

В.П. Солнцев, вед.н.с., д-р техн. наук,
(ИПМ им. И.Н. Францевича, г. Киев)

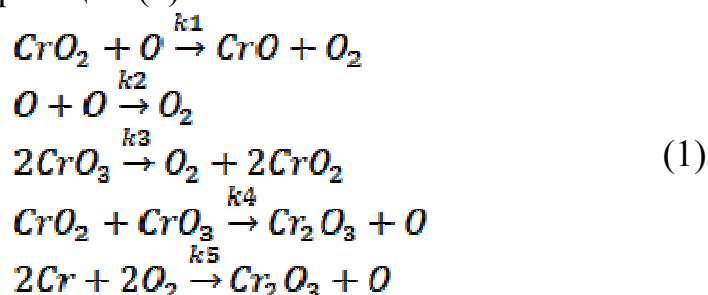
А.М. Шахновский, доц., канд. техн. наук, А.В. Хаметова,
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

К ПРОБЛЕМЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА ХРОМА (VI) В СМЕСИ С ХРОМОМ

Авторами решалась задача компьютерного моделирования необратимых процессов термического разложения (в присутствии атмосферного кислорода) оксида хрома (VI) в его смеси с хромом. Среди целей компьютерного моделирования было, в частности, исследование технологических режимов процесса введения нанодисперсных частиц путем химического осаждения, определение области параметров, которые позволяют безопасно проводить технологический процесс ввода наноразмерных оксидов хрома.

Программа исследований включала: 1) структурную идентификацию (разработку математического описания) исследуемых процессов; 2) проведение экспериментов и параметрическую идентификацию математического описания по экспериментальным данным; 3) выбор численных методов решения математического описания и разработку программно-информационной системы компьютерного моделирования; 4) вычислительный эксперимент и принятие решений по компьютерной модели.

Механизм процесса разложения оксида хрома (VI) в смеси с хромом может быть представлен в виде параллельно-последовательных реакций (1):



Математическое описание исследуемого процесса построено исходя из следующих соображений. Реакция разложения триоксида хрома происходит за счет внешнего подвода теплоты. Взаимодействие проходит в твердой фазе. В связи с этим, в соответствии с линейным законом Онзагера, изменение температуры для твердофазных реакций

может в первом приближении быть описано дифференциальным уравнением вида:

$$\frac{dT}{dt} = k_1(T - T_0) \cdot H_1 \quad (2)$$

Исходя из (2), для исследуемого процесса, проходящего по механизму (1), с учетом ряда допущений и упрощений (объект моделирования рассматривается в качестве проточного реактора идеального вытеснения, поток молекулярного кислорода считается постоянным и т.д.), кинетическая модель примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[O]}{dt} &= -k_1 e^{\frac{-E}{RT}} [O] - 2k_2 e^{\frac{-E}{RT}} [O]^2 + k_4(T - 235) + k_5 e^{\frac{-E}{RT}} [O_2]^2 \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_1 e^{\frac{-E}{RT}} [O] + 2k_2 e^{\frac{-E}{RT}} [O]^2 + k_3(T - 513) - 2k_5 e^{\frac{-E}{RT}} [O_2]^2 + P \\ C \frac{dT}{dt} &= -k_1 e^{\frac{-E}{RT}} [O] H_1 + 2k_2 e^{\frac{-E}{RT}} [O]^2 H_2 - k_3(T - 513) H_3 - k_4(T - 235) H_4 + 2k_5 e^{\frac{-E}{RT}} [O_2]^2 H_5 \end{aligned} \quad (3)$$

где $[O]$, $[O_2]$ – концентрации атомарного и молекулярного кислорода, моль/м³; k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 – константы скорости соответствующих реакций; H_1, H_2, H_3, H_4, H_5 – энтальпии соответствующих реакций разложения оксида хрома, P – поток воздуха.

Математической модели (3) приписаны соответствующие начальные условия (в частности, начальная температура процесса окисления составляет 293 °C).

При выборе численных методов для решения математического описания (3) авторы столкнулись с проявлениями неустойчивости численных решений. При некоторых значениях параметров модели (3) в процессе решения проявляется свойство жесткости дифференциальных уравнений. В частности, интегральные кривые принимают характерный вид гармоник с нарастающей амплитудой.

Изучаемая совокупность параллельно-последовательных реакций обладает высокой параметрической чувствительностью, т.е. даже незначительные изменения значений каждого из управляющих параметров (констант скорости реакций) могут привести к принципиальному изменению режима протекания процесса. Также, как показали экспериментальные исследования (см., напр., [1]), для ряда режимов проведения процесса в области термодинамической неустойчивости характерны явления осцилляции термокинетических параметров.

С учетом этого, была поставлена задача выбора устойчивого числового метода решения задачи Коши вида (3). Указанный метод призван обеспечить устойчивое решение задачи на этапе

компьютерного моделирования, то есть исключить «зашумление» результатов вычислительных экспериментов погрешностями числового интегрирования модели. Подобная задача обоснования выбора численного метода для решения системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений решалась, в частности, в [2, 3] для систем уравнений химической кинетики.

В представленной работе система дифференциальных уравнений (3) с соответствующими начальными условиями была решена модифицированным методом Эйлера, методом Рунге-Кутты 4 порядка, а также экстраполяционным методом Грегга-Булирша-Штёра (ГБШ) [4]. Фрагмент плана вычислительного эксперимента по исследованию устойчивости численных решений приведен в табл. 1.

Табл. 1 – К исследованию устойчивости численных решений термокинетической модели

№ п/п	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
1	0.01	0.005	0.0001	0.001	0.001
2	0.05	0.005	0.0001	0.001	0.001

По результатам сравнения эффективности и устойчивости числовых методов принято решение об использовании в дальнейших расчетах метода ГБШ. Вычислительный эксперимент (многовариантное интегрирование системы (3) методом ГБШ) позволил установить области значений параметров проведения технологического процесса образования оксида хрома в смеси с хромом в безопасных условиях при температурах, не превышающих порог возгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев В. П. Термокинетика окисления железа в области термодинамической неустойчивости оксида Fe_2O_3 [Текст] / В.П. Солнцев, В.В.Скорород, А.М. Шахновский, В.С. Масликевич // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 24: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины. – Киев. – 2014. – с. 181-185
2. Галайко Н. М. Сравнение методов решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики [Текст] / Галайко Н. М., Северина Н. С. // Труды МАИ. – 2015. – № 83, с. 1 – 18.
3. Morii Y. Erena: A fast and robust Jacobian-free integration method for ordinary differential equations of chemical kinetics [Text] / Youhi Morii, Hiroshi Terashima, Mitsuo Koshi, Taro Shimizu, Eiji Shima // Journal of Computational Physics, Volume 322, 1 October 2016, pp. 547-558

4. Бутусов Д.Н. Аппаратно-ориентированные неявные численные методы решения дифференциальных уравнений [Текст] / Д.Н. Бутусов, Т.И. Каримов, А.В. Тутуева // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 2-1. – С. 22-27

УДК 648.18

Т.В. Сударушкина, магистр
Г.Н. Прокофьева, доцент, к.х.н.
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

РАЗРАБОТКА БЕЗФОСФАТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Программа ускоренного развития добычи газа и нефти при одновременной экономии топливно-энергетических ресурсов представляет высокие требования к оборудованию, эксплуатируемому на газонефтяных промыслах и газоперекачивающих компрессорных станциях.

Высокая производительность, надежность и тепловая экономичность газоперекачивающих агрегатов (ГПА) зависит от чистоты газо-воздушного тракта проточной части из осевых компрессоров. Загрязнение их элементов приводит к значительным потерям мощности и КПД газотурбинных установок (ГТУ).

Образование отложений на элементах ГТУ начинается с появления на лопатках смолистой пленки, которая является результатом высокотемпературного окисления продуктов горения топлива и конденсации и продуктов окисления газов. Количество отложений и их тип определяются многими факторами: точкой росы паровых примесей, температурой поверхности лопаток, чистотой газа и воздуха [1,2].

Отложения на лопатках турбин условно делятся на три основных типа: зольные сухие, отличающиеся высокой шероховатостью (первый тип); сажистые маслоподобные (второй тип); твердые пористые, образующиеся вследствие выгорания отложений второго типа (третий тип). Загрязнения элементов газоздушного тракта ГТУ инициирует протекание коррозионных и эрозионных процессов, приводящих к разрушению, чаще всего лопаток компрессоров и турбин ГТУ, резко снижая сроки их эксплуатации. Устранение отрицательных последствий загрязнений ГТУ обеспечивается предотвращением образования отложений или