

## 6 Особенности расчёта химически реагирующих течений

Очень часто течение газов и жидкостей при высоких температурах сопровождается химическими реакциями. Эти реакции могут быть самыми разнообразными – от горения топлива и взаимодействия среды со стенкой, до реакций диссоциации.

В данном разделе мы рассмотрим лишь гомогенные химически реагирующие течения, не касаясь многофазных (гетерогенных) систем.

### 6.1 Основные положения

Представим течение многокомпонентной газовой смеси, в которой происходят химические реакции. Отметим, что, в отличие от многофазной смеси, все химические компоненты смешаны на молекулярном уровне.

Введем основные параметры, характеризующие газовую смесь.

Компоненты обычно обозначаются большими латинскими буквами:  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и т.д.  $N_c$  - общее число компонентов газовой смеси;  $\rho_I$  - массовая концентрация компонента  $I$ , т.е. масса компонента  $I$  в единице объема, размерность  $[kg\ m^{-3}]$ .

Очевидно, что сумма массовых концентраций всех компонентов равна плотности газовой смеси:

$$\sum_{I=A,B,C,\dots}^{N_c} \rho_I = \rho \quad (6.1)$$

Массовая доля  $I$  – того компонента  $Y_I$  определяется по формуле:

$$Y_I = \frac{\rho_I}{\rho} \quad (6.2)$$

Из (6.1) следует, что

$$\sum_{I=A,B,C,\dots}^{N_c} Y_I = 1 \quad (6.3)$$

$[I]$ -мольная концентрация компонента  $I$  - это количество молей (киломолей) данного вещества в единице объема. Чаще всего используется размерность  $[kmol\ m^{-3}]$ .

Очевидно, что

$$[I] = \frac{\rho_I}{W_I} = \frac{\rho Y_I}{W_I} \quad (6.4)$$

где  $W_I$  - молекулярная масса компонента  $I$   $[kg\ kmol^{-1}]$ .

Суммируем (6.4) по всем компонентам

$$\sum_{I=A,B,C,\dots}^{N_c} [I] = \sum_{I=A,B,C,\dots}^{N_c} \frac{\rho Y_I}{W_I} = \rho \sum_{I=A,B,C,\dots}^{N_c} \frac{Y_I}{W_I} \quad (6.5)$$

и вводим понятие мольной доли компонента  $I$  :

$$X_I = \frac{[I]}{\sum_{I=A,B,C,\dots}^{N_c} [I]} \quad (6.6)$$

Из формул (6.4)-(6.6) следует связь между мольной и массовой долями компонента  $I$

$$X_I = \frac{Y_I / W_I}{\sum_{J=A,B,C,\dots}^{N_c} Y_J / W_J} \quad (6.7)$$

Обратную связь можно получить, если домножить уравнение (6.4) на  $W_I$ , потом просуммировать по всем компонентам и разделить полученные уравнения друг на друга:

$$Y_I = \frac{\rho_I}{\rho} = \frac{[I]W_I}{\sum_{J=A,B,C,\dots}^{N_c} [J]W_J} \quad (6.8)$$

Известно, что объемная доля компонента  $I$  равна его мольной доле.

## 6.2 Основные уравнения

Наряду с уравнениями системы (2.1)-(2.3) для многокомпонентной смеси решаются также уравнения неразрывности (переноса) для каждого компонента. Это уравнение для компонента  $I$  имеет вид (здесь используется тензорная форма записи):

$$\frac{\partial(\rho Y_I)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_I)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \Gamma_{Ieff} \frac{\partial Y_I}{\partial x_j} \right) + S_I \quad (6.9)$$

(I)            (II)            (III)            (IV)

где  $\Gamma_{Ieff}$  - эффективный коэффициент диффузии для компонента  $I$  :

$$\Gamma_{Ieff} = \Gamma_I + \frac{\mu_T}{Sc_T} \quad (6.10)$$

$\Gamma_I = \rho D_I$  - молекулярный коэффициент диффузии компонента  $I$  ;

$D_I$  - кинематический коэффициент диффузии;

$\mu_T$  - коэффициент турбулентной вязкости(о нём мы говорили в предыдущем разделе);

$Sc_T = \frac{\mu_T}{\rho D_T}$  - турбулентное число Шмидта, часто полагают, что

$$Sc_T = 0.9;$$

$D_T$  - кинематический коэффициент турбулентной диффузии;

$S_I$  - источник компонента  $I$  за счет химических реакций, в которых он участвует (скорость образования компонента  $I$ )  $[kg\ m^{-3}\ s^{-1}]$ .

Физический смысл членов, входящих в уравнение (9), следующий:

Изменение концентрации компонента  $I$  (член  $I$ ) происходит за счет конвективного подвода этого компонента ( $II$ ), за счет диффузионного подвода ( $III$ ) и за счет образования компонента в результате химических реакций ( $IV$ ).

Вопросы решения уравнений, содержащих конвекцию и диффузию, достаточно подробно освещены в предыдущих разделах. Поэтому основное внимание уделим источниковому члену и его влиянию на способы решения системы уравнений (6.9).

Если в химически реагирующей системе протекают реакции, число которых равно  $N_C$ , то скорость образования компонента складывается из скоростей всех реакций, в которых он участвует.

Обычно химическую реакцию под номером  $k$  представляют в виде:



$N_C$  - число компонентов,  $v'_{kl}$  - стехиометрический коэффициент компонента  $I$  в  $k$ -ой прямой реакции (слева направо),  $v''_{kl}$  - стехиометрический коэффициент компонента  $I$  в  $k$ -ой обратной реакции (справа налево).

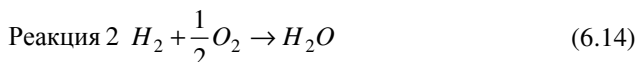
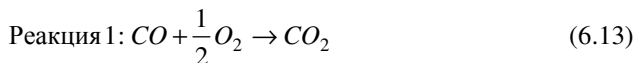
Скорость химической реакции  $R_k$  определяется как изменение мольной (молярной) концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени, т.е. размерность  $R_k$  равна  $[kmol m^{-3} s^{-1}]$ . (Более строго говоря, в этом определении следует нормировать изменение мольной концентрации реагирующего вещества на его стехиометрический коэффициент).

С учетом (6.4) массовая скорость образования компонента  $I$ , таким образом, определяется по формуле:

$$S_I = W_I \sum_{k=1}^K (v''_{kl} - v'_{kl}) R_k \quad (6.12)$$

Проиллюстрируем эти определения на примере.

Рассмотрим взаимодействие смеси окиси углерода  $CO$  и водорода  $H_2$  с кислородом  $O_2$ . Прimitивное школьное представление этого взаимодействия выглядит так:



В этом случае скорость образования  $CO_2$  равна  $S_{CO_2} = W_{CO_2} R_1$ , скорость образования  $CO$  равна  $S_{CO} = -W_{CO} R_1$  и имеет отрицательный знак, т.е. расходуется. А вот кислород расходуется в двух операциях и его скорость образования равна  $S_{O_2} = W_{O_2} \left( -\frac{1}{2} R_1 - \frac{1}{2} R_2 \right) = -\frac{1}{2} W_{O_2} (R_1 + R_2)$ .

Вернемся к скоростям реакций.

В 1865 году Н. Н. Бекетовым и в 1867 году Гульдбергом и Вааге был сформулирован закон действующих масс:

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрациям реагентов, возведенным в некоторые степени.

Для элементарных реакций показатель степени при значении концентрации каждого вещества равен его стехиометрическому коэффициенту, для более сложных реакций это правило не соблюдается.

$$R_k = \left( F_k \prod_{I=A,B,\dots}^{N_C} [I]^{v'_{kl}} - B_k \prod_{I=A,B,\dots}^{N_C} [I]^{v''_{kl}} \right) \quad (6.15)$$

где  $F_k$  и  $B_k$  - коэффициенты скоростей прямой и обратной реакции  $k$ ,

соответственно (размерность  $\left[ \left( \frac{m^3}{kmol} \right)^{n-1} \cdot \frac{1}{s} \right]$ ),  $n$  - порядок реакции.

Например, для реакции



Коэффициенты скоростей реакций рассчитываются по формулам:

$$F_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{T_k}{T}\right) \quad (6.17)$$

$$B_k = A_k T^{\beta_k} \exp\left(-\frac{T_k}{T}\right) \quad (6.18)$$

где  $A_k$  - предэкспоненциальный множитель,

$\beta_k$  - безразмерный температурный показатель степени,

$T_k$  - температура активации,

$T$  - температура

Константы  $A_k$ ,  $\beta_k$ ,  $T_k$  имеют разное значение для прямой и обратной реакций.

А что же такое элементарные реакции?

Элементарные реакции это химические реакции, которые не могут быть представлены более простыми химическими превращениями. Элементарные реакции — составные части сложной реакции. Иногда вместо термина «элементарная реакция» пользуются терминами «элементарная стадия» или просто «стадия» (сложной реакции).

Дело в том, что реакции, представленные формулами (6.13) и (6.14) являются сложными реакциями, и их скорость определить практически невозможно. Для математического описания процесса горения  $CO$  и  $H_2$  в

кислороде необходимо представить этот процесс в виде системы элементарных реакций.

Как правило, используется схема, представленная в Таблица 6.1

Таблица 6.1 Элементарные реакции процесса горения  $CO$  и  $H_2$  в кислороде

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Цепные реакции                     |   |
| Реакция 1                          | $H + O_2 \longleftrightarrow OH + O$      |
| Реакция 2                          | $O + H_2 \longleftrightarrow OH + H$      |
| Реакция 3                          | $OH + H_2 \longleftrightarrow H_2O + H$   |
| Реакция 4                          | $OH + OH \longleftrightarrow H_2O + O$    |
| Реакции рекомбинации и диссоциации |   |
| Реакция 5                          | $H + H + M \longleftrightarrow H_2 + M$   |
| Реакция 6                          | $H + OH + M \longleftrightarrow H_2O + M$ |
| Реакция 7                          | $H + O + M \longleftrightarrow OH + M$    |
| Реакция 8                          | $O + O + M \longleftrightarrow O_2 + M$   |
| Реакции с углеродом                |   |
| Реакция 9                          | $CO + OH \longleftrightarrow CO_2 + H$    |
| Реакция 10                         | $CO + O + M \longleftrightarrow CO_2 + M$ |

Значок  $\longleftrightarrow$  означает, что реакция может идти как вправо, так и влево.  $M$  в реакциях 5-8 и 10 – это так называемое третье тело; им может быть любой химический компонент, входящий в смесь. Третье тело не изменяется в результате реакции, оно только способствует распаду молекулы

при соударении с ним (реакции диссоциации), либо соединению атомов или молекул в более сложные молекулы (реакции рекомбинации).

Для оценки влияния химических реакций имеет смысл ввести так называемое число Дамкелера (Damköhler number), которое для каждой реакции определяется как

$$Da = \frac{\text{скорость химической реакции}}{\text{скорость конвективного переноса}} \quad (6.19)$$

или

$$Da = \frac{\tau_{gas}}{\tau_{chem}} \quad (6.20)$$

где  $\tau_{gas}$  - характерное газодинамическое время (масштаб времени переноса вещества за счет конвекции),

$\tau_{chem}$  - характерное время протекания химической реакции.

Если рассматривать все реакции, то число Дамкелера это отношение члена в (IV) уравнении (6.9) к члену (II).

Рассмотрим более подробно, как происходит окисление водорода в системе реакций таблицы 1.

Предположим в системе появился 1 (один) атом свободного радикала  $O$ . Один из механизмов следующий:

радикал  $O$  взаимодействует с молекулой  $H_2$  через реакцию 2, и образуются один радикал  $OH$  и один радикал  $H$ ;

радикал  $H$  взаимодействует с молекулой  $O_2$  через реакцию 1, и образуются один радикал  $OH$  и один радикал  $O$  (т.е. имеется уже всего два радикала  $OH$ );

два радикала  $OH$  взаимодействуют между собой через реакцию 4, и образуются одна молекула воды  $H_2O$  и один радикал  $O$ .

Общий результат такой цепочки:





т.е. цепочка замкнулась, вместо одного радикала  $O$  получилось 2 радикала, молекулы  $H_2$  и  $O_2$  превратились в молекулу воды  $H_2O$ .

Можно рассмотреть и другие варианты цепочек.

Основной эффект реакций 1-4 это лавинообразное увеличение числа свободных радикалов  $O, H, OH$  и превращение  $H_2$  и  $O_2$  в  $H_2O$ , т.е. горение водорода в кислороде.

Реакции 1-4 называются цепными. **ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ** – химические реакции, идущие путем последовательности одних и тех же элементарных стадий, на каждой из которых возникает одна или несколько активных частиц (атомов, свободных радикалов, ионов, ион-радикалов). В частности, по цепному механизму протекают реакции горения.

Эти реакции протекают с очень большой скоростью и считаются быстрыми. Для них  $\tau_{chem}$  очень мало.

Отток свободных радикалов осуществляется за счет медленных реакций рекомбинации 5-8. Для них характерное время протекания химических реакций  $\tau_{chem}$  значительно больше, чем для реакций 1-4.

Резонно задать вопрос, откуда в смеси  $H_2$  и  $O_2$  появляются первые свободные радикалы?

Они могут возникать в результате реакций диссоциации (реакции 4-8, идущие справа налево). Реакции диссоциации протекают только при достаточно высоких температурах.

Таким образом, для воспламенения смеси  $H_2$  и  $O_2$  необходима некоторая начальная вспышка, которая создаст достаточное количество свободных радикалов для инициирования цепных реакций горения.

**Справка из энциклопедии. Свободные радикалы** в химии — частицы (как правило, неустойчивые), содержащие один или несколько неспаренных

электронов, оксиданты, в целом частицы (или интермедиаты) электронейтральны. По другому определению свободный радикал — вид молекулы или атома, способный к независимому существованию (то есть обладающий относительной стабильностью) и имеющий один или два неспаренных электрона.

Как было уже указано, характерные времена протекания химических реакций  $\tau_{chem}$  для цепных реакций и для реакций рекомбинации-диссоциации очень сильно отличаются друг от друга. Т.е. справедливо:

$$Da_{chain} > Da_{recomb} \quad (6.22)$$

$Da_{chain}$  - число Дамкелера для цепных реакций,  $Da_{recomb}$  - число Дамкелера для реакций рекомбинации-диссоциации.

Учитывать необходимо и те и другие реакции. Это порождает серьезную математическую проблему, возникающую при решении системы уравнений переноса (6.9), т.к. эта система является *жесткой*.

В следующем пункте мы рассмотрим понятие жесткости систем уравнений.

### 6.3 Жёсткие системы

Рассмотрим пример (**пример 1**). Пусть имеется система уравнений

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = \lambda_1 y_1 \\ \frac{dy_2}{dt} = \lambda_2 y_2 \end{cases} \quad (6.23)$$

с начальными условиями

$$y_1(0) = y_2(0) = 1 \quad (6.24)$$

Зададим значения числовых коэффициентов равными:  $\lambda_1 = -1$  и  $\lambda_2 = -10^6$

Система легко решается аналитически, и ее решение имеет вид:

$$y_1(t) = e^{-t}; \quad y_2(t) = e^{-10^6 t} \quad (6.25)$$

Нам интересно проверить решение системы численными методами, поэтому используем для решения системы (6.23) **явный метод Эйлера**.

Из теории численных методом известно, что для сходимости решения конечно-разностных уравнений к точному решению необходима так называемая устойчивость разностной схемы.

Метод Эйлера применительно к системе (6.23) дает следующее численное решение:

$$\begin{aligned} \frac{y_i^{n+1} - y_i^n}{\tau} &= \lambda y_i^n; \\ y_i^{n+1} &= y_i^n + \tau \lambda_i y_i^n = y_i^n (1 + \tau \lambda_i) \end{aligned} \quad (6.26)$$

где

$i = (1, 2)$ ,  $\tau$  - шаг конечно-разностной сетки,

$y_i^n$  - значение  $y_i$  на  $n$ -ом шаге по  $t$ ,

$y_i^{n+1}$  - значение  $y_i$  на  $(n+1)$ -ом шаге по  $t$ .

Конечно-разностная сетка задается соотношением:

$$t^n = n\tau \quad (6.27)$$

Таким образом,

$$y_i^1 = (1 + \tau \lambda_i), y_i^2 = (1 + \tau \lambda_i)^2, \dots, y_i^n = (1 + \tau \lambda_i)^n \quad (6.28)$$

Условием устойчивости разностной схемы (6.26) является:

$$|\lambda_1 \tau + 1| < 1; \quad |\lambda_2 \tau + 1| < 1 \quad (6.29)$$

т.е.  $\tau < 2 \cdot 10^{-6}$

Предположим, что нам необходимо определить решение системы при  $t = 3$ . Точное решение (25) равно:  $y_1(3) = 0,049787$ ,  $y_2(3) = e^{-3 \cdot 10^6}$ . Значение  $y_2$  выходит за рамки разрядности любой вычислительной машины и фактически равно нулю.

Решение конечно-разностного уравнения (6.26) с учетом (6.27) и (6.28) имеет вид:

$$y_i(t) = (1 + \lambda_i \tau)^{(t/\tau)} \quad (6.30)$$

При шаге  $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$  и  $t = 3$  получаем:  $y_1(3) = (1 - 10^{-6})^{(3/10^{-6})} = 0.04978$ ,  
 $y_2(3) = 0$

Для более раннего момента времени  $t = 10^{-4}$  при том же шаге  $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$  получаем: точное решение -  $y_1(10^{-4}) = 0,9999$ ,  $y_2(10^{-4}) = 3.72 \cdot 10^{-44}$ ;  
численное решение -  $y_1(10^{-4}) = 0,9999$ ,  $y_2(10^{-4}) = 6.22 \cdot 10^{-61}$

Мы видим, что для  $y_1$  выбранный шаг дает хорошее совпадение для обоих моментов времени; для  $y_2$  относительное совпадение плохое, но самом деле это не имеет большего значения, т.к. в обоих случаях решение фактически равно нулю.

Для получения более точного численного решения второго уравнения необходимо еще больше уменьшить шаг интегрирования. Например, если  $\tau = 1 \cdot 10^{-9}$ , то численное решение при  $t = 10^{-4}$  гораздо ближе к точному решению:  $y_2(10^{-4}) = 3.54 \cdot 10^{-44}$ .

С другой стороны для получения хорошей точности при решении первого уравнения совсем необязательно задавать такой маленький шаг как  $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$ . При шаге в 20000 раз больше, т.е. при  $\tau = 1 \cdot 10^{-2}$  получаем численное решение:  $y_1(3) = 0,049$ ,  $y_1(10^{-4}) = 0,9999$  - очень близкое к точному решению.

Систематизируем полученные данные в Таблица 6.2 и Таблица 6.3

Таблица 6.2 Сравнение точного и приближенного решения при различных шагах по времени

| Время $t = 3$     |                            |                                  |                            |                               |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$        | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение    | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | 0,049787                   | 0,049787                         | 0                          | 0                             |
| $1 \cdot 10^{-2}$ |                            | 0,04904<br>(погрешность<br>1.5%) |                            | решение<br>невозможно         |
| $1 \cdot 10^{-9}$ |                            | 0,049787                         |                            | 0                             |

Таблица 6.3 Сравнение точного и приближенного решения при различных шагах по времени

| Время $t = 1 \cdot 10^{-4}$ |                            |                               |                            |                               |
|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$                  | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| $5 \cdot 10^{-7}$           | 0,9999                     | 0,9999                        | $3.72 \cdot 10^{-44}$      | $6.22 \cdot 10^{-61}$         |
| $1 \cdot 10^{-2}$           |                            | 0,9999                        |                            | решение<br>невозможно         |
| $1 \cdot 10^{-9}$           |                            | 0,9999                        |                            | $3.54 \cdot 10^{-44}$         |

Основной вывод, который можно сделать, исходя из полученных результатов, состоит в том, что шаги  $\tau$  оптимальные для первого и второго уравнения отличаются друг от друга на несколько порядков. Это приводит к большим неприятностям. Решать первое уравнение с шагом  $1 \cdot 10^{-9}$

непозволительная роскошь с точки зрения расходования вычислительных ресурсов, а использовать шаг  $1 \cdot 10^{-2}$  для второго уравнения невозможно с точки зрения устойчивости.

Вообще говоря, трудности численного решения подобных систем, получивших название **жестких**, связаны с выбором шага интегрирования. Дело в том, что характерные времена исследуемых процессов могут различаться в  $10^6$  раз. Следовательно, если при численном решении системы необходимо выбирать шаг по самому быстрому процессу. В данном случае затраты машинного времени для исследования самых медленных процессов будут неоправданно велики.

По этой причине имеются следующие альтернативы в выборе подхода к численному решению рассматриваемых задач.

1. Численно решать систему с шагом, выбранным по условию (6.29), т.е. с учетом характерных времен всех процессов, описываемых данной системой.

2. Решать систему ОДУ с различными шагами, соответствующими физическим процессам с существенно различными характерными временами. В этом случае необходимо задавать условия перехода к другому шагу интегрирования.

3. «Пренебречь» быстротекающими процессами и численно рассматривать лишь медленные, проводя интегрирование с шагом, превышающим характерные времена быстрых процессов. В этом случае придется конструировать численные методы, позволяющие проводить расчеты с шагом большим, чем выбираемым по условию (6.29).

Недостатки альтернативы 1 мы уже показали.

Второй подход приемлем для только что рассмотренной задачи, когда правая часть первого уравнения зависит только от первой функции, а правая

часть второго – только от второй. В общем случае в правой части каждого уравнения могут быть все искомые функции.

Систему уравнений (6.23) и начальных условий (6.24) удобно представить в матричном виде:

$$\frac{dy}{dt} = Ay; \quad y(0) = y_0 \quad (6.31)$$

где  $y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{pmatrix}$  - вектор искомых функции,  $A$  - матрица коэффициентов,

$y_0$  - начальное значение вектора  $y$ ,  $N$  - число искомых функций.

В рассмотренном примере матрица коэффициентов им диагональный вид

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -10^6 \end{pmatrix}; \quad y_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

и каждое уравнение системы можно решать отдельно.

В общем случае необходимо решать всю систему совместно. Поэтому нам представляется наиболее оптимальным использовать подход, основанный на альтернативе 3.

Но сначала давайте подробнее исследуем понятие жесткости систем обыкновенных дифференциальных уравнений.

Описанная выше ситуация возникает из-за большого разброса собственных значений матрицы системы (6.31):  $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 10^6$ . Компонента с бóльшим (по модулю) собственным значением вынуждает выбирать мелкий шаг и, одновременно, быстро перестает влиять на решение. Класс дифференциальных уравнений с таким поведением выделяется в теории численных методов понятием жестких уравнений.

Точнее, система линейных автономных дифференциальных уравнений (6.31) называется жесткой, если, во-первых, все собственные значения  $\lambda_i$  матрицы  $A$  имеют отрицательную вещественную часть (т. е. система (6.31) экспоненциально устойчива).

$$\operatorname{Re}(\lambda_i) < 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (6.33)$$

и, во-вторых,

$$S = \frac{\max_{1 \leq i < N} |\operatorname{Re}(\lambda_i)|}{\min_{1 \leq i < N} |\operatorname{Re}(\lambda_i)|} > 1 \quad (6.34)$$

Число  $S$  при этом называют коэффициентом жесткости системы (6.31). Значок  $\gg$  ("значительно превосходит") на практике обычно означает, что  $S > 100$ , хотя в химической кинетике часто встречаются задачи с коэффициентом жесткости  $\approx 10^6$  и более.

Более подробно с понятиями жёсткости и устойчивости систем дифференциальных уравнений можно ознакомиться в [6, 23].

Попробуем применить к системе (6.31) **явный метод Эйлера**.

$$\frac{y^{n+1} - y^n}{\tau} = Ay^{n+1} \quad (6.35)$$

т.е.

$$y^{n+1} = (E - A\tau)^{-1} y^n \quad (6.36)$$

где  $E$  - единичная матрица

Отсюда получаем:

$$y^1 = (E - A\tau)^{-1} y_0, \quad y^2 = \left((E - A\tau)^{-1}\right)^2 y_0, \dots, \quad y^n = \left((E - A\tau)^{-1}\right)^n y_0 \quad \text{Текст 1}$$

**Пример 2.** Для системы (6.23), рассмотренной в предыдущем примере, матрица  $E - A\tau = \begin{pmatrix} 1 + \tau & 0 \\ 0 & 1 + 10^6 \tau \end{pmatrix}$ , а обратная ей:



$$(E - A\tau)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{1+\tau} & 0 \\ 0 & \frac{1}{1+10^6\tau} \end{pmatrix} \quad (6.38)$$

Тогда решение на  $n$ -ом шаге интегрирования получается равным:

$$y^n = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1+\tau)^n} \\ \frac{1}{(1+10^6\tau)^n} \end{pmatrix} \quad (6.39)$$

Если взять  $\tau = 1 \cdot 10^{-2}$  (это максимальное значение шага, использованного в предыдущем примере), то получим результаты, представленные в Таблица 6.4

Таблица 6.4 Сравнение численного решения неявным методом Эйлера с аналитическим

| Время $t = 3$     |                            |                                  |                            |                               |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$        | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение    | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,049787                   | 0,05053<br>(погрешность<br>1.5%) | 0                          | 0                             |

Основным преимуществом, полученным в результате использования неявного метода Эйлера, является возможность **совместно** решать **всю** систему с шагом интегрирования намного превосходящим шаг, полученным из критерия устойчивости (6.29). При этом появляется возможность ориентироваться только на медленные процессы, проводя интегрирование с шагом, превышающим характерные времена быстрых процессов.

Рассмотрим еще один пример, менее жесткий, в котором вторая функция не столь быстро уходит в нуль.

**Пример 3.** Пусть матрица коэффициентов и начальный вектор равны

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 99 \\ 0 & -100 \end{pmatrix}; \quad y_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.40)$$

Собственные значения матрицы равны  $(-1, -100)$ . Они имеют отрицательную вещественную часть, т.е. решение экспоненциально устойчиво. Коэффициент жесткости системы равен 100.

Точное решение системы:

$$y = \begin{pmatrix} 2e^{-t} + 100e^{-100t} \\ e^{-100t} \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

Результаты расчета для 2-х моментов времени представлены в таблицах 5,6

Таблица 6.5 Сравнение численного решения неявным методом Эйлера с аналитическим

| Время $t = 0.1$ |                            |                                |                            |                               |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$      | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение  | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| 0.01            | 1.814215                   | 1.81<br>(погрешность<br>0.25%) | $4.54 \cdot 10^{-5}$       | $9.76 \cdot 10^{-4}$          |
| 0.1             |                            | 1.73<br>(погрешность<br>5%)    |                            | $9.1 \cdot 10^{-2}$           |

Таблица 6.6 Сравнение численного решения неявным методом Эйлера с аналитическим

| Время $t = 1$ |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Шаг $\tau$    | $y_1$ | $y_1$ | $y_2$ | $y_2$ |

|      | точное решение | численное решение           | точное решение        | численное решение     |
|------|----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.01 | 0.7357589      | 0.739<br>(погрешность 0.5%) | $3.78 \cdot 10^{-44}$ | $7.9 \cdot 10^{-31}$  |
| 0.1  |                | 0.771<br>(погрешность 5%)   |                       | $3.86 \cdot 10^{-11}$ |

Таким образом, мы получили неплохую точность для медленных процессов.

### Алгоритм Розенброка

Рассмотренные численные схемы имеют первый порядок аппроксимации.

Приведем еще один метод, основанный на популярном алгоритме Розенброка, реализованного в ряде математических пакетов. Он основан на приведении системы (6.31)

$$\frac{dy}{dt} = Ay$$

к разностной схеме

$$(E - \alpha\tau A - \beta\tau^2 A^2) \cdot \frac{y^{n+1} - y^n}{\tau} = A \cdot (y^n + \gamma \cdot \tau \cdot A \cdot y^n) \quad (6.42)$$

Числовые коэффициенты подбираются таким образом, чтобы обеспечить максимально возможный порядок точности. Они равны:

$$\alpha = 1.077, \quad \beta = -0.372, \quad \gamma = -0.577 \quad (6.43)$$

Применим этот метод к примеру 3 и получим результаты для 3-моментов времени:

Таблица 6.7 Сравнение численного решения по алгоритму Розенброка с аналитическим

| Время $t = 0.1$ |                            |                               |                            |                               |
|-----------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$      | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| 0.01            | 1.814215                   | 1.8096                        | $4.54 \cdot 10^{-5}$       | $3.3 \cdot 10^{-5}$           |
| 0.1             |                            | 2.192                         |                            | -0.382                        |

Таблица 6.8 Сравнение численного решения по алгоритму Розенброка с аналитическим

| Время $t = 1$ |                            |                               |                            |                               |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$    | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| 0.01          | 0.7357589                  | 0.73576                       | $3.78 \cdot 10^{-44}$      | $1.4 \cdot 10^{-45}$          |
| 0.1           |                            | 0.7357                        |                            | $6.7 \cdot 10^{-5}$           |

Таблица 6.9 Сравнение численного решения по алгоритму Розенброка с аналитическим

| Время $t = 3$ |                            |                               |                            |                               |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Шаг $\tau$    | $y_1$<br>точное<br>решение | $y_1$<br>численное<br>решение | $y_2$<br>точное<br>решение | $y_2$<br>численное<br>решение |
| 0.01          | $9.9574 \cdot 10^{-2}$     | $9.9574 \cdot 10^{-2}$        | 0                          | 0                             |
| 0.1           |                            | $9.9561 \cdot 10^{-2}$        |                            | $3 \cdot 10^{-13}$            |

При шаге  $\tau = 0.01$  мы получили хорошие результаты как для медленно меняющейся функции  $y_1$ , так и для быстроменяющейся функции  $y_2$ .

Для большего шага  $\tau = 0.1$  получено удовлетворительно согласование для  $y_1$ , а функция  $y_2$  попеременно «выскакивает» в отрицательную область, что, конечно, вряд ли годится для серьезных задач.

## 6.4 Решение жёстких систем применительно к задачам химической кинетики

В предыдущем параграфе было введено понятие жесткости систем линейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) и много внимания было уделено способам их решения.

Спрашивается, какое это имеет отношение к расчету химически реагирующих течений? Самое прямое. Дело в том, что система уравнений неразрывности химических компонентов (6.9), во-первых, также является жесткой, а, во-вторых, для ее решения применимы все те идеи и методы, которые были изложены в п. 6.3.

Рассмотрим для начала систему (6.9) без учета конвекции и диффузии:

$$\frac{d(\rho Y_I)}{dt} = S_I \quad (6.44)$$

В векторной форме это уравнение можно представить в виде:

$$\frac{dY}{dt} = f(Y) \quad (6.45)$$

где  $\mathbf{Y} = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_{N_c} \end{pmatrix}$  - вектор массовых долей компонентов,

$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} S_1 / \rho \\ S_2 / \rho \\ \vdots \\ S_{N_c} / \rho \end{pmatrix}$  - вектор источников

К уравнению (6.45) можно применить те же методы, что и к линейным ОДУ, только вместо матрицы постоянных коэффициентов необходимо использовать матрицу Якоби:

$$A = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial Y_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial Y_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_{N_c}}{\partial Y_1} & \dots & \frac{\partial f_{N_c}}{\partial Y_N} \end{pmatrix} \quad (6.46)$$

**Неявный метод Эйлера** применительно к системе (6.45) имеет вид:

$$\frac{\mathbf{y}^{n+1} - \mathbf{y}^n}{\tau} = \mathbf{f}^n + A(\mathbf{y}^{n+1} - \mathbf{y}^n) \quad (6.47)$$

Откуда

$$\left( E - \tau A^n \right) \frac{\mathbf{y}^{n+1} - \mathbf{y}^n}{\tau} = \mathbf{f}^n \quad (6.48)$$

**А метод Розенброка:**

$$\left( E - \alpha \tau A - \beta \tau^2 A^2 \right) \cdot \frac{\mathbf{y}^{n+1} - \mathbf{y}^n}{\tau} = \mathbf{f}(\mathbf{y}^n + \gamma \cdot \tau \cdot \mathbf{f}(\mathbf{y}^n)) \quad (6.49)$$

Решение (6.49) основано на следующих действиях, выполняемых на каждом  $n$ -ом шаге интегрирования:

1. Вычисляется матрица производных (6.48) в точке  $y^n$
2. Следующая точка  $y^{n+1}$  находится из матричного уравнения (6.49) с коэффициентами (6.43)

Приведем классический пример – систему Робертсона. Рассмотрим систему трех уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = -a_1 y_1 + a_2 y_2 y_3, \\ \frac{dy_2}{dt} = a_1 y_1 - a_2 y_2 y_3 - a_3 y_2, \\ \frac{dy_3}{dt} = a_3 y_2 \end{cases} \quad (6.50)$$

Начальные условия:  $y_1(0) = 1$ ,  $y_2(0) = 0$ ,  $y_3(0) = 0$

Система (6.50) представляет модель химического взаимодействия трех веществ: вещество «1» медленно превращается в «2»: «1» → «2» (со скоростью  $a_1 = 0.1$ ), вещество «2» превращается очень быстро в вещество «3»: «2» → «3» ( $a_3 = 10^3$ ).

И, наконец, вещество «2» при каталитическом воздействии вещества «3», превращается в вещество «1» ( $a_2 = 10^2$ ): «2» + «3» → «1» + «3»

Используем метод Розенброка.

Матрица Якоби имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} -a_1 & a_2 y_3 & a_2 y_2 \\ a_1 & -a_2 y_3 - a_3 & -a_2 y_2 \\ 0 & a_3 & 0 \end{pmatrix}$$

Результаты расчета представлены на рисунке

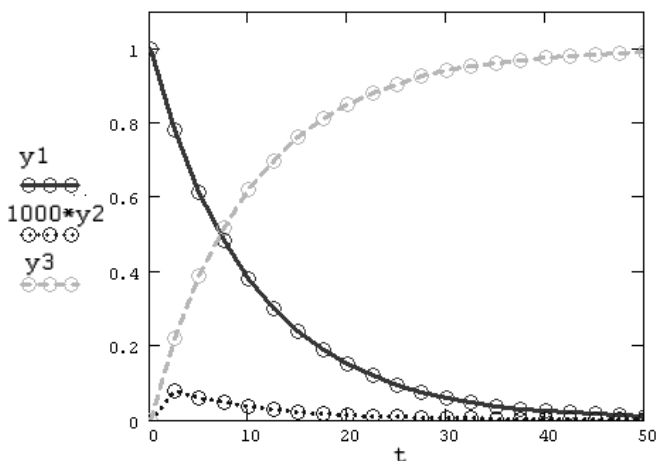


Рисунок 6.1 Результат решения системы (6.50)

## 6.5 Метод расщепления для системы уравнений переноса химических компонентов

Основную систему (6.9) можно представить в векторной форме

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial t} = \mathbf{L}(\mathbf{Y}) + \mathbf{f}(\mathbf{Y}) \quad (6.52)$$

где  $\mathbf{L}(\mathbf{Y})$  - оператор, учитывающий диффузию и конвекцию:

$$\mathbf{L}(\mathbf{Y}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \Gamma_{leff} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho u_j \mathbf{Y})}{\partial x_j} \quad (6.53)$$

$\mathbf{f}(\mathbf{Y})$ - вектор источников (см. п. 6.4). В системе (6.52) лучше отдельно рассматривать процессы переноса (конвекция и диффузия) и процесс образования компонента в результате химических реакций. Поэтому для ее решения имеет смысл применить *метод расщепления по физическим процессам*. Он состоит в следующем. На каждом шаге по времени вместо системы уравнений (54) решается последовательность уравнений:



$$\frac{\partial Y_1}{\partial t} = L(Y_1) \quad (6.54)$$

$$\frac{\partial Y_2}{\partial t} = f(Y_2) \quad (6.55)$$

при выполнении условий:

$$\begin{cases} Y_1(t^n) = Y(t^n), \\ Y_2(t^n) = Y_1(t^{n+1}), \\ Y(t^{n+1}) = Y_2(t^{n+1}) \end{cases} \quad (6.56)$$

В работе [24] показано, что для сходимости такой системы (т.е. аппроксимации и устойчивости) достаточно, чтобы сходилась каждая из систем (6.54) и (6.55).

Схема расщепления позволяет существенно сократить вычислительные ресурсы.

В каждое уравнение системы (6.54) входит только один химический компонент; таким образом, можно решать каждое уравнение отдельно. При численном решении это приводит к системе, состоящей из  $N_{nodes}$  уравнений ( $N_{nodes}$  - число узлов сетки).

Уравнение (6.55) решается для каждого узла сетки для всех компонентов. Число неизвестных в нем равно  $N_C$ .

Если же решать сразу всю систему (54), то число неизвестных будет равно  $N_{nodes} \times N_C$ .

