будем использовать следующие понятия:

- а) *LS*- механизм - это сокращенный механизм, сформированный для одной точки в пространстве  $\{\alpha_{ок}, T, P, \tau_p\}$
- б) *ST*- механизм - это сокращенный механизм, сформированный для подобласти  $\{T, \tau_p\}$  при фиксированных значениях  $\alpha_{ок}, P$ ;
- в) *GS*- механизм - это сокращенный механизм, сформированный для заданной области  $\{\alpha_{ок}, T, P, \tau_p\}$

*Алгоритм формирования LS – механизма*

Допустим, что мы имеем некоторый полный механизм (C – механизм), по которому будет выполняться расчет горения в реакторе идеального смешения при следующих начальных условиях:

- состав реагентов ( $r_i^+$ ) входящих в реактор, по которым определяется значение  $\alpha_{ок}$ ;
- давление ( $P$ ) и время пребывания  $\tau_p$ ;

- химически равновесный состав продуктов сгорания в реакторе при температуре  $T_0$ , соответствующей  $\alpha_{ок}$  и энтальпии  $h$ .

Расчет изменения состава и температуры реагирующей смеси в реакторе выполняется до достижения некоторого стационарного состояния ( $\tau_f \approx 10\tau_p$ ) со значениями:  $r_i^f, T_f$ . Для этого состояния из С – механизма методом зацепления формируется LS – механизм.

Схема формирования LS – механизма приведена на рис.5 и включает следующие блоки:

**В1. Исходные данные.** Эти данные для всех LS – механизмов являются одинаковыми (задаются пользователем) и включают: значение показателя сокращения механизма  $\zeta$ ; 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.

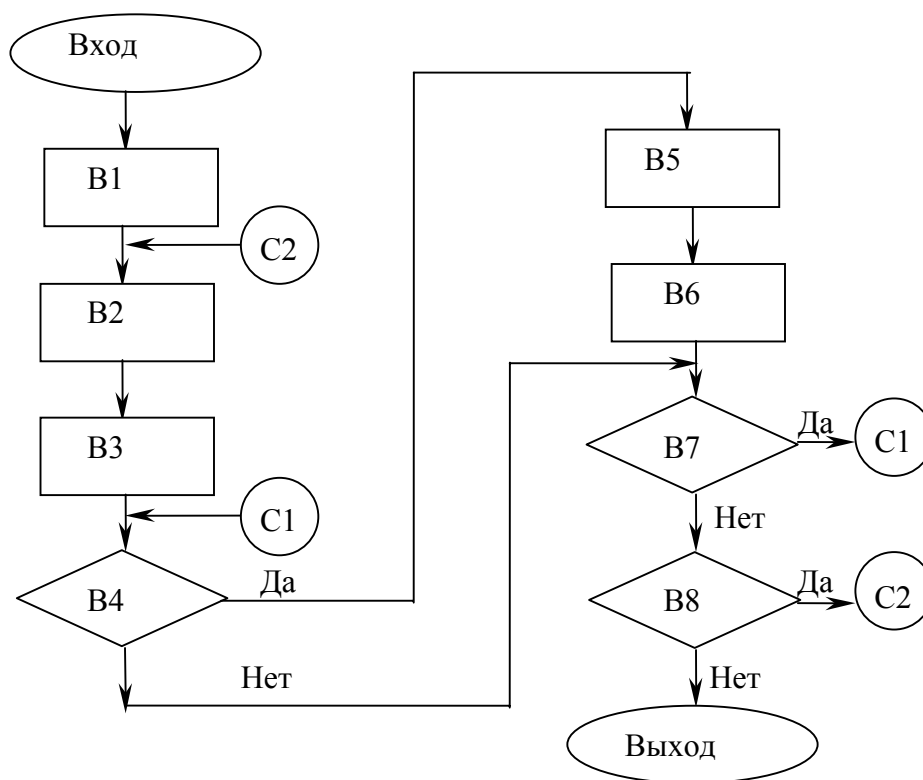


Рис.5 Схема формирования LS – механизма

**В2. Анализ по  $i$ -му веществу.** Для каждого  $i$ -го вещества, включенного в LS – механизм “рассматриваются” все реакции, в которых данное вещество участвует.

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

$$\Omega_{im} = \max[abc(v_{ij} \cdot \Omega_j)] \quad j = 1 \dots 2m_c, \quad \text{если } v_{ij} \neq 0 \quad (48)$$

$$\Omega_{id} = \max[abc(v_{is} (\Omega_s - \Omega_{s+m_c}))], \quad s = 1 \dots m_c, \quad \text{если } v_{is} \neq 0 \quad (49)$$

где:  $\Omega_{im}$  – максимальное по модулю значение среди слагаемых  $v_{ij}\Omega_j$  как для прямых так и для обратных направлений реакций с участием  $i$ -го вещества;  $\Omega_{id}$  – 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:

$$abc(v_{ij}\Omega_j) \geq \zeta\Omega_{im} \quad j = 1 \dots 2m_c \quad (50)$$

$$abc[v_{is}(\Omega_s - \Omega_{s+m_c})] \geq \zeta\Omega_{id} \quad s = 1 \dots m_c \quad (51)$$

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 (52) и вещества  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO$ , 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.

Для оценки погрешностей, вызванных сокращением полного механизма горения следует сравнить результаты расчетов одного и того же режима, выполненных по С – механизму и S – механизму (это будет показано ниже). Необходимо отметить, что погрешности определяются в решающей мере значением показателя сокращения механизма  $\zeta$ . Очевидно, что с увеличением  $\zeta$ , объем S – механизма уменьшается, а погрешность возрастает.

#### *Алгоритм формирования GS – механизма*

Однако, чтобы метод был эффективным для прикладных задач, необходимо разработать алгоритм и модифицировать программное обеспечение так, чтобы было несложно создавать сокращенный GS – механизм, охватывающий некоторую область изменения параметров реагирующей смеси  $\alpha_{ок}$ ,  $T$ ,  $P$ , а также  $\tau_p$ . Обычно область интересующая пользователя находится в некоторых интервалах: по коэффициенту избытка окислителя  $[\alpha_{ок}(\max) \dots \alpha_{ок}(\min)]$  по давлению  $[P(\max) \dots P(\min)]$  и по температуре  $[T_0(\max) \dots T_0(\min)]$ . Тогда технология формирования GS-механизма можно представить следующими шагами:

1) определение набора характерных точек  $\alpha_{ок_f}$ ,  $P_m$  в заданной подобласти  $\{\alpha_{ок}, P\}$ , для каждой из которых будут создаваться  $S_T$  – механизмы. Например, если подобласть  $\{\alpha_{ок}, P\}$  задана прямоугольником, то выбрав некоторые значения  $k_f$  и  $m_f$  можно определить:



$$\alpha_{ok_j} = \alpha_{ok}(\min) + (\alpha_{ok}(\max) - \alpha_{ok}(\min)) \frac{k}{k_f} \quad k = 0 \dots k_f, \quad m = 0 \dots m_f \quad (53)$$

$$P_m = P(\min) + (P(\max) - P(\min)) \frac{m}{m_f}$$

2) формирование  $S_T$  – механизмов (для каждой точки  $\alpha_{ok_j}, P_m$ ) для температурного интервала  $[T_0(\max) \dots T_0(\min)]$  и некоторого интервала по  $\tau_p$ , нижняя граница которого обычно не определена. Для ее определения следует учесть, что в условиях реактора идеального смешения с течением времени температура в реакторе меняется от  $T_0$  до некоторой стационарной температуры  $T_f$ , значение которой зависит от  $\tau_p$ . Если значение  $\tau_p \rightarrow \infty$ , то  $T_f \rightarrow T_0$ .

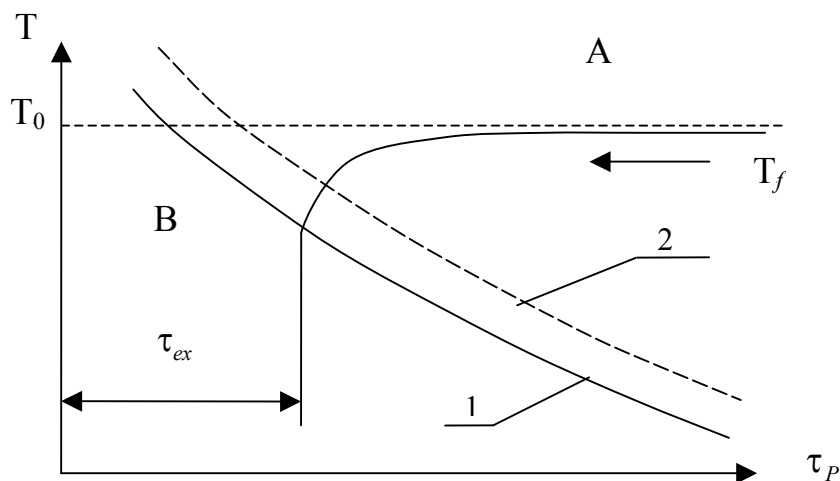


Рис.6. Изменение температуры  $T_f$  в зависимости от времени пребывания.  
 1 – линия “затухания”; 2 – зона, прилегающая к линии затухания;  
 А – область горения; В – область затухания (отсутствие горения)

На рис. 6 показана линия изменения  $T_f$  с уменьшением  $\tau_p$  (при  $T_0 = \text{const}$ ). Известно, что при некотором значении  $\tau_p < \tau_{ex}$  горение прекращается и температура  $T_f$  падает скачкообразно до температуры реагентов [31, 37]. Каждому значению  $T_0$  соответствует определенное значение  $\tau_{ex}$  (называемое временем затухания). В результате, на плоскости  $\{\tau_p, T\}$  можно сформировать линию “затухания”, которая отделяет область горения (А) от области (В), где горение не происходит. В принципе, чтобы создать  $S_T$  – механизм, необходимо выполнить расчеты по всей области (А) с формированием LS – механизма для каждой выбранной точки  $(T_0, \tau_p)$ , а затем объединить их в  $S_T$  – механизм. Но, в работе [37] показано (наши расчеты также это подтверждают), что объем вычислений можно значительно уменьшить, если выполнять их в зоне 2, прилегающей к линии затухания (рис.6.).

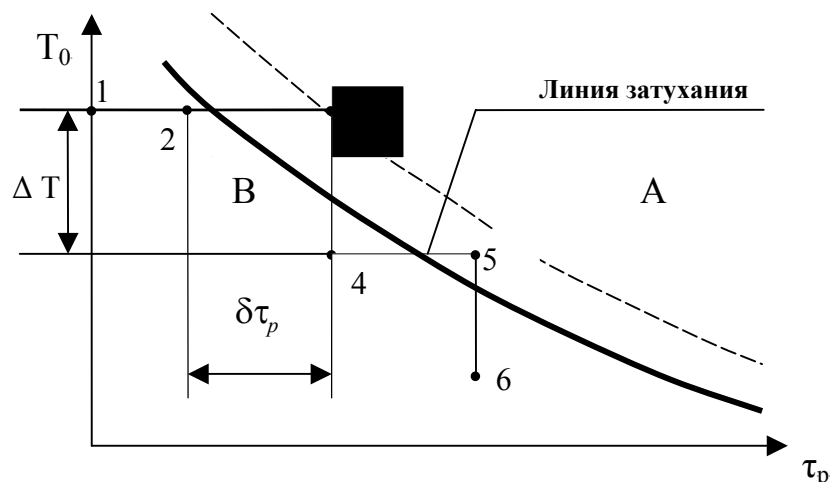


Рис.7. Последовательность формирования  $S_T$  – механизма и определение линии затухания при заданных  $\alpha_{окj}$ ,  $P_m$ .

A – область устойчивого горения; B – область затухания

Тогда, зная только характер зависимости  $\tau_{ex} = f(T_0)$  (эта зависимость изначально неизвестна) можно предложить следующий алгоритм формирования  $S_T$  – механизма в интервале  $[T_0(\max)..T_0(\min)]$ :

- этот интервал делится на  $n_T$  участков с шагом  $\Delta T = [T_0(\max)..T_0(\min)]/n_T$ . Выбирается также некоторое приращение для времени пребывания  $\delta\tau_p = \tau_{p,i+1} / \tau_{p,i}$  (например  $\delta\tau_p = 1,1$ );
- задается начальная точка  $[T_0(\max), \tau_{p1} < \tau_{ex}]$  в зоне B (рис.7) и выполняется расчет по C – механизму. В этом случае горение не происходит, температура в реакторе ( $T$ ) становится меньше  $T_{ex}$  (например  $T_{ex} = 500$  К) и расчет прекращается. Система возвращается в начальное состояние и механизм LS не формируется.
- время пребывания увеличивается  $\tau_{p,2} = \tau_{p,1} \cdot \delta\tau_p$  и расчет повторяется при значении  $T_0(\max)$ . Если система продолжает находиться в зоне B (точка 2, рис.7), то определяется новое значение  $\tau_{p,3} = \tau_{p,2} \cdot \delta\tau_p$  и выполняется расчет для точки 3.
- если расчет доводится до некоторого стационарного состояния (это означает, что реагирующая система находится в зоне горения A), то формируется  $S_T = LS_3$  – механизм. Тогда определяется новое значение  $T_{0,1} = T_0(\max) - \Delta T$  и система переходит в точку 4.
- выполняется расчет в точке 4. Если в системе горение не «завязывается», то увеличивается время пребывания  $\tau_{p,4} = \delta\tau_p \cdot \tau_{p,3}$  и система переходит в точку 5. В случае достижения в этой точке стационарного состояния (т.е. состояния, когда из реагентов образуются продукты сгорания) формируется  $LS_5$  – механизм, а также новая версия  $S_T$  – механизма ( $S_T = LS_3 + LS_5$ ) и определяется новое значение  $T_{0,2} = T_{0,1} - \Delta T$  (точка 6).
- выполняется расчет для точки 6 и так далее до достижения температуры  $T_0(\min)$  с соответствующим увеличением  $\tau_p$ . При этом, когда система входит в какую-либо точку зоны горения, механизм  $S_T$  дополняется LS – механизмом, сформированным в этой точке.

В результате для заданной точки  $\alpha_{okj}, P_m$  (в интервале  $[T_0(\max)..T_0(\min)]$ ) формируется  $S_T(\alpha_{okj}, P_m, \zeta)$  – механизм, а также определяется линия “затухания”. Аналогичные процедуры выполняются для других характерных точек подобласти  $\{\alpha_{ok}, P\}$ ;

3) объединение  $S_T$  – механизмов в GS – механизм. Эта простая операция выражается соотношением:

$$GS(\zeta) = \bigcup S_T(\alpha_{okj}, P_m, \zeta) \quad (54)$$

т.е. в результате объединения всех  $S_T$ – механизмов получается  $GS(\zeta)$  – механизм.

4) проверка  $GS(\zeta)$  – механизма; для этого необходимо повторить расчеты (шаг 2) для всех точек  $\alpha_{okj}, P_m$ , но заменяя  $S$  – механизм  $GS(\zeta)$  – механизмом. В этом случае программа расчета не формирует сокращенный механизм, но определяет новые линии затухания. Далее необходимо сравнить между собой линии “затухания”, полученные по  $S$  – механизму и по  $GS(\zeta)$  – механизму. Если результаты сравнения не удовлетворяют пользователя, то необходимо уменьшить значение  $\zeta$  и все начать сначала.

#### **Пример формирования GS – механизмов для реагирующей смеси “ $H_2S$ + воздух”**

Для проверки возможностей метода зацепления была выбрана смесь типа “ $H_2S$  + воздух”. Полный механизм горения для этой смеси, заимствованный из [15, 22] и содержащий 25 веществ и 118 реакций, представлен в [36]. Для этой среды практически отсутствуют публикации по созданию сокращенных механизмов

Формирования сокращенного GS – механизма проводилось для следующей области изменения параметров реагирующей смеси:  $\alpha_{ok} = 1..1.5$ ;  $T = 1200 - 2000$  К;  $P = 1..5$  атм.

В предлагаемом методе “зацепления” можно формировать несколько GS – механизмов с различной степенью приближения к  $S$  – механизму, изменяя показатель  $\zeta$ . Чем меньше этот показатель, тем точнее GS- механизм отражает полную схему горения. Но при этом увеличивается количество реакций, включаемых в сокращенный механизм. Заранее трудно определить какому значению показателя  $\zeta$  соответствует предпочтительный для исследователя GS – механизм. Поэтому необходимо создать ряд GS – механизмов при различных значениях  $\zeta$ , а затем, анализируя результаты численных исследований, выбрать наиболее приемлемый.

В данном примере в соответствии с этой процедурой были сформированы GS – механизмы при значениях  $\zeta = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ . Для каждого значения  $\zeta$  выполнялись две группы расчетов:

- формирование  $GS(\zeta)$  – механизма для всей области изменения параметров  $\alpha_{ok}, P, T$ ;
- определение точности  $GS(\zeta)$  – механизма, т.е. степени приближения получаемых по этому механизму результатов к данным, вычисленным по полному механизму ( $S$  – механизму).

В наших численных исследованиях были выбраны следующие значения:

- $\alpha_{okj} = 1; 1.2; 1.5$  и  $P_m = 1.0; 2.0; 5.0$  атм. (всего 9 точек  $(\alpha_{okj}, P_m)$ ,  $j = 1, 2, 3$ ;  $m = 1, 2, 3$ );
- для формирования каждого  $S_T(\alpha_{okj}, P_m)$  механизма в диапазоне исследуемых температур  $T = 2000..1200$ К были выбраны: шаг  $\Delta T = 50$ К и приращение времени пребывания  $\delta\tau_p = 1.1$ ).
- $GS(\zeta)$  – механизм формируется объединением всех  $S_T$  механизмов, полученных при выбранных значениях  $(\alpha_{okj}, P_m)$ ; в наших численных исследованиях объединяются девять  $S_T$ – механизмов.

В результате выполнения первой группы расчетов были определены:

- GS( $\zeta$ ) – механизмы для каждого значения показателя  $\zeta$  (всего четыре GS – механизма);
- линии затухания для каждой пары ( $\alpha_{окj}, P_m$ ), полученные по полному механизму (т.е. точные линии “затухания”).

Механизм GS( $\zeta = 0,3$ ), приведенный в таблице 10, включает: 26 реакций и вещества S, S<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, HS, H<sub>2</sub>S, SO, SO<sub>2</sub>, HS<sub>2</sub>, HSO. Механизм GS( $\zeta = 0.2$ ) включает реакции таблицы 10 и дополнительно реакции таблицы 11 (всего 31 реакция). Механизм GS( $\zeta = 0.1$ ), включает дополнительно вещество HO<sub>2</sub> и реакции таблиц 10,11,12 (всего 39 реакций).

Таблица 10.

**GS – механизм при  $\zeta = 0.3$**

$H_2S + M = H_2 + S + M$	$HS + O_2 = HSO + O$	$SO + O_2 = SO_2 + O$
$HS + OH = H_2O + S$	$S + OH = SO + H$	$2SO = SO_2 + S$
$SO + OH = SO_2 + H$	$S + O_2 = SO + O$	$HSO + O_2 = SO_2 + OH$
$H_2S + H = HS + H_2$	$2HS = S_2 + H_2$	$S + OH = HS + O$
$H_2S + O = HS + OH$	$HS + S = S_2 + H$	$HS + O_2 = SO + OH$
$H_2S + OH = HS + H_2O$	$S_2 + H + M = HS_2 + M$	$H + O_2 = O + OH$
$H_2S + S = HS + HS$	$S_2 + O = SO + S$	$H_2 + OH = H_2O + H$
$H_2S + S = HS_2 + H$	$HS_2 + OH = S_2 + H_2O$	$OH + OH = H_2O + O$
$HS + O = SO + H$	$HS_2 + S = S_2 + HS$	

Таблица 11.

**Дополнительные реакции GS – механизма при  $\zeta = 0.2$**

$S + H_2 = HS + H$	$S_2 + M = 2S + M$	$HS_2 + H = S_2 + H_2$
$HSO + H = H_2O + S$	$H_2 + O = H + OH$	

Таблица 12.

**Дополнительные реакции GS – механизма при  $\zeta = 0.1$**

$HS_2 + O = S_2 + OH$	$HSO + O = OH + SO$	$HO_2 + H = OH + OH$
$HSO + H = H_2O + S$	$HSO + OH = SO + H_2O$	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$
$HSO + O = SO_2 + H$	$H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$	

Отметим, что все сокращенные механизмы являются законченными, т.е. формируют схему преобразования реагентов (H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>) в продукты сгорания (H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>).

Вторая группа расчетов выполнялась по полученным GS( $\zeta$ )- механизмам по программе RISTV для всей выбранной области определения  $\alpha_{ок}, P, T$ . При этом определялись линии затухания и составы рабочего тела для стационарных режимов работ реактора. Погрешности по составу продуктов сгорания и температуре при использовании механизма GS( $\zeta = 0.1$ ) является незначительной. С увеличением  $\zeta$  эти погрешности в общем случае возрастают.

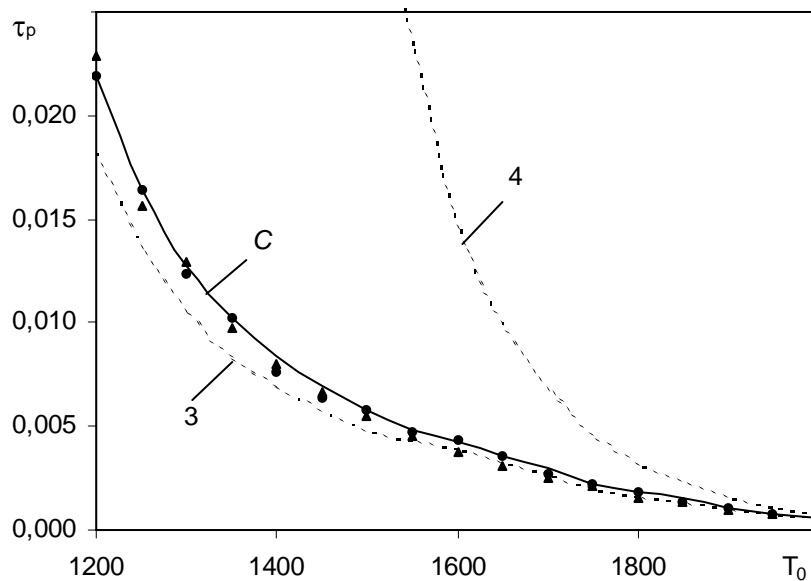


Рис. 8. Сравнение линий затухания для C- механизма и GS- механизмов при  $\alpha=1$ ;  $P = 1 \text{ атм}$ . C –полный механизм; ● - GS ( $\zeta = 0.1$ ); ▲ - GS ( $\zeta = 0.2$ ); 3 – GS ( $\zeta = 0.3$ ); 4 - GS ( $\zeta = 0.4$ ).

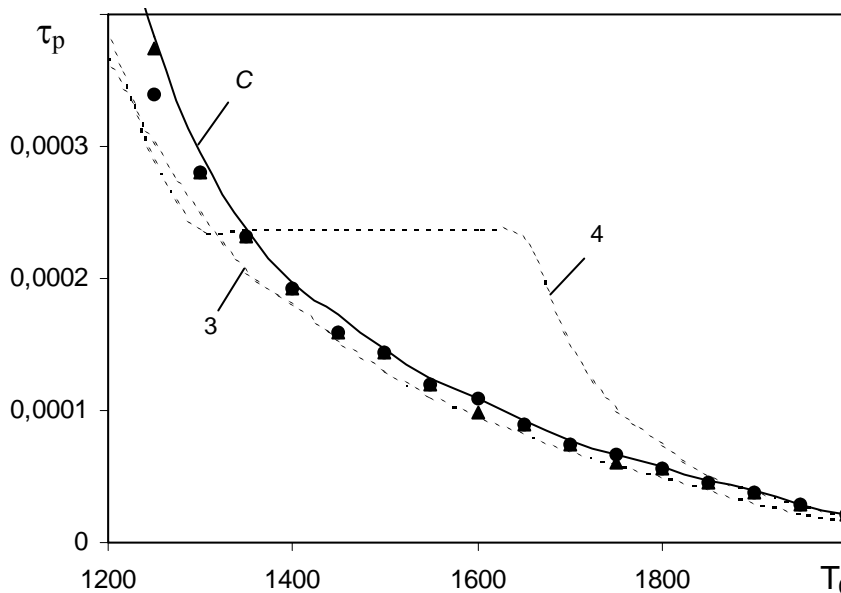


Рис. 9. Сравнение линий затухания для C-механизма и GS-механизмов при  $\alpha = 1.5$ ;  $P = 5 \text{ атм}$ . C –полный механизм; ● - GS ( $\zeta = 0.1$ ); ▲ - GS ( $\zeta = 0.2$ ); 3 – GS ( $\zeta = 0.3$ ); 4 - GS ( $\zeta = 0.4$ )

Более удобным и показательным является сравнение по линиям затухания, полученным по С- механизму и по GS – механизмам. На рис. 8, 9 приведены эти линии для сравниваемых сокращенных механизмов.

Как видно линии затухания для этих пар  $(\alpha_{окj}, P_m)$ , полученные при использовании сокращенных механизмов GS( $\zeta = 0.1$ ) GS( $\zeta = 0.2$ ) и GS( $\zeta = 0.3$ ) весьма близки к соответствующим линиям полного механизма. Такие же результаты были получены для других значений  $(\alpha_{окj}, P_m)$  в выбранной подобласти  $\{\alpha_{ок}, P\}$ . Поэтому можно принять в качестве основного сокращенный механизм GS( $\zeta = 0.3$ ). Следует заметить, что самым коротким оказался GS – механизм при  $\zeta = 0.4$  (13 веществ, 18 реакций). Но погрешность по сравнению с С – механизмом оказалась слишком значительной (см. рис. 8,9) и в дальнейшем механизм GS ( $\zeta = 0.4$ ) не рассматривался. Полученные GS- механизмы включают только элементарные химические реакции и поэтому могут быть использованы в инвариантных программах.

Далее возможно дальнейшее сокращение GS- механизма (т.е. формирование R – механизма) используя приближения “стационарных” концентраций и “быстрых” реакций, но получаемые при этом “константы скорости” и символьные формы реакций уже не могут быть использованы в инвариантных программах.

Полученные GS – механизмы значительно сокращают объемы “кинетической” части расчетов (как одномерных так и многомерных задач). При этом обычно считается, что объем “кинетических” расчетов пропорционален числу реакций и кубу числа учитываемых веществ. Тогда можно легко показать, что по сравнению с полным механизмом (С – механизмом) этот объем сокращается:

- для механизма GS ( $\zeta = 0.1$ ) в  $\frac{118}{39} \cdot \left(\frac{25}{15}\right)^3 \approx 14$  раз;

- для механизма GS ( $\zeta = 0.2$ ) в  $\approx 22$  раза;

- для механизма GS ( $\zeta = 0.3$ ) в  $\approx 26$  раз.

Кроме того, для сокращенного механизма значительно проще по сравнению с полным механизмом: выполнять анализ чувствительности, а также выделять основные и второстепенные пути преобразования реагентов в продукты сгорания.

## Заключение

1. В настоящее время важной проблемой является моделирование двух- и трехмерных реагирующих течений. Такие течения моделируются в рамках известных пакетов FLUID, EFD.LAB. Однако современный уровень развития вычислительной техники еще не достаточен для включения в такие пакеты сложных реакционных механизмов.

2. Инструментом для сокращения таких механизмов является новое математическое и программное обеспечение пакета NERCHEM, а именно:

- модель реактора идеального смешения  $P, m = const$ ;
- аналитический метод расчета коэффициентов чувствительности;
- метод зацепления для сокращения механизмов реакций;
- соответствующее программное обеспечение: RISQ, RISAG, RISTV.

3. С целью проверки достоверности этого обеспечения были выполнены расчеты коэффициентов чувствительности и исследования по сокращению механизмов реакций:

- для реагирующей среды “Н+О”;
- для реагирующей среды “Н+О+S+(N)”.

4. В настоящее время по пакету NERCHEM продолжается работа:

- по формированию современного и удобного интерфейса с пользователем, по завершению описаний программ пакета, по созданию более разветвленной диагностики исходных данных;
- по генерации сокращенных механизмов реагирующих систем (в частности “C + N + H + O”) и проведению соответствующего анализа чувствительности.

## 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. 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.
3. Крюков В.Г., Наумов В.И., Абдуллин А.Л., Демин А.В., Исхакова Р.Л. Математическое моделирование реагирующих течений на базе реакторного подхода // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2004. Том 1.-49с
4. Jiang T.L. and Chiu Huei-Huang, Bipropellant Combustion in a Liquid Rocket Combustion Chamber. //Journal of Propulsion and Power, Vol. 8, No 5, 1992, pp. 995-1003.
5. Jones W.P. and Lindstedt R.P., Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion. //Combustion and Flame, Vol. 73, No 1,3, 1988, pp.233-242.
6. Lindstedt R.P. and Maurice, L.Q., Detailed Chemical –Kinetic Model for Aviation Fuels. //Journal of Propulsion and Power, Vol. 16, No 2, 2000, pp. 187-195.
7. Foelsche R.O., Keen J.M., Solomon W.C., Buckley P.L. and Corporan E., Nonequilibrium Combustion Model for Fuel-Rich Gas Generators. //Journal of Propulsion and Power, Vol. 10, No 4, 1994, pp. 461-472.
8. Крюков В.Г., Наумов В.И., Демин А.В., Абдуллин А.Л., Тринос Т.В., Горение и течение в агрегатах энергоустановок. Москва, Янус-К, 1997, 304 стр.
9. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.И., Костин В.Н., Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник Том 3, Москва, ВИНТИ, 1973, 623 стр.
10. Пирумов У.Г., Росляков Г.С., Газовая динамика сопел. Москва, Наука, Гл. Изд. Физ-Мат. Литературы, 1990, 368 стр.
11. Sallam S., 2000, Stable Quadratic Spline Integration Method for Solving Stiff Ordinary Differential Equation, // Applied Mathematics and Computation, Vol. 116, No. 3, pp. 245-255.
12. Press, W. H.; Flinnery, B. P. and Vetterling, W. T., et al. Numerical Recipes in C: The art of scientific equation models by polynomial approximation. New Jersey: Prentice-Hall, 1988, 735p.
13. Durigon A., Krioukov V.G., Claeysen J.C.R., Análise da integração das equações da cinética química com o uso dos autovalores do jacobiano. In Proceedings of 25 Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering, Recife, Brasil, V. 1, 2004 pp. 1-12,.
14. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.И., Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник Том 1, Москва, ВИНТИ, 1971, 266 стр.
15. LEEDS - Reaction Kinetics Database. School of Chemistry, University of Leeds, 2004.
16. Burcat A., Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion. Technion Aerospace Engineering (TAE) Report # 867 January, Faculty of Aerospace Eng. Technion – Israel Institute of Technology, 2001.
17. Gordon S., McBride B.J., NASA SP-273 Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations. Washington, 1971, 245p.
18. Белов Г.В., Иориш В.С., Юнгман В.С., Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием IVTANTERMO для Windows. //Теплофизика высоких температур, т. 28, N 2, 2000, стр. 191-196.
19. Oran E.S. and Boris J.P., Numerical Simulation of Reactive Flow. Ed. Elsevier, New York, 1987.

20. Кондратьев В.Н., Константы Скорости Газофазных Реакций. Справочник, М., Наука, 1974, 512 стр.
21. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г., Курс химической кинетики. Москва, Изд. Высшая школа, 1969, 432 стр.
22. Alzueta M.U., Bilbao R., Glarborg P., Inhibition and Sensitization of Fuel Oxidation by SO<sub>2</sub>, //Combustion and Flame, 127, 2001 pp. 2234-2251
23. Rabitz H., Kramer M., Dacol D., Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics”, //Ann. Rev. Phys. Chem., 34, 1983 pp. 419-461
24. Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J. Kinetic Modeling and Sensitivity Analysis of Nitrogen Oxide Formation in Well-Stirred Reactors, //Combustion and Flame, 65, 1986 pp.177-202
25. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, 515 стр.
26. Никандрова М.В., Крюков В.Г., Исхакова Р.Л. Аналитическое определение коэффициентов чувствительности реакций для условий реактора идеального смешения. //Журнал: Физико-химическая кинетика в газовой динамике, Том 4, 2006.
27. Blom J.G. and Verwer J.G., A Comparison of Integration Methods for Atmospheric Transport-Chemistry Problems. //Journal of computational and Applied Mathematics, N 126, 2000, pp. 381-396.
28. Хохлов А.В., Цымбал А.Н., Гидаспов В.Ю., Стрельцов В.Ю., Численное моделирование горения в камерах кислородно-водородного ЖРД с учетом сопряженного теплообмена. //Тезисы V международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ-2004), Самара, Россия, 2004, стр. 196-197.
29. 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, 1987 pp. 17-29
30. 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, 2000 pp. 451-462
31. Tianfeng Lu, Yiguang Ju, Chung K. Law. Complex CSP for chemistry reduction and analysis. //Combustion and Flame, Vol. 126, 2001 pp. 1445-1455
32. Lam S.H., Goussis D.A. The CSP method for simplifying kinetics. //International Journal of Chemical kinetics, Vol. 26, 1994 pp. 461
33. Maas U., and Pope S.B. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. //Combustion and Flame, Vol. 88, Issue 3-4, 1992 pp. 239-264
34. Eggels R.L., Goey L.P.H., Mathematically reduced reaction mechanisms applied to adiabatic flat hydrogen/air flames. //Combustion and Flame, Vol. 100, 1995 pp. 559
35. Франк-Каменецкий Д.А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва, Наука, 1988, 502 стр.
36. Никандрова М.В., Крюков В.Г., Исхакова Р.Л. Сокращение механизмов реакций методом “зацепления”. //Журнал Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2007 Том 5
37. 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, 1998. pp. 45-61

Статья поступила в редакцию 29 июня 2009 г.