

7. В. С. Авдеевский и др. Основы теплопередачи в авиационной и ракетной технике. М., Оборонгиз, 1960.
8. В. Н. Строкин. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
9. Е. С. Шетинков. Ibid. с. 276—281.
10. Л. Крокко. Сб. Основы газовой динамики. М., ИЛ, 1963.
11. H. Pearson a. o. RAS J., 1958, 62.
12. E. Fletcher a. o. ARS J., 1960, 30.
13. A. Ferri. AIAA Paper, 1964, 64, 579.
14. T. Tamaki a. o. Bulletin of the JSME, 1971, 14, 74.
15. Л. В. Гогиш, Г. Ю. Степанов. Науч. тр. института механики МГУ, № 11, 1971.

УДК 541.124

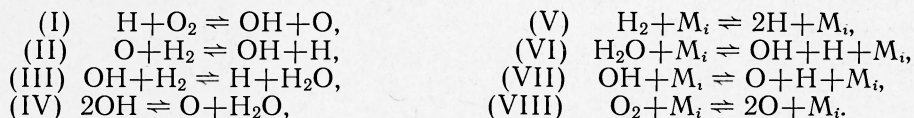
ЧИСЛЕННОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В. И. Головичев

(Новосибирск)

Описан метод и приведены примеры численного расчета состава и термодинамических параметров смеси идеальных реагирующих газов в приложении к изобарному адиабатическому горению водорода в воздухе. Постановка задачи является стандартной для подобных расчетов. В основу численной схемы положен переход к неявной аппроксимации исходных уравнений и учет экспоненциальной особенности в поведении химических функций.

Исследуемой газовой средой является смесь инертного недиссоциированного N_2 и O_2 , который диссоциирует и реагирует с H_2 по следующей схеме:



Здесь M_i — любая из семи компонент H , O , H_2O , OH , O_2 , H_2 , N_2 , рассматриваемая в качестве третьего тела. (В такой последовательности этим компонентам присвоены индексы от 1 до 7 соответственно.)

Система уравнений, описывающая изменения концентраций реагирующих компонент из-за химических реакций (I) — (VIII), содержит шесть (по числу реагирующих компонент) дифференциальных уравнений:

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(t, y_1, \dots) = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} y_i + \sum_j (v_{ij}'' - v_{ij}') [k_f^j \Pi_i(y_i)^{v_{ij}'} - k_b^j \Pi_i(y_i)^{v_{ij}''}],$$

$$(i = 1, \dots, 6; j = 1, \dots, 8). \quad (1)$$

К этим уравнениям необходимо добавить алгебраические соотношения, используемые для определения плотности ρ , температуры T , концентрации инертной компоненты y_7 и концентрации третьего тела Y , которую приближенно можно считать равной сумме концентраций всех компонент:

$$\rho = \sum_i y_i W_i; \quad p = R_0 T Y; \quad y_7 = \rho \frac{Y_7}{W_7}; \quad Y = \sum_i y_i. \quad (2)$$

Энтальпия смеси h определяется соотношением

$$h = \rho^{-1} \cdot \sum_i y_i W_i h_i(T) = (\rho^0)^{-1} \cdot \sum_i y_i^0 W_i h_i(T^0) = \text{const.} \quad (3)$$

Здесь и далее t — время; y_i , Y_i — концентрации i -й компоненты в моль/см³ и массовая соответственно; ν_{ij} , ν_{ij}^0 — стехиометрические коэффициенты при компоненте i в j -й реакции; k_f^i , k_b^i — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; p — давление газовой смеси; R_0 — универсальная газовая постоянная; W_i — молекулярный вес i -й компоненты; верхний индекс «0», присваиваемый некоторой величине, относится к значению этой величины в начале шага интегрирования.

Выражения для констант скоростей реакции k_f^i , k_b^i и парциальной энтальпии компонент смеси h_i как функций температуры выбирались в соответствии с [1—2]:

$$\begin{aligned} k_f^1 &= 3 \times 10^{14} \exp(-8,81/\tilde{T}), & k_b^1 &= 2,48 \times 10^{13} \exp(-0,66/\tilde{T}), \\ k_f^2 &= 3 \times 10^{14} \exp(-4,03/\tilde{T}), & k_b^2 &= 1,30 \times 10^{14} \exp(-2,49/\tilde{T}), \\ k_f^3 &= 3 \times 10^{14} \exp(-3,02/\tilde{T}), & k_b^3 &= 1,33 \times 10^{15} \exp(-10,95/\tilde{T}), \\ k_f^4 &= 3 \times 10^{14} \exp(-3,02/\tilde{T}), & k_b^4 &= 3,12 \times 10^{15} \exp(-12,51/\tilde{T}), \\ k_f^5 &= 1,85 \times 10^{17} \exp(-54/\tilde{T}), & k_b^5 &= 10^{16}, \\ k_f^6 &= 9,66 \times 10^{18} \exp(-62,2/\tilde{T}), & k_b^6 &= 10^{17}, \\ k_f^7 &= 8 \times 10^{16} \exp(-52,2/\tilde{T}), & k_b^7 &= 10^{16}, \\ k_f^8 &= 5,8 \times 10^{16} \exp(-60,6/\tilde{T}), & k_b^8 &= 6 \times 10^{14}, \end{aligned}$$

где \tilde{T} — абсолютная температура в °К, деленная на 100. Константы скоростей реакций k_f^i и k_b^i имеют размерность см³/моль²·с, за исключением k_b^5 , k_b^6 , k_b^7 , k_b^8 , которые имеют размерность см⁶/моль²·с. Выражения для парциальных энтальпий (в ккал/г) подбирались с помощью следующих соотношений:

$$h_i = \begin{cases} \tilde{A}_i + \tilde{B}_i \tilde{T}; & \tilde{T} \leq \tilde{T}_{0i} \\ \tilde{A}_i + \tilde{B}_i \tilde{T} + \tilde{C}_i (\tilde{T} - \tilde{T}_{0i})^2; & \tilde{T}_{0i} < \tilde{T} \leq \tilde{T}_{1i} \\ \tilde{D}_i + \tilde{E}_i \tilde{T}; & \tilde{T}_{1i} < \tilde{T} \leq 6. \end{cases}$$

Коэффициенты в выражении парциальной энтальпии приведены в таблице.

Дальнейшие операции сводились к исключению медленно меняющихся концентраций молекулярного кислорода и молекулярного водо-

i	\tilde{A}_i	\tilde{B}_i	\tilde{C}_i	\tilde{D}_i	\tilde{E}_i	\tilde{T}_{0i}	\tilde{T}_{1i}
1	50,22	4,93	0	0	0	6,0	6,0
2	3,622	0,3187	0	0	0	6,0	6,0
3	-3,3395	0,4464	0,0681	-3,9456	0,7902	0,5	3,94
4	0,4247	0,4158	0,0201	0,1631	0,5422	0,5	3,64
5	-0,0648	0,2206	0,0198	-0,2297	0,3168	0,5	2,93
6	-1,004	3,403	0,1968	-4,286	4,831	0,5	4,096
7	-0,074	0,2488	0,0190	-0,1859	0,3239	0,5	2,48

рода с помощью алгебраических соотношений, выражающих законы сохранения элементов кислорода и водорода:

$$\begin{aligned} 2\dot{y}_5 + \dot{y}_2 + \dot{y}_3 + \dot{y}_4 &= 0, \\ 2y_6 + y_1 + 2y_3 + y_4 &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

y_i — производство i -й компоненты в реакциях.

Задача решалась в предположении линейной зависимости логарифма плотности от времени. Тем самым вводился параметр $\delta = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt}$, оста-

вавшийся постоянным на протяжении шага интегрирования. В итоге получалась система, которая наряду с алгебраическими соотношениями (2) — (4) содержала четыре дифференциальных уравнения, в которых аргументом является время. Задавая значение параметра δ и начальные значения концентраций компонент $y_i (i=1, \dots, 7)$, можно определить конечные значения концентраций $y_i (i=1, \dots, 4)$ численным решением задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1), а затем с помощью алгебраических соотношений (4) вычислить y_5 и y_6 . Температура T определялась из уравнения энергии (определение энтальпии) и уравнения состояния. Если результаты определения T отличались на величину ϵ , то ошибка объяснялась «плохим выбором δ , в связи с чем возникала необходимость в итерациях для выбора δ , дающего правильное значение плотности ρ в конце шага интегрирования.

Применяющаяся для расчета неравновесного состава реагирующей газовой смеси двухточечная аппроксимация исходных уравнений

$$y_{i, m+1} = y_{i, m} + \Delta t \cdot [(1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, y_{1, m+1}, \dots) + \mu_i f_i(t_m, y_{1, m}, \dots)]; \quad (5)$$

$$i = 1, \dots, n$$

при $\mu_i \neq 1$ приводит к рекуррентным соотношениям, которые представляют собой в общем случае нелинейные уравнения. Здесь μ_i и Δt — вещественные параметры; $y_{i, m}$ аппроксимирует $y_i(t_m)$ — значение функции y_i в точке t_m .

Численная процедура решения системы (5) с использованием простых итераций

$$y_{i, m+1}^{(l+1)} = y_{i, m} + \Delta t \cdot [(1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, y_{1, m+1}^{(l)}, \dots) + \mu_i f_i(t_m, y_{1, m}, \dots)] \quad (6)$$

эквивалентна использованию метода Эйлера с «пересчетом» для интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений¹

$$\frac{dy_i}{dt} = (1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, y_{1, m+1}^{(l)}, \dots) + \mu_i f_i(t, y_1, \dots) = \Phi_i(t, y_1, \dots, y_n), \quad (7)$$

если задан вектор начального приближения $\vec{y}_{m+1}^{(l)}$; l — номер итерации. Шаг интегрирования системы (7) Δt , выбираемый из условия сходимости итераций, имеет порядок

$$\Delta t \sim \min_i |\partial f_i / \partial y_i|^{-1} = \tau, \quad (8)$$

причем в условиях, обеспечивающих близость хотя бы одного неравновесного параметра к своему равновесному значению, $\Delta t \rightarrow 0$, что ведет к большим затратам машинного времени. Если решать систему (5) методами, отличными от метода простых итераций, то Δt оказывается не связанным условием (8). Однако в действительности и в этом слу-

¹ Здесь и далее y_i фактически представляет собой $y_{i, m+1}^{(l+1)}$.

чае для получения правильных результатов интегрированию с шагом $\Delta t \gg \tau$ по схеме (5) должен предшествовать расчет начального участка интегральной кривой, который характеризуется малым изменением $t \sim \tau$ при значительном изменении y_i и dy_i/dt . Естественно, что при таких условиях интегрирование по t с шагом $\Delta t \gg \tau$ по схеме (5) не имеет смысла [3].

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (7) была использована для построения вычислительного процесса, состоявшего в последовательной, от шага к шагу, аппроксимации исходных уравнений соотношениями:

$$\frac{dy_i}{dt} = \Phi_i(t, y_1, \dots, y_n) = -p_{ii}(y_i - y_{i,m}) + A_i + B_i(t - t_m) + \frac{C_i}{2}(t - t_m)^2. \quad (9)$$

Такой вид аппроксимационных уравнений определяет экспоненциальное поведение химических функций y_i . Неизвестные коэффициенты p_{ii} , A_i , B_i , C_i вычислялись с помощью процедуры, использующей классический процесс Рунге—Кутты четвертого порядка, аналогично тому, как это делалось в [4]. После вычисления p_{ii} , A_i , B_i , C_i находились формальные решения уравнений (9) $y_{i,m+1}^{(t+1)}$, которые могут быть представлены в стандартной форме предиктора-корректора:

$$\begin{aligned} {}^{(1)}y_{i,m+1/2} &= y_{i,m} + \frac{\Delta t}{2} [\mu_i f_i(t_m, y_{1,m}, \dots) + (1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, y_{1,m+1}^{(1)}, \dots)], \\ {}^{(2)}y_{i,m+1/2} &= y_{i,m} + \frac{\Delta t}{2} \cdot [\mu_i f_i(t_{m+1/2}, {}^{(1)}y_{1,m+1/2}, \dots) + \\ &\quad + (1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, y_{1,m+1}^{(1)}, \dots)], \\ {}^{(3)}y_{i,m+1} &= y_{i,m} + \Delta t \cdot [(F_{i1} - 2F_{i2}) f_i(t_m, y_{1,m}, \dots) + F_{i2} \cdot p_{ii}(\Delta t) \\ &\quad f_i \times (t_{m+1/2}, {}^{(1)}y_{1,m+1/2}, \dots) + 2F_{i2} \mu_i f_i(t_{m+1/2}, {}^{(2)}y_{1,m+1/2}, \dots) + 2F_{i2} (1 - \mu_i) \times \\ &\quad \times f_i(t_{m+1}, y_{1,m+1}^{(1)}, \dots)], \\ y_{i,m+1}^{(t+1)} &= y_{i,m} + \Delta t \cdot \{F_{i1} \cdot f_i(t_m, y_{1,m}, \dots) + (4F_{i3} - 3F_{i2}) \cdot [p_{ii} y_{i,m} + \\ &\quad + f_i(t_m, y_{1,m}, \dots)] + (2F_{i2} - 4F_{i3}) \cdot [p_{ii} {}^{(1)}y_{i,m+1/2} + f_i \times \\ &\quad \times (t_{m+1/2}, {}^{(1)}y_{1,m+1/2}, \dots)] + (2F_{i2} - 4F_{i3}) \cdot [p_{ii} {}^{(2)}y_{i,m+1/2} + f_i(t_{m+1/2}, {}^{(2)}y_{1,m+1/2}, \dots)] + \\ &\quad + (4F_{i3} - F_{i2}) \cdot [p_{ii} {}^{(3)}y_{i,m+1} + p_{ii} f_i(t_{m+1}, {}^{(3)}y_{1,m+1}, \dots)] + (4F_{i2} - F_{i3}) \cdot (1 - \mu_i) \times \\ &\quad \times f_i(t_{m+1}, y_{1,m+1}^{(1)}, \dots)\}, \\ F_{ij} &= \sum_{k=0}^{\infty} [-p_{ii}(\Delta t)]^k / (n + k)! \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь

$$p_{ii} = -\mu_i \frac{f_i(t_{m+1/2}, {}^{(2)}y_{1,m+1/2}, \dots) - f_i(t_{m+1/2}, {}^{(1)}y_{1,m+1/2}, \dots)}{{}^{(2)}y_{i,m+1/2} - {}^{(1)}y_{i,m+1/2}}. \quad (11)$$

В конструкции корректора используется «грубое» решение ${}^{(3)}y_{i,m+1}$, найденное с помощью предиктора. Модуль относительной разности между значениями ${}^{(3)}y_{i,m+1}$ и $y_{i,m+1}^{(t+1)}$ служит для прогноза шага Δt на следующем этапе интегрирования. Применение численного процесса (10) — (11) при фиксированных $\mu_i = 1$, удобного для расчета реагирующих систем с большим числом компонент, ограничено тем, что при таком выборе коэффициентов p_{ii} решение будет достаточно точным лишь в областях, где все $p_{ii} > 0$, т. е. все $\partial f_i / \partial y_i < 0$. В противном слу-

чае вычислительный процесс (10) — (11) оказывается неустойчивым относительно возмущений, которыми являются погрешности решения. При этом ошибка интегрирования возрастает экспоненциально. В частности, это возможно в областях перегибов функций y_i . Если число компонент в реагирующей смеси велико, области с $p_{ii} < 0$, перекрываясь, могут иметь значительный удельный вес на отрезке интегрирования. Лишь вблизи положения равновесия по всем компонентам смеси все $\partial f_i / \partial y_i < 0$ и, следовательно, все $p_{ii} > 0$.

В методе настоящей работы была предпринята попытка стабилизации решения в областях с $p_{ii} < 0$ повышением долей неявных слагаемых в правых частях тех уравнений системы (7), для которых множители p_{ii} оказывались отрицательными. Для этого параметры μ_i в соответствующих уравнениях принимались отрицательными. Обращение этих μ_i в нуль оказывается недостаточным, так как в таком случае для части уравнений получается частный случай схемы (5) с простым итерационным разрешением. Отметим, что с этой же целью осуществлялось эквивалентное преобразование исходных уравнений в методе работы [5]. Вычислительный процесс (10) — (11) с различными в общем случае для каждого уравнения параметрами μ_i был реализован в следующей последовательности. Задавалось значение вектора начального приближения $\vec{y}_{m+1}^{(l)}$. Затем интегрировалась система (7) с $\mu_i = 1/2$ для всех уравнений с целью получения вектора последующего приближения $\vec{y}_{m+1}^{(l+1)}$. Если в процессе вычислений появились множители $p_{ii} < 0$, то они полагались равными нулю. После подстановки $\vec{y}_{m+1}^{(l+1)}$ в правые части уравнений системы (7) вместо $\vec{y}_{m+1}^{(l)}$ осуществлялось повторное интегрирование этой системы с $\mu_i < 0$ для тех уравнений, в которых p_{ii} ранее были приняты нулевыми. При выборе значений таких μ_i следует стремиться к тому, чтобы соответствующие им значения p_{ii} получались положительными и не происходило перемены знака у других p_{ii} . Значения параметров μ_i в остальных уравнениях оставались неизменными. Процесс повторного интегрирования с выбранными μ_i продолжался до тех пор, пока величина $\max_i |y_{i, m+1}^{(l+2)} - y_{i, m+1}^{(l+1)}|$ не становилась достаточно малой. В результате итерационного процесса получался вектор $\vec{y}_{m+1}^{(s)}$; s — окончательное число итераций. Если величина $\max_i |y_{i, m+1}^{(s)} - y_{i, m+1}^{(s-1)}|$ оказывалась меньше 0,001, шаг интегрирования удваивался. В противном случае шаг вдвое уменьшался.

Для выбора вектора начального приближения в последующей точке $\vec{y}_{m+1}^{(l)}$ можно ограничиться линейной экстраполяцией по двум предыдущим точкам и продолжать интегрирование, не меняя значений параметров μ_i . Задание таким способом векторов начальных приближений можно продолжать и далее, если все $p_{ii} > 0$. При повторной перемене знака множителей p_{ii} восстанавливались первоначальные значения соответствующих параметров μ_i .

На основе описанной численной схемы были проведены расчеты на ЭВМ изобарного адиабатического горения водородно-воздушной смеси при стехиометрическом соотношении водорода и кислорода. Контрольный пример подобран таким образом, чтобы сравнить

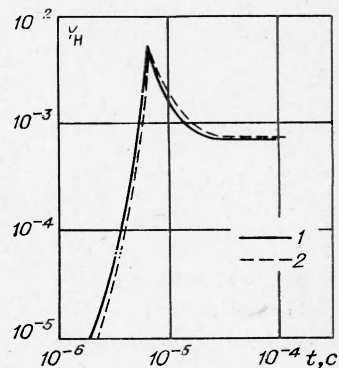


Рис. 1. Массовая доля атомарного водорода в зависимости от времени, $T^0 = 1340^\circ \text{K}$, $p = 1,5 \text{ ата}$, $\alpha = 1$. 1 — настоящая работа; 2 — расчет [2].

