

УДК 533.6

## Сравнение методов решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики

Галайко Н. М.<sup>\*</sup>, Северина Н. С.<sup>\*\*</sup>

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия*

*\*e-mail: [ninagalayko@gmail.com](mailto:ninagalayko@gmail.com)*

*\*\*e-mail: [severina@mai.ru](mailto:severina@mai.ru)*

### Аннотация

Неотъемлемой частью моделирования процессов в камерах сгорания двигательных установок авиационной и ракетно-космической техники, соплах жидкостных ракетных двигателей, химических реакторах, а также детонационных волнах и др. является решение жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики. В работе рассмотрены вопросы, связанные со сравнением различных методов решения таких систем на примере задачи о распространении детонационной волны в плоском канале постоянного сечения. Представлены результаты сравнения полученного решения различными методами.

**Ключевые слова:** жесткая система дифференциальных уравнений, численное моделирование, уравнения химической кинетики, детонационная волна.

## Введение

Вопросы физико–математического моделирования процессов в камерах сгорания двигательных установок авиационной и ракетно-космической техники, соплах жидкостных ракетных двигателей, химических реакторах, детонационных волнах и др., в которых используются многокомпонентные смеси газов, являются очень актуальными в настоящее время. Современными являются задачи о взрывобезопасности, задачи, связанные с воспламенением и горением топлива в камерах сгорания перспективных реактивных двигателей с образованием экологически опасных веществ. Неотъемлемой частью моделирования всех этих процессов является решение жестких систем дифференциальных уравнений (ДУ) химической кинетики.

В работе рассмотрены вопросы, связанные со сравнением различных методов решения жесткой системы ДУ, описывающих распространение детонационной волны в плоском канале постоянного сечения. Выбор тестовой задачи не случаен, а продиктован тем, что в ней присутствуют зоны как быстрого протекания процессов (воспламенение горючей смеси), так и медленного (наличие периода индукции, а также догорание смеси при выходе на состояние термодинамического равновесия) [1-3].

Кинетика газофазных химических реакций описывается системой ДУ, которая относится к типу «жесткой» [4]. В случае «жестких» систем обычные методы численного решения ДУ оказываются неэффективными. В данной работе приводится сравнение трех методов решения системы ДУ, описывающих химическое взаимодействие компонентов газовой смеси в задаче о распространении

стационарной детонационной волны в плоском канале постоянного сечения, заполненном покоящейся стехиометрической водородно–воздушной смесью, представлена сравнительная характеристика затраченного на расчет времени.

Система уравнений, описывающих одномерное стационарное течение невязкой многокомпонентной реагирующей газовой смеси за ударной волной, распространяющейся с постоянной скоростью  $D$ , имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\xi} \rho(D-u) = 0, \\ \frac{d}{d\xi} [\rho(D-u)^2 + p] = 0, \\ \frac{d}{d\xi} \left[ \frac{1}{2} (D-u)^2 + h \right] = 0, \\ \rho(D-u) \frac{d\gamma_i}{d\xi} = W_i, \quad i = 1, \dots, N. \end{cases} \quad (1)$$

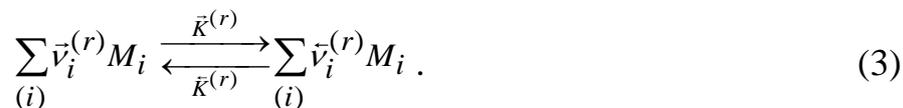
Здесь  $u$ ,  $\rho$ ,  $p$  – скорость, плотность, давление газа;  $h$  – удельная энтальпия;  $\gamma_i$  и  $W_i = W_i(\rho, T, \gamma)$  — мольно–массовая концентрация  $i$ -го компонента смеси и скорость образования  $i$ -го компонента смеси в единице объема в единицу времени;  $\xi = Dt - x$  — автомодельная переменная, где  $(x, t)$  — координаты точки за ударной волной;  $N$  — число рассматриваемых компонентов.

Для замыкания системы используются термическое и калорическое уравнения состояния горючей смеси, рассматриваемой как смесь совершенных газов:

$$p = \rho RT \sum_{i=1}^N \gamma_i, \quad h = \sum_{i=1}^N \gamma_i h_i(T). \quad (2)$$

Здесь  $T$  — температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная, зависимости молярных энтальпий от температуры  $h_i(T)$  получены путем аппроксимации табличных значений [5].

Протекающие в газовой фазе химические превращения описываются с помощью многостадийного кинетического механизма [6]:



Здесь:  $r$  — номер реакции,  $\vec{v}_i^{(r)}$  — стехиометрические коэффициенты,  $M_i$  — символы химических компонентов,  $\overset{\leftrightarrow}{K}^{(r)}$  — константа скорости  $r$ -ой реакции в прямом и обратном направлениях. Выражения для скоростей изменения концентраций компонентов  $W_i$ , отвечающие механизму (3), имеют вид:

$$W_i = \sum_{(r)} (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}) . \quad (4)$$

Здесь  $\bar{W}^{(r)}$  — скорость химической реакции в прямом и обратном направлениях. С целью согласования кинетики используется термодинамическая связь между константами скоростей каждой пары взаимобратных реакций [6].

Начальные данные задавались следующим образом:  $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298.15$  К — параметры невозмущенного газа. Горючая смесь рассматривалась как смесь газов  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и  $Ar$  в объемном соотношении 42:21:78:1. В химических превращениях задействовались 11 компонентов:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $Ar$ ,  $N_2$ , участвовавших в 45 реакциях [7].

Первые три уравнения исходной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1) путем эквивалентных преобразований могут быть приведены к системе нелинейных алгебраических уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(D-U) = \rho_0(D-U_0) = M = const, \\ \rho(D-U)^2 + p = \rho_0(D-U_0)^2 + p_0 = I = const, \\ h(T) + \frac{(D-U)^2}{2} = h_0 + \frac{(D-U_0)^2}{2} = E = const, \\ h(T) = \sum_i \gamma_i H_i^0(T), \\ h_0 = \sum_i \gamma_i^0 H_i^0(T), \\ p = \rho R \sum_i \gamma_i T, \\ p_0 = \rho_0 R \sum_i \gamma_i^0 T_0. \end{array} \right. \quad (5)$$

Используя первые три уравнения системы (5), выразим плотность  $\rho$  и давление  $p$  через скорость  $(D - U)$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{M}{(D-U)}, \\ p = I - \rho(D-U)^2. \end{array} \right. \quad (6)$$

Выражая в формуле (6) давление  $p$  через плотность и температуру, получим:

$$R \sum_i \gamma_i T = \frac{I}{M} (D-U) - (D-U)^2. \quad (7)$$

Поскольку  $(D-U) = \sqrt{2(E-h(T))}$ , окончательно уравнение примет вид:

$$R \sum_i \gamma_i T = \frac{I}{M} \sqrt{2(E-h(T))} - 2(E-h(T)). \quad (8)$$

Уравнение (8) может быть решено методом Ньютона по известной формуле:

$$T_{n+1} = T_n - \frac{F(T_n)}{F'(T_n)}, \quad (9)$$

где

$$F(T) = R \sum_i \gamma_i T - \frac{I}{M} \sqrt{2(E-h(T))} + 2(E-h(T)). \quad (10)$$

Эффективность метода Ньютона во многом зависит от того, какое используется начальное приближение. Учитывая тот факт, что зависимость энтальпии  $h(T)$  близка к линейной, можно в первом приближении задать ее в виде:

$$h(T) = C_p T + B,$$

где теплоемкость смеси  $C_p = \frac{dh}{dT}$  вычисляется при температуре  $T_2$ , близкой к предполагаемому решению уравнения (8). По этой же температуре определяем коэффициент  $B$ , такой что:

$$B = h(T_2) - C_p T_2.$$

Для удобства обозначим  $x = (D - U) = \sqrt{2(E - h(T))} = \sqrt{2(E - C_p T - B)}$ . Тогда:

$$T = \frac{2(E - B) - x^2}{2C_p},$$

а уравнение (8) принимает вид:

$$\begin{aligned} R \sum_i \gamma_i T &= \frac{I}{M} x - x^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow R \sum_i \gamma_i C_p T &= \frac{I}{M} C_p x - C_p x^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow R \sum_i \gamma_i \left( E - B - \frac{x^2}{2} \right) &= \frac{I}{M} C_p x - C_p x^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow x^2 \left( C_p - \frac{R \sum_i \gamma_i}{2} \right) - \frac{I}{M} C_p x + R \sum_i \gamma_i (E - B) &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

В рассматриваемом случае решение уравнения (10) имеет вид:

$$x = \frac{\frac{I}{M}C_p - \sqrt{\left(\frac{I}{M}C_p\right)^2 - 4\left(C_p - \frac{R\sum_i \gamma_i}{2}\right)R\sum_i \gamma_i(E - B)}}{2\left(C_p - \frac{R\sum_i \gamma_i}{2}\right)}. \quad (12)$$

Температура нового приближения методом Ньютона находится по формуле (9). Расчеты показали, что в случае использования (12) требуется не более трех итераций для получения значения температуры с погрешностью, не превышающей  $10^{-9}$ .

Итак, алгоритм решения исходной системы ДУ (1) кратко можно описать следующим образом.

1) Путем эквивалентных преобразований первых трех уравнений системы (1), дополненных термическим и калорическим уравнениями состояния (2), получаем нелинейное уравнение  $F(T) = 0$  (10) для нахождения температуры газа  $T$  при фиксированных концентрациях  $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ .

2) Далее решается жесткая система обыкновенных ДУ из  $N$  последних уравнений системы (1) так, что на каждой итерации нахождения концентраций температура находится из уравнения  $F(T) = 0$  и пересчитываются другие термодинамические величины и правые части  $W_i, i = 1, \dots, N$ .

Остановимся подробнее на пункте 2. Жесткая система обыкновенных ДУ была решена тремя методами: модифицированным методом Эйлера с пересчетом, методом Пирумова [8] и Гира [4]. Во всех трех случаях использовался общий алгоритм: записывается разностная аппроксимация исходных уравнений и

полученная система нелинейных алгебраических уравнений решается численно итерационным методом до достижения сходимости. При этом:

- 1) Начальное приближение концентраций находится с помощью линейной экстраполяции по времени по рассчитанным ранее значениям.
- 2) На каждой итерации осуществляется контроль неотрицательности искомымольно-массовых концентраций  $\gamma_{i,n+1}$ , а также плотность и температура, от которых зависят  $W_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , находятся по вышеописанному алгоритму.
- 3) Если за заданное число итераций (в расчетах  $N_t = 10$ ) заданная точность выполнения уравнений не достигнута, то шаг интегрирования уменьшается и система решается повторно.
- 4) Расчет ведется с переменным шагом.

Далее рассмотрим различные методы решения жесткой системы ДУ.

### Модифицированный метод Эйлера.

Система дифференциальных уравнений имеет вид [6]:

$$\frac{d\gamma_i}{d\xi} = \frac{W_i}{\rho_0(D-U_0)}, \quad \text{где } i = 1, \dots, N, \quad (13)$$

$N$  – число веществ.

При формулировке задачи Коши система (13) дополняется начальными условиями:

$$\gamma_i = \gamma_{i0}, \quad i = 1, \dots, N.$$

Если правая часть уравнения (13) каким-либо образом зависит от  $\gamma_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , то использование метода Эйлера в изложенном виде приводит к увеличению

погрешности на каждом шаге расчета. Для устранения этого недостатка необходимо производить уточнение значений концентраций для каждого шага расчетного цикла, что можно сделать следующим образом:

$$\gamma_i^{k+1}(\xi + h) = \gamma_i(\xi) + \frac{h(W_i(\xi) + W_i^k(\xi + h))}{2\rho_0(D - U_0)}, \quad (14)$$

где  $k$  — номер итерации.

При этом на каждом шаге цикла уточнения теплофизические параметры горючей смеси (температура и плотность) пересчитываются при каждом изменении концентраций.

### Метод Гира.

Пусть решение  $y_1, y_2, y_3$  задачи Коши:

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0 \quad (15)$$

в точках  $x_1, x_2, x_3$ . В точке  $x_4$  из окрестности узлов  $x_0, \dots, x_3$  искомое решение  $y(x)$  приближенно заменим интерполяционным полиномом Ньютона четвертой степени:

$$y(x) = y_0 + y_{01}(x - x_0) + y_{012}(x - x_0)(x - x_1) + y_{0123}(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) + y_{01234}(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3), \quad (16)$$

где  $y_{01}, \dots, y_{01234}$  — разделенные разности первого-четвертого порядков.

Затем найдем производную полученного полинома:

$$y'(x) = y_{01} + y_{012}(x - x_0 + x - x_1) + y_{0123}[(x - x_0)(x - x_1) + (x - x_0)(x - x_2) + (x - x_1)(x - x_2)] + y_{01234}[(x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) + (x - x_0)(x - x_1)(x - x_3) + (x - x_0)(x - x_2)(x - x_3) + (x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)] \quad (17)$$

В случае постоянного шага (ниже по тексту рассматривается случай постоянного шага) разделенные разности для равноотстоящих узлов выражаются через узловые значения аппроксимируемой функции:

$$\begin{aligned}
 y_{01} &= \frac{(y_1 - y_0)}{h} \\
 y_{012} &= \frac{(y_2 - 2y_1 + y_0)}{2h^2} \\
 y_{0123} &= \frac{(y_3 - 3y_2 + 3y_1 - y_0)}{6h^3} \\
 y_{01234} &= \frac{(y_4 - 4y_3 + 6y_2 - 4y_1 + y_0)}{24h^4}
 \end{aligned}
 , \text{ где } h=x_{i+1}-x. \tag{18}$$

Подставив в (17)  $x=x_4$  и учитывая выражение (18), получим:

$$y'(x_4) = \frac{(3y_0 - 16y_1 + 36y_2 - 48y_3 + 25y_4)}{12h}. \tag{19}$$

Уравнение (15) при  $x=x_4$  имеет вид:

$$y'_4 = f(x_4, y_4). \tag{20}$$

Приравниваем правые части соотношений (19) и (20) и найдем

$$y_4 = \frac{[3(4hf(x_4, y_4) - y_0) + 16y_1 - 36y_2 + 48y_3]}{25}. \tag{21}$$

Формула (21) представляет собой неявную схему Гира четвертого порядка для решения задачи Коши. Изменяя количество узлов  $x_i$ , можно аналогичным способом получить формулы Гира как более низких, так и более высоких порядков.

Неявные алгоритмы Гира наиболее эффективны для решения так называемых жестких уравнений, особенностью которых является медленное изменение их решений при наличии быстро затухающих возмущений.

Для нахождения значения  $y_4$  из уравнения (21) можно применить метод простых итераций, однако для реализации достоинств неявного метода в отношении

выбора шага при интегрировании жестких уравнений рекомендуется использовать метод Ньютона. Для любого из выбранных методов требуется знать начальное приближение к искомой величине  $y_4$ .

Полагая в выражении для производной (17) значение аргумента  $x=x_3$ , будем иметь:

$$y'(x_3) = \frac{-y_0 + 6y_1 - 18y_2 + 10y_3 + 3y_4}{12h}. \quad (22)$$

Приравнивая правые части исходного уравнения (19) при  $x = x_3$  и выражения (22), получим схему прогноза, с помощью которой можно найти начальное приближение для решения уравнения (17):

$$y_4 = 4hf(x_3, y_3) + \frac{y_0 - 10y_3}{3} - 2y_1 + 6y_2. \quad (23)$$

В решаемой нами системе ДУ правые части  $f(x, y) \equiv \frac{W(\vec{\gamma})}{\rho_0(D - U_0)}$ .

Использование двухшагового алгоритма типа «прогноз-коррекция», когда первое приближение  $\gamma_i$  рассчитывается по формуле (23), а затем однократно уточняется по формуле (21), при практической реализации в рассматриваемой задаче о распространении детонационной волны показало плохие результаты, поскольку количество шагов итерационного цикла оказалось достаточно большим. Поэтому был реализован метод многошаговой коррекции, когда уравнение (21) после подстановки начального приближения из (23) решалось методом простой итерации. Данный способ позволил многократно ускорить вычислительный процесс, снизив количество шагов цикла в 10 раз, а на некоторых режимах — в 30.

## Метод Пирумова

В соответствии с методом, предложенным У. Г. Пирумовым [8] для решения системы уравнений химической кинетики, используется полуневная двухточечная разностная аппроксимация:

$$\gamma_{i,n+1} - \gamma_{i,n} = \tau [\sigma F_{i,n} + (1 - \sigma) F_{i,n+1}] \quad i = 1, 2, \dots, N_c, \quad (24)$$

где  $\tau$  - шаг интегрирования;  $\sigma$  - параметр ( $0 \leq \sigma \leq 1$ , в расчетах  $\sigma = 0.4$ );  $N_c$  - количество компонент смеси,  $F_i = W_i / \rho_0 / (D - u_0)$ . С учетом того, что правая часть уравнений химической кинетики  $W_i$  может быть представлена в виде разности двух заведомо положительных комплексов  $W_i = \varphi_i - \phi_i$ , система (24) может быть преобразована к следующему виду:

$$1 - \frac{\gamma_{i,n} - \sigma h (\varphi_{i,n} - \phi_{i,n}) - (1 - \sigma) h \varphi_{i,n+1}}{\gamma_{i,n+1} + (1 - \sigma) h \phi_{i,n+1}} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_c, \quad h = \tau / \rho_0 / (D - u_0). \quad (25)$$

Система нелинейных алгебраических уравнений (25) решается численно итерационным методом до достижения сходимости. Итерационный процесс организован таким образом, что с машинной точностью выполняются законы сохранения элементного состава.

## Сравнение результатов расчета разными численными методами

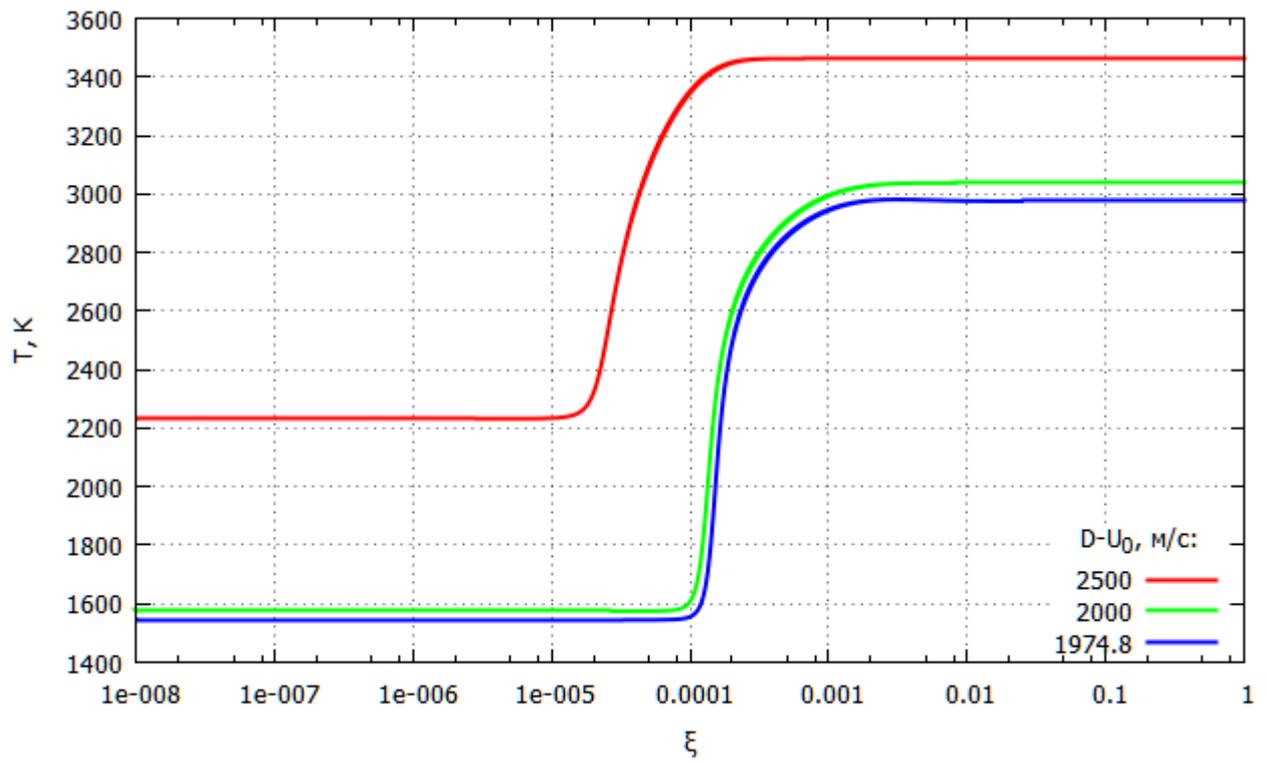


Рис. 1

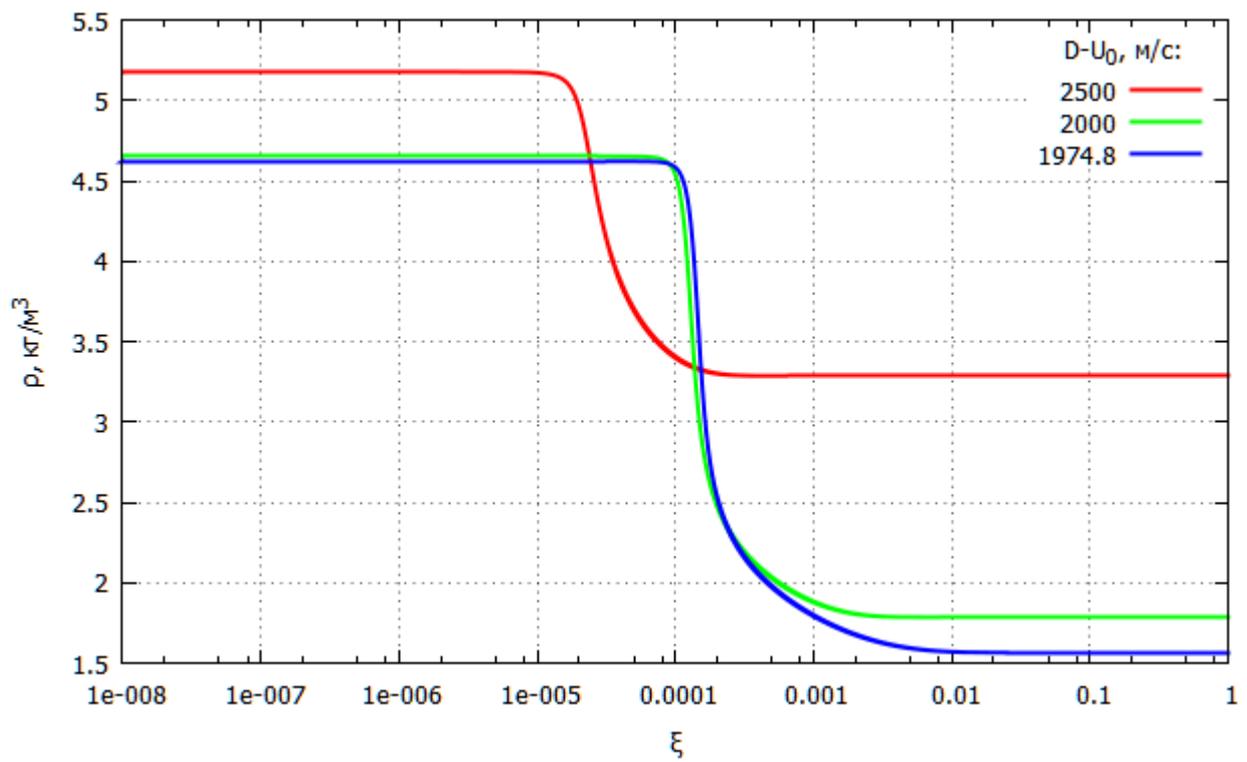


Рис. 2

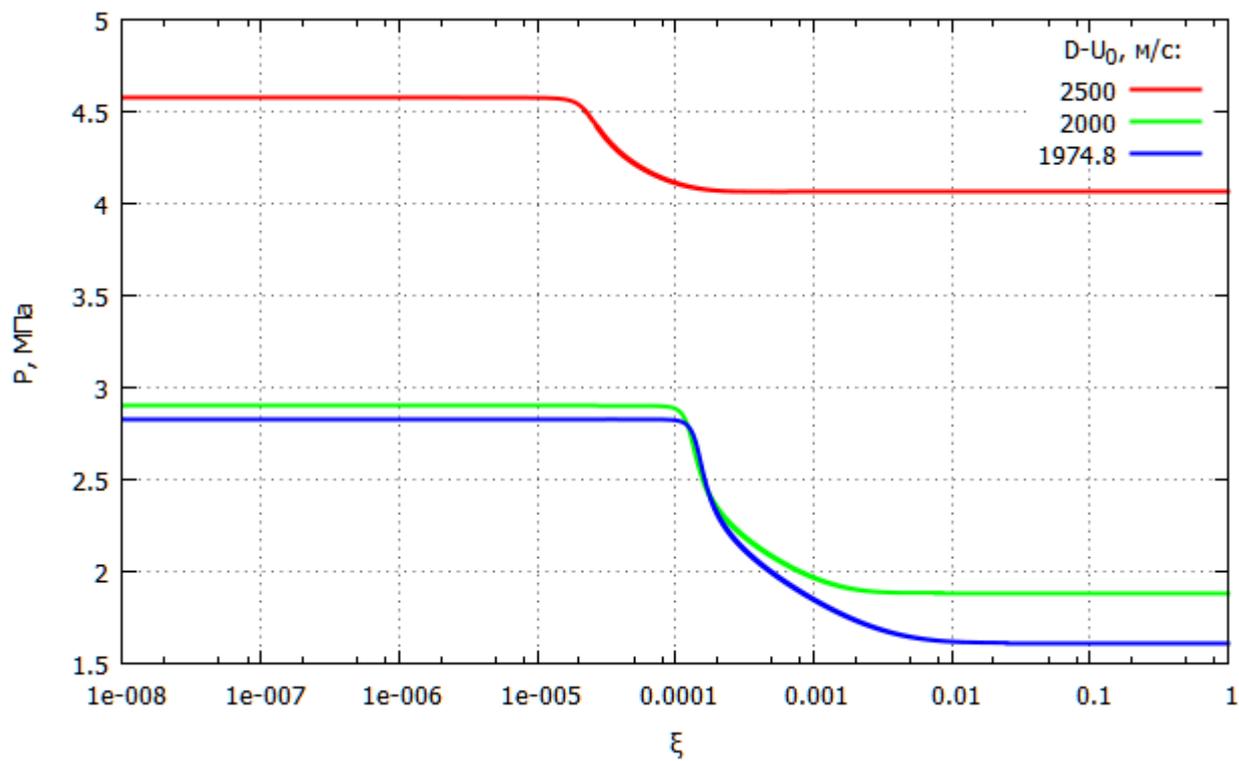


Рис. 3

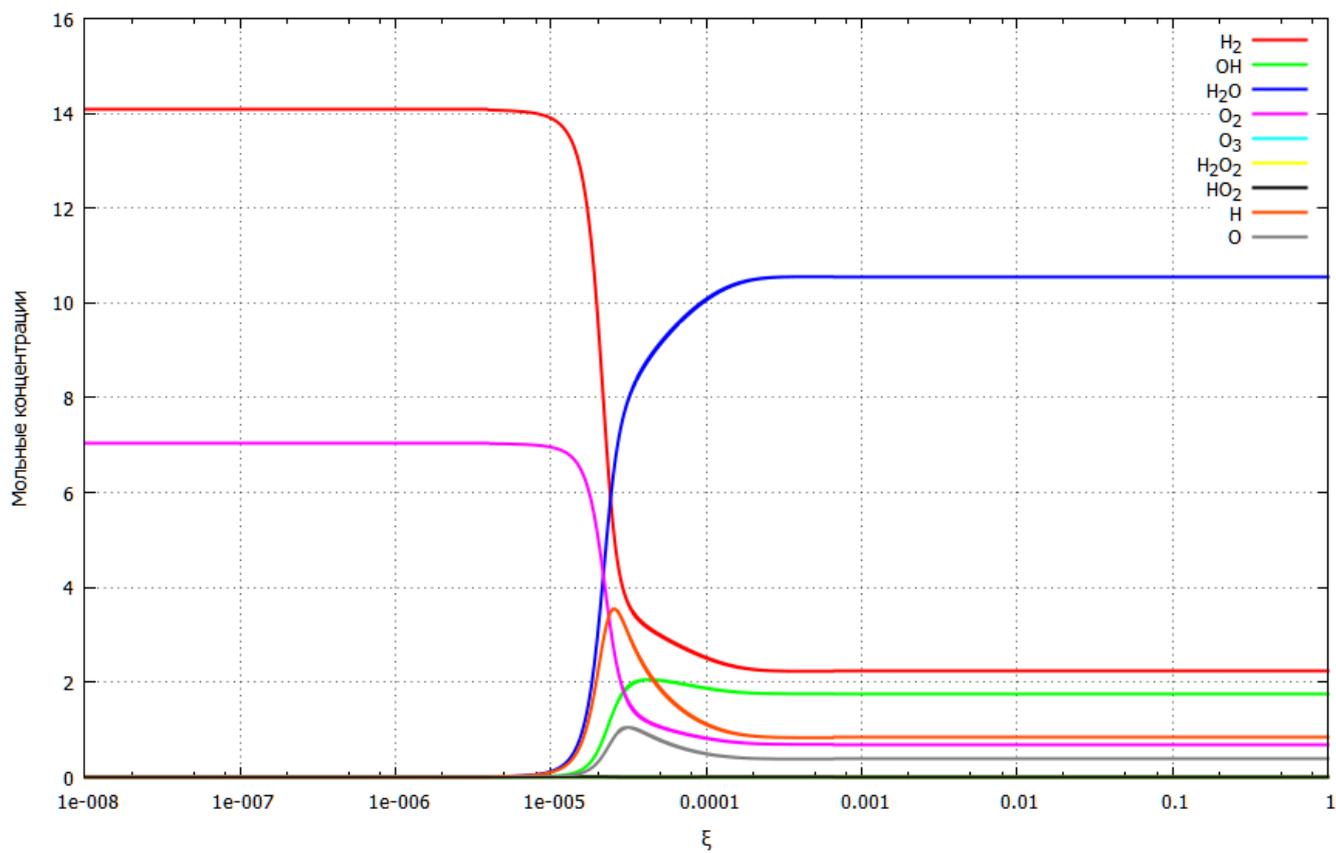


Рис. 4

На рис. 1-3 представлены результаты решения системы ДУ (1)-(4) численными методами: Эйлера, Гира, Пирумова - при различных начальных скоростях  $D-U_0$ . Шаг интегрирования подбирался таким образом, чтобы интегральные кривые для температуры, плотности и давления, полученные для разных скоростей всеми методами полностью совпадают.

Исследование показало, что каждый из примененных методов пригоден для решения поставленной задачи и правильно описывает происходящие в ней физико-химические процессы (распределение концентраций веществ в ходе реакций показаны на рис. 4).

Так как целью исследования являлось сравнение различных численных методов решения системы ДУ (1), то в процессе вычисления отслеживалось количество шагов, требуемое программе для получения решения на отрезке длиной 1 м. Отрезок заведомо избыточный, на нем точно достигается состояние термодинамического равновесия.

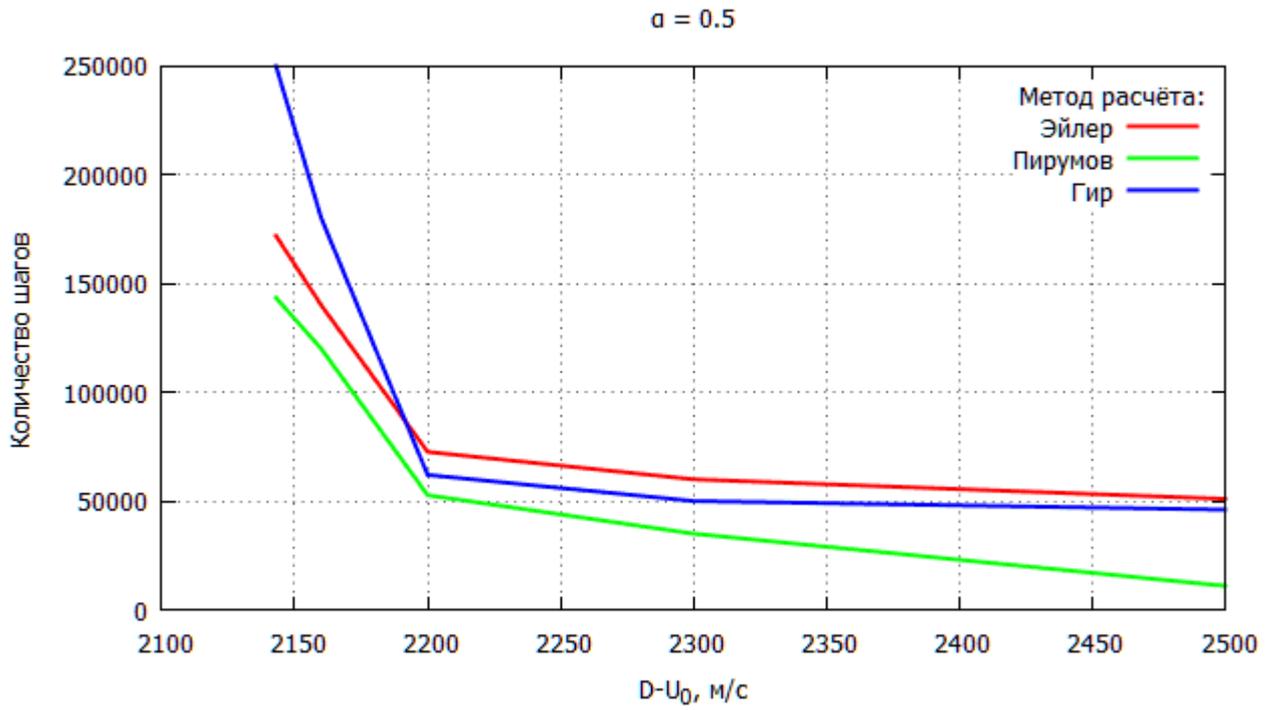


Рис. 5.  $\alpha = 0,5$

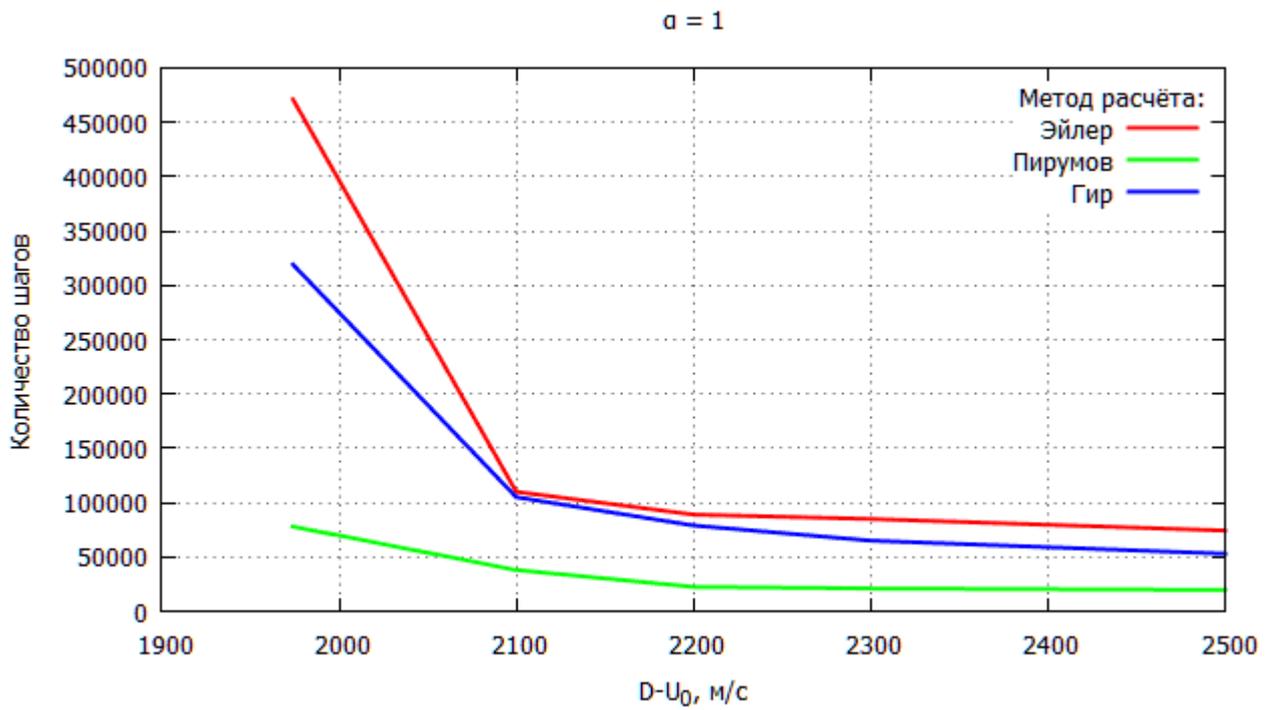


Рис. 6.  $\alpha = 1$

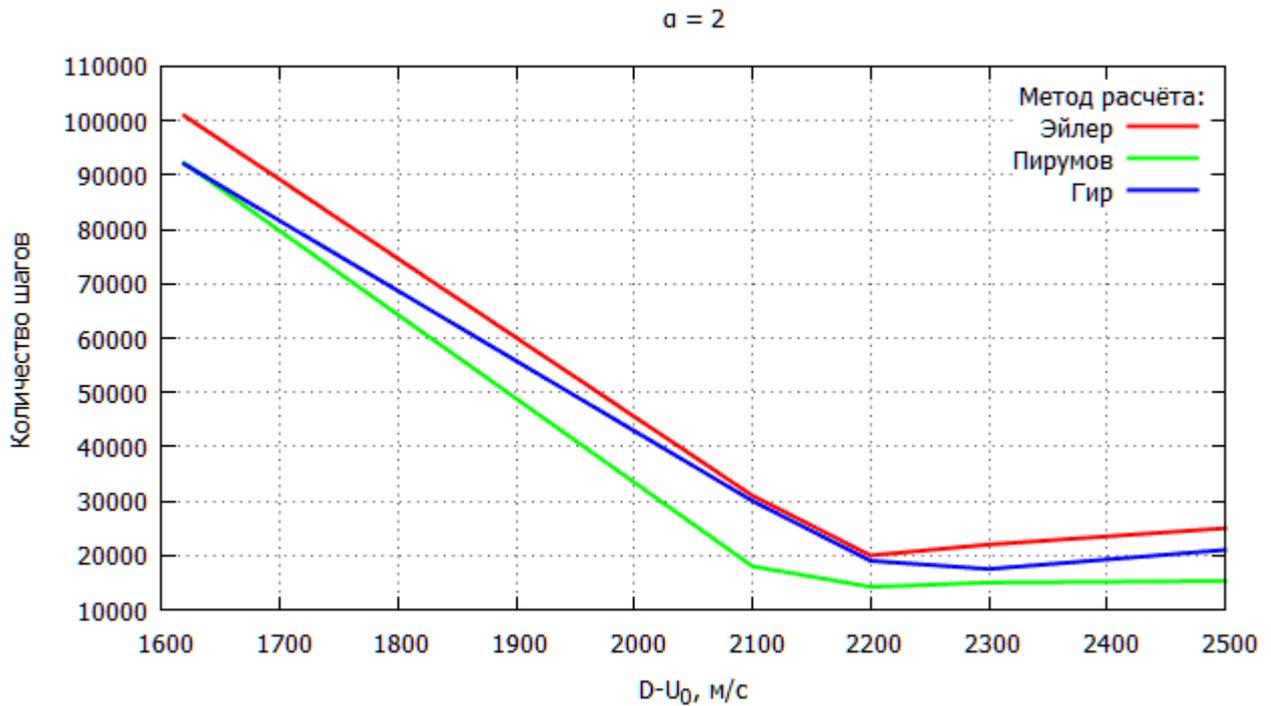


Рис. 7.  $\alpha = 2$

На рис. 5-7 показано комплексное сравнение методов расчета от коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  при различных скоростях ударной волны.

Метод Пирумова показал наименьшее требуемое количество шагов для всех скоростей за ударной волной, на скорости  $D-U_0=2500$  расчет проводится на порядок быстрее остальных методов. На скоростях, близких к скорости Чемпена-Жуге, все расчетные методы показали схожие результаты, однако и в этом случае метод Пирумова дал решение за наименьшее количество шагов. Сравнение также показало, что метод Гира дает решение быстрее метода Эйлера на всех скоростях.

*Работа выполнена при поддержке гранта № 15-01-07964.*

## Библиографический список

1. Dmitry M. Davidenko, Iskender Gökalp, Emmanuel Dufour, Philippe Magre. Systematic Numerical Study of the Supersonic Combustion in an Experimental Combustion Chamber // 14th AIAA/AHI Int. Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, AIAA Paper 2006-7913
2. Maas U., Warnatz J. Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures // Combust. and Flame. 1988. V.74. №1. P.53-69.
3. Камзолов В. Н., Пирумов У. Г. Расчет неравновесных течений в соплах. // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. 1966. № 6. С. 25-33.
4. Мудров А. Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль –Томск: МП «Раско», 1991, 271с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. Т. 2, кн. 2. –М.: Наука, 1979. – 344 с.
6. Гидаспов В.Ю.,Северина Н.С. Элементарные модели и вычислительные алгоритмы физической газовой динамики. Термодинамика и химическая кинетика: Учебное пособие. – М.: Факториал Пресс, 2014. – 84 с.
7. Ибрагимова Л. Б., Смехов Г. Д., Шаталов О. П. Сравнительный анализ констант скоростей химических реакций, описывающих горение водородно-кислородных смесей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т.8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
8. Вычислительные аспекты решения задач охраны окружающей среды: / Под ред. У. Г. Пирумова – М.: МАИ, 1988. 68 с.