



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

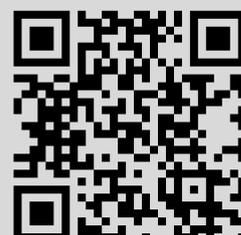
А. М. Липанов, А. А. Болкисев, О решении систем уравнений химической кинетики явными методами, *Сиб. журн. индустр. матем.*, 2014, том 17, номер 2, 74–86

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.191.186.139

13 ноября 2024 г., 10:47:39



## О РЕШЕНИИ СИСТЕМ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ЯВНЫМИ МЕТОДАМИ\*)

А. М. Липанов, А. А. Болкисев

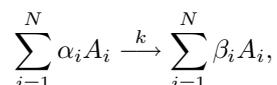
Представлены варианты методов решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики, основанных на приближениях квазистационарного состояния и частичного равновесия. Данные методы являются явными и обеспечивают положительность и ограниченность решений при любом шаге по времени. В отличие от существующих предлагаемые методы обеспечивают сохранение массы и выполнение стехиометрических соотношений, что позволяет значительно увеличить шаг по времени при сохранении точности.

**Ключевые слова:** химическая кинетика, обыкновенные дифференциальные уравнения, явные методы, квазистационарное состояние, частичное равновесие.

Задачи макроскопической химической кинетики, как правило, решаются вместе с задачами газовой динамики и часто оказываются самой затратной по расходам машинного времени частью работы [1]. Одной из причин этого является жесткость получаемых систем уравнений, требующая использования неявных методов и выполнения большого количества операций на каждом шаге интегрирования. Для уменьшения количества операций могут применяться сокращение исходной системы уравнений, а также различные алгебраические методы уменьшения жесткости [2, 3]. Другим путем является использование нелинейных разностных схем.

Одним из давно развиваемых направлений является использование приближения квазистационарного состояния, предложенное в [4] и развитое в [5–8]. В [8] также предложено использование приближения частичного равновесия для уменьшения жесткости системы. В недавнее время эти результаты были признаны пригодными для моделирования горения [9] и успешно применены к астрофизическим задачам [10].

**1. Особенности уравнений химической кинетики.** Рассмотрим химическую реакцию вида



где  $A_i$  обозначает  $i$ -е вещество,  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — стехиометрические коэффициенты при  $i$ -м веществе ( $\alpha_i \cdot \beta_i = 0$  или  $\alpha_i = \beta_i$ ),  $N$  — количество веществ,  $k$  — скорость реакции. Реакция приводит к следующей системе дифференциальных уравнений ( $y_i$  — концентрация  $i$ -го вещества):

$$\frac{dy_i}{dt} = -\alpha_i \cdot k \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_j} + \beta_i \cdot k \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_j},$$

---

\*) Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 12-П-1-1037).

которую можно также записать в виде

$$\frac{dy_i}{dt} = (\beta_i - \alpha_i) \cdot k \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_j}.$$

Отсюда следует, что изменения концентраций веществ связаны соотношениями, называемыми стехиометрическими:

$$\frac{1}{\beta_i - \alpha_i} \frac{dy_i}{dt} = \frac{1}{\beta_j - \alpha_j} \frac{dy_j}{dt} = \lambda \quad \text{для всех } i, j \text{ таких, что } \beta_i \neq \alpha_i, \beta_j \neq \alpha_j.$$

В задачах химической кинетики концентрации веществ всегда неотрицательны, а коэффициенты  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  являются небольшими неотрицательными числами (а для элементарных реакций — целыми), связанными через закон сохранения массы:

$$\sum_{i=0}^N M_i (\beta_i - \alpha_i) = 0, \quad (1)$$

где  $M_i$  — молярная масса  $i$ -го вещества.

Системы уравнений химической кинетики являются, как правило, жесткими, что обусловлено следующими причинами [10]:

- значительным различием между скоростями реакций (которое может достигать десятков порядков);
- наличием быстрых реакций, находящихся вблизи состояния равновесия.

**2. Приближение квазистационарного состояния.** Рассмотрим систему химических реакций

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ip} A_i \xrightarrow{k_p} \sum_{i=1}^N \beta_{ip} A_i, \quad p = 1, \dots, N_r,$$

где  $N_r$  — количество реакций, и соответствующую ей систему дифференциальных уравнений

$$\frac{dy_i}{dt} = - \sum_{p=1}^{N_r} \left( \alpha_{ip} \cdot k_p \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_{jp}} \right) + \sum_{p=1}^{N_r} \left( \beta_{ip} \cdot k_p \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_{jp}} \right), \quad (2)$$

которая может быть записана в виде

$$\frac{dy_i}{dt} = P_i(\mathbf{y}) - D_i(\mathbf{y}) \cdot y_i, \quad (3)$$

где

$$P_i(\mathbf{y}) = \sum_{p=1}^{N_r} \left( \beta_{ip} \cdot k_p \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_{jp}} \right), \quad D_i(\mathbf{y}) = \sum_{p=1}^{N_r} \left( \alpha_{ip} \cdot k_p y_i^{\alpha_{ip}-1} \prod_{j=1, j \neq i}^N y_j^{\alpha_{jp}} \right).$$

Если  $P_i$  и  $D_i$  постоянны, то для каждого из уравнений (3) существует аналитическое решение. Предполагая, что  $P_i(\mathbf{y}(t)) \approx P_i(\mathbf{y}(0))$  и  $D_i(\mathbf{y}(t)) \approx D_i(\mathbf{y}(0))$  в течение некоторого времени  $\Delta t$ , можно считать, что

$$y_i(t) \approx y_i^{(0)} e^{-D_i(\mathbf{y}^{(0)})t} + \frac{P_i(\mathbf{y}^{(0)})}{D_i(\mathbf{y}^{(0)})} (1 - e^{-D_i(\mathbf{y}^{(0)})t}), \quad t \in [0, \Delta t].$$

Данное приближение предложено в [4] и является основой всех методов квази-стационарного состояния.

Рассмотрим наиболее широко используемый в настоящее время метод семейства  $\alpha$ -QSS [8], который представляет собой алгоритм типа предиктор-корректор, где предварительные значения концентраций  $\hat{y}_i$  вычисляются на основе величин прихода и расхода веществ, рассчитанных по концентрациям на начало очередного шага интегрирования ( $P_i^{(0)} = P_i(\mathbf{y}^{(0)})$ ,  $D_i^{(0)} = D_i(\mathbf{y}^{(0)})$ ):

$$\hat{y}_i = y_i^{(0)} + \frac{\Delta t(P_i^{(0)} - y_i^{(0)}D_i^{(0)})}{1 + \alpha(D_i^{(0)})D_i^{(0)}\Delta t}, \quad \alpha(r) = \frac{1 - (1 - e^{-r})/r}{1 - e^{-r}},$$

а для скорректированных значений используются особым образом скомбинированные значения прихода и расхода, вычисленные по исходным и предварительным концентрациям:

$$\bar{D} = (D_i(\hat{\mathbf{y}}) + D_i^{(0)})/2, \quad \bar{\alpha} = \alpha(\bar{D}),$$

$$\bar{P} = \bar{\alpha}P_i(\hat{\mathbf{y}}) + (1 - \bar{\alpha})P_i^{(0)}, \quad y_i = y_i^{(0)} + \frac{\Delta t(\bar{P} - y_i^{(0)}\bar{D})}{1 + \alpha(\bar{D})\bar{D}\Delta t}.$$

Существенным недостатком данного метода является то, что вычисления выполняются для каждого вещества в отдельности, что ведет к нарушению закона сохранения массы и стехиометрических соотношений в системе химических реакций. Для предотвращения этого на каждой итерации должна контролироваться величина отклонения от закона сохранения массы и, если она выше некоторого значения, необходимо уменьшить шаг по времени. Это существенно ограничивает величину шага, однако накопление ошибок и нарушения стехиометрических соотношений все равно могут существенно исказить решение. Предлагаемый ниже метод расчета, который будем называть *c*-QSS (conservative quasi-steady-state), не имеет этого недостатка.

Воспользовавшись идеей методов расщепления [11], будем решать систему (3) в два этапа:

$$\frac{d\hat{y}_i}{dt} = -D_i(\hat{\mathbf{y}}) \cdot \hat{y}_i, \quad \frac{dy_i}{dt} = P_i(\hat{\mathbf{y}}).$$

Ее приближённое решение на первом этапе (в предположении, что  $D_i(\mathbf{y}(t)) \approx D_i(\mathbf{y}^{(0)})$ ) на интервале  $\Delta t$ ) имеет вид

$$\hat{y}_i(t) \approx y_i^{(0)} e^{-D_i(\mathbf{y}^{(0)})t}, \quad t \in [0, \Delta t]. \quad (4)$$

Величина  $D_i$  имеет смысл суммарной скорости расхода вещества, разделенной на его концентрацию. Вклад в нее  $p$ -й реакции обозначим

$$D_{ip} = \alpha_{ip} \cdot k_p(y_i^{(0)})^{\alpha_{ip}-1} \prod_{j=1, j \neq i}^N (y_j^{(0)})^{\alpha_{jp}}.$$

Считая, что абсолютная величина расхода вещества в  $p$ -й реакции за время  $\Delta t$  пропорциональна скорости его расхода в ней, из (4) получим эти величины для каждой из реакций:

$$\Delta_p^- y_i = \frac{D_{ip}}{D_i} y_i^{(0)} (1 - e^{-D_i \Delta t}). \quad (5)$$

Для соблюдения стехиометрических соотношений на каждом шаге должны выполняться равенства

$$\Delta_p^- y_i / \alpha_{ip} = \Delta_p^- y_j / \alpha_{jp} \quad \text{для всех } p, i, j \text{ таких, что } \alpha_{ip}, \alpha_{jp} \neq 0,$$

что не имеет места при расчете по (5).

Поэтому скорректируем расходы в отдельных реакциях, чтобы они удовлетворяли этим соотношениям, взяв за основу наименьшую величину  $\Delta_p^- y_i / \alpha_{ip}$  (так как скорость реакции контролируется веществом, находящимся в недостатке). Получим величины, характеризующие скорость каждой из реакций:  $\lambda_p = \min_j \{\Delta_p^- y_j / \alpha_{jp}\}$ .

Так как скорости реакций на обоих этапах должны быть равны (для обеспечения сохранения массы), можно сразу записать новые значения концентраций веществ на основе стехиометрических соотношений:

$$y_i = y_i^{(0)} + \sum_{p=1}^{N_r} \lambda_p (\beta_{ip} - \alpha_{ip}). \quad (6)$$

**3. Анализ метода c-QSS.** Покажем, что решения, полученные данным методом, являются неотрицательными и ограниченными при любом шаге по времени. Перепишем (6), раскрыв выражения для  $\lambda_p$  и  $\Delta_p^- y_i$ :

$$y_i = y_i^{(0)} + \sum_{p=1}^{N_r} \min_j \left\{ \frac{D_{jp}}{D_j \alpha_{jp}} y_j^{(0)} (1 - e^{-D_j \Delta t}) \right\} (\beta_{ip} - \alpha_{ip}).$$

С учетом соотношений  $\min_i a_i b_i \geq \min_i a_i \min_i b_i$ ,  $\min_j a_j \leq a_i$  из него следует

$$\begin{aligned} y_i &= y_i^{(0)} + \sum_{p=1}^{N_r} \min_j \left\{ \frac{D_{jp}}{D_j \alpha_{jp}} y_j^{(0)} (1 - e^{-D_j \Delta t}) \right\} (\beta_{ip} - \alpha_{ip}) \\ &\geq y_i^{(0)} + \sum_{p=1}^{N_r} \min_j \left\{ \frac{D_{jp}}{D_j \alpha_{jp}} y_j^{(0)} (1 - e^{-D_j \Delta t}) \right\} (-\alpha_{ip}) \\ &\geq y_i^{(0)} - \sum_{p=1}^{N_r} \min_j \left\{ \frac{D_{jp}}{D_j} y_j^{(0)} (1 - e^{-D_j \Delta t}) \right\} \\ &\geq y_i^{(0)} - y_i^{(0)} (1 - e^{-D_i \Delta t}) \frac{1}{D_i} \sum_{p=1}^{N_r} \min_j \{D_{jp}\} \\ &\geq y_i^{(0)} - y_i^{(0)} (1 - e^{-D_i \Delta t}) \frac{1}{D_i} \sum_{p=1}^{N_r} D_{ip}. \end{aligned}$$

Так как  $D_i = \sum_{p=1}^{N_r} D_{ip}$ , то имеем

$$y_i \geq y_i^{(0)} (1 - (1 - e^{-D_i \Delta t})) = y_i^{(0)} e^{-D_i \Delta t} \geq 0.$$

Таким образом, неотрицательные концентрации веществ остаются таковыми при любом шаге по времени.

Ограниченность решений следует из выполнения стехиометрических соотношений. Вновь перепишем (6), на этот раз умножив обе части равенства на  $M_i$ :

$$M_i y_i = M_i y_i^{(0)} + M_i \sum_{p=1}^{N_r} \lambda_p (\beta_{ip} - \alpha_{ip}).$$

Выполнив сложение по всем веществам и изменив порядок суммирования в правой части, получим

$$\sum_{i=1}^N M_i y_i = \sum_{i=1}^N M_i y_i^{(0)} + \sum_{p=1}^{N_r} \lambda_p \sum_{i=1}^N M_i (\beta_{ip} - \alpha_{ip}),$$

где  $\sum_{i=1}^N M_i (\beta_{ip} - \alpha_{ip}) = 0$  для всех  $p$  в силу закона сохранения массы (1). Таким образом,

$$\sum_{i=1}^N M_i y_i = \sum_{i=1}^N M_i y_i^{(0)},$$

и так как  $y_i \geq 0$  для любого  $i$ , имеем

$$y_i \leq \frac{1}{M_i} \sum_{j=1}^N M_j y_j^{(0)}.$$

Нелинейность метода не позволяет применить к нему теоретические методы оценки погрешности, поэтому ограничимся сопоставлением с решениями для частных задач.

Для сравнения алгоритмов  $\alpha$ -QSS и  $\epsilon$ -QSS был выполнен расчет механизма окисления цезия в атмосфере, использованный в [8] (параметры реакций и начальные концентрации представлены в табл. 1 и 2).

Т а б л и ц а 1

Параметры реакций в механизме окисления цезия,  $M \in \{\text{Cs}, \text{CsO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2\}$

Реакция	$k$ , $1/\text{см}^3$
$\text{O}_2^- + \text{Cs}^+ \rightarrow \text{Cs} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cs}^+ + e \rightarrow \text{Cs}$	$1 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
$\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + e$	$4 \cdot 10^{-1}$
$\text{O}_2 + \text{Cs} + M \rightarrow \text{CsO}_2 + M$	$1 \cdot 10^{-31}$
$\text{O}_2 + e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	$1,24 \cdot 10^{-30}$
$\text{O}_2 + e + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{N}_2$	$1 \cdot 10^{-31}$

Т а б л и ц а 2

Начальные концентрации в механизме окисления цезия,  $1/\text{см}^3$

e	$\text{O}_2^-$	$\text{Cs}^+$	Cs	$\text{CsO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$
$1 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{12}$	0	$1,4 \cdot 10^{15}$	$3,6 \cdot 10^{14}$

Точность расчета контролировалась по следующим показателям:

- отклонение решения, рассчитанного с шагом  $\Delta t$ , от рассчитанного на двух шагах  $\Delta t/2$  не более 1% в равномерной норме;
- изменение массы системы за шаг  $\Delta t$  не более  $10^{-11}$ %;
- (для  $\alpha$ -QSS) отклонение решения на шаге предиктора от решения на шаге корректора не более  $10^{-3}$ % в равномерной норме.

В случае нарушения любого из этих показателей итерация повторялась с уменьшенным вдвое шагом, в противном случае для следующей итерации шаг увеличивался на 5%.

В качестве эталонного использовалось решение, рассчитанное шестиступенным методом Розенброка четвертого порядка точности при помощи пакета KPP [12] с максимально допустимыми относительной и абсолютной погрешностями, равными  $10^{-8}$  и  $10^{-12}$  соответственно.

На рис. 1 показаны относительные отклонения решения, полученного различными методами расчета, от эталонного в равномерной норме

$$\Psi = \max_{i=1,\dots,N} \{|y_i - y_i^{\text{ref}}|/y_i^{\text{ref}}\}.$$

Видно, что расчет по методу  $\alpha$ -QSS дает неверные решения на начальном и заключительном этапах (отклонение больше 100%).

На рис. 2 представлены шаги по времени, выбираемые различными методами расчета в ходе интегрирования;  $s$ -QSS способен вести расчет с шагом по времени приблизительно на порядок больше, чем  $\alpha$ -QSS, однако на один-два порядка меньше, чем метод Розенброка.

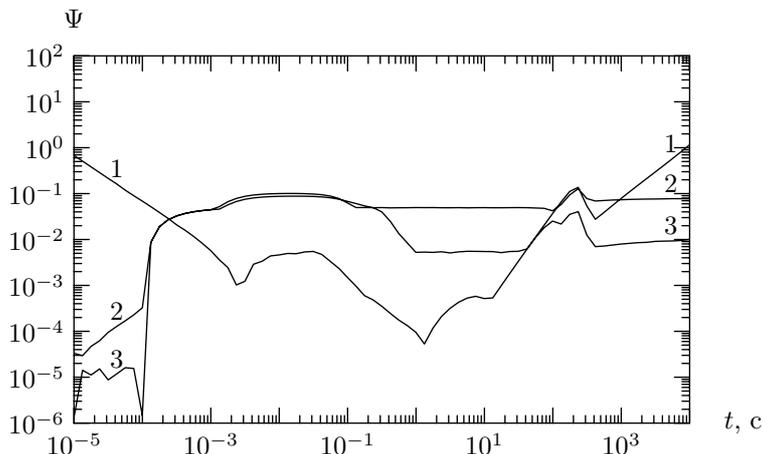


Рис. 1. Отклонение решения от эталонного при расчете механизма окисления цезия: (1)  $\alpha$ -QSS, (2)  $s$ -QSS, (3)  $s$ -PE

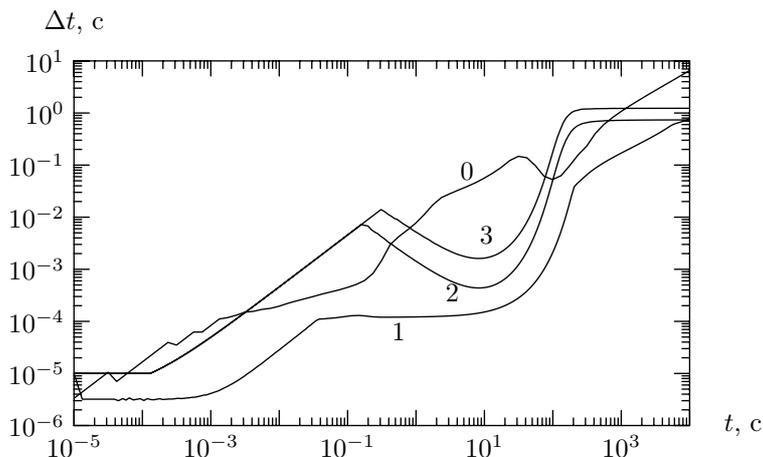


Рис. 2. Шаги по времени при расчете механизма окисления цезия: (0) неявный метод, (1)  $\alpha$ -QSS, (2)  $s$ -QSS, (3)  $s$ -PE

Несмотря на то что методы, основанные на квазистационарном приближении, хорошо справляются с переходными состояниями и близкими к нулю концентрациями, они теряют эффективность в случае, если механизм содержит быстрые реакции, находящиеся в равновесии. Проиллюстрируем это на примере сокращенного механизма горения водорода [13] (параметры реакций приведены в табл. 3, начальная концентрация  $O_2$  — 0,15 моль/см<sup>3</sup>,  $H_2$  — 0,3 моль/см<sup>3</sup>, температура 2750 К).

Т а б л и ц а 3

Параметры реакций в механизме горения водорода,  
 $k = A(T/273)^b e^{-E/RT}$ ,  $M \in \{H_2, 0,35O_2, 6,5H_2O\}$

Реакция	$A$	$E$	$b$
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$2 \cdot 10^{14}$	$70 \cdot 10^3$	0
$OH + O \rightarrow H + O_2$	$1,46 \cdot 10^{13}$	$2,08 \cdot 10^3$	0
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$5,06 \cdot 10^4$	$26,3 \cdot 10^3$	2,67
$OH + H \rightarrow O + H_2$	$2,24 \cdot 10^4$	$18,4 \cdot 10^3$	2,67
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1 \cdot 10^8$	$13,8 \cdot 10^3$	1,6
$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	$4,45 \cdot 10^8$	$77,13 \cdot 10^3$	1,6
$2OH \rightarrow O + H_2O$	$1,50 \cdot 10^9$	$0,42 \cdot 10^3$	1,14
$O + H_2O \rightarrow 2OH$	$1,51 \cdot 10^{10}$	$71,64 \cdot 10^3$	1,14
$2H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,80 \cdot 10^{18}$	0	-1
$H_2 + M \rightarrow 2H + M$	$6,99 \cdot 10^{18}$	$438,08 \cdot 10^3$	-1
$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	$2,20 \cdot 10^{22}$	0	-2
$H_2O + M \rightarrow OH + H + M$	$3,80 \cdot 10^{23}$	$499,41 \cdot 10^3$	-2
$2O + M \rightarrow O_2 + M$	$2,90 \cdot 10^{17}$	0	-1
$O_2 + M \rightarrow 2O + M$	$6,81 \cdot 10^{18}$	$496,41 \cdot 10^3$	-1

Как видно из рис. 3 и 4, QSS-методы требуют неоправданно малых шагов по времени (они были остановлены до окончания расчета). При этом  $\alpha$ -QSS вновь выходит на неверное решение, хотя на начальных этапах позволяет вести расчет с большим шагом и точностью, чем  $\epsilon$ -QSS.

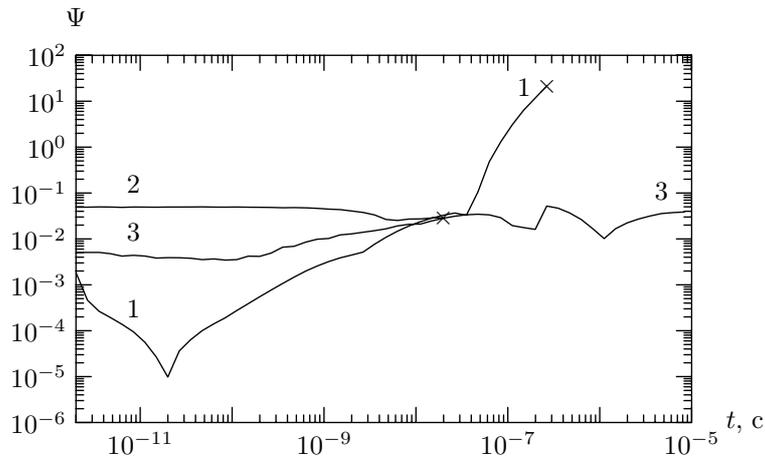


Рис. 3. Отклонение решения от эталонного при расчете механизма горения водорода: (1)  $\alpha$ -QSS, (2)  $\epsilon$ -QSS, (3)  $\epsilon$ -PE

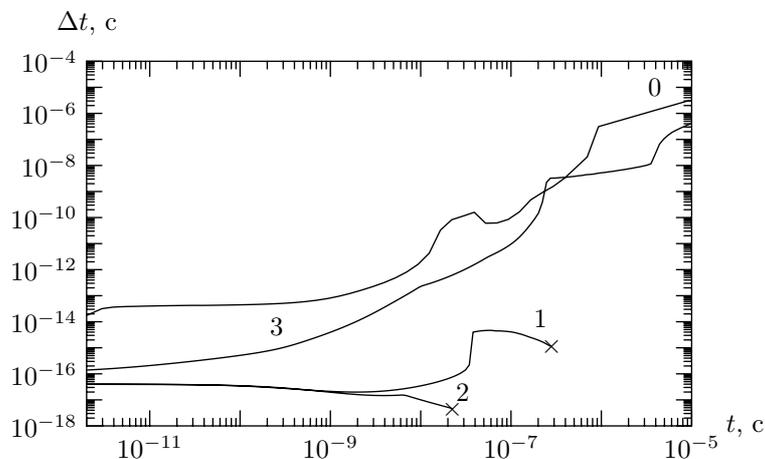


Рис. 4. Шаги по времени при расчете механизма горения водорода: (0) неявный метод, (1)  $\alpha$ -QSS, (2) c-QSS, (3) c-PE

Одним из решений этой проблемы является выявление пар реакций, находящихся в равновесии, и исключение их из процесса интегрирования. При этом влияние таких пар реакций учитывается алгебраическими соотношениями. Методы, основанные на данном подходе, получили название методов частичного равновесия (далее PE-методы).

**4. Приближение частичного равновесия.** В изложении будем следовать работам [10] и [14] с некоторыми упрощениями.

Приближение частичного равновесия рассматривает обратимые химические реакции вида



предполагая, что их действие можно считать независимым.

Действие каждой из таких изолированных реакций описывается системой уравнений

$$\frac{dy_i}{dt} = \nu_i \left( k_f \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_j} - k_b \prod_{j=1}^N y_j^{\beta_j} \right), \quad (8)$$

где  $\nu_i = \beta_i - \alpha_i$ ,  $k_f$  и  $k_b$  — скорости реакции в прямом и обратном направлениях.

С учетом того, что  $y = y^{(0)} + \Delta y$  и

$$\Delta y_i / -\alpha_i = \Delta y_j / -\alpha_j = \Delta y_k / \beta_k = \lambda, \quad \alpha_i, \alpha_j, \beta_k \neq 0 \text{ для всех } i, j, k,$$

система (8) сводится к одному уравнению вида

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_f \prod_{j=1}^N (y_j^{(0)} - \alpha_j \lambda)^{\alpha_j} - k_b \prod_{j=1}^N (y_j^{(0)} + \beta_j \lambda)^{\beta_j} \quad (9)$$

с начальным условием  $\lambda(0) = 0$ .

Переменные  $\lambda$  называются переменными развития процесса (progress variables) и показывают изменения концентраций веществ при движении реакции к равновесному состоянию.

Уравнение (9) может быть записано в виде

$$\frac{d\lambda}{dt} = \sum_{n=0}^K a_n \lambda^n,$$

где  $K = \max\{\sum \alpha_i, \sum \beta_i\}$ .

Если  $n = 1$ , то решением этого уравнения будет функция

$$\lambda(t) = \frac{a_0}{a_1}(e^{a_1 t} - 1),$$

что при  $a_1 < 0$  соответствует приближению квазистационарного состояния.

Если  $n = 2$  и  $q = 4a_2a_0 - a_1^2 \leq 0$  (доказательство того, что для бимолекулярных реакций  $q \leq 0$ , приведено в [8]), то решение будет иметь следующий вид:

$$\lambda(t) = -\frac{a_0(a_1\tau + 1)(e^{t/\tau} - 1)}{2a_2a_0\tau(e^{t/\tau} + 1) - a_1(a_1\tau + 1)}, \quad (10)$$

где  $\tau = 1/\sqrt{-q}$ .

Случай  $n > 2$  можно привести к  $n = 2$ , воспользовавшись тем, что для больших  $y^{(0)}$  и малых  $\Delta t$

$$y^{(0)} \pm \nu\lambda(\Delta t) \approx y^{(0)}. \quad (11)$$

В [8] используется схожее приближение, но для переменных развития процесса, а не концентраций ( $\lambda(0) = 0$ ):

$$\sum_{n=0}^K a_n \lambda^n \approx \sum_{n=0}^2 a_n \lambda^n + \sum_{n=2}^K a_n \lambda(0)^{n-2} \lambda^2 = \sum_{n=0}^2 a_n \lambda^n,$$

что накладывает условие  $\lambda \ll 1$ . Это приемлемо (и проще реализуется), если приближение частичного равновесия используется только для определения уравновешенных групп реакций и равновесных концентраций веществ, хотя условие  $q \leq 0$  может и не выполняться. Однако для предлагаемого ниже алгоритма необходимо пользоваться заменой (11).

Величина

$$\lambda_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = -\frac{a_1 + 1/\tau}{2a_2} \quad (12)$$

показывает, насколько далеко реакция находится от состояния равновесия. При этом  $\tau$  характеризует масштаб времени, на котором достигается равновесие.

Время, за которое реакция придет в равновесие, составляет

$$t_{\text{eq}} = -\tau \ln \left( \frac{a_1 - 1/\tau - 2a_2(1 - \varepsilon)\lambda_{\text{eq}} + a_1 + 1/\tau}{a_1 + 1/\tau - 2a_2(1 - \varepsilon)\lambda_{\text{eq}} + a_1 - 1/\tau} \right).$$

В [10] и [14] основа расчетного алгоритма формулируется следующим образом:

- (1) определить, какие реакции находятся в равновесии; для этого используется условие  $t_{\text{eq}} \ll \Delta t$  или  $|\lambda| < y_i^{(0)} \cdot \varepsilon$ ;
- (2) произвести расчет остальных реакций (асимптотическим или QSS методом);
- (3) восстановить равновесие равновесных реакций; для этого в [14] предлагается использовать итерационные методы, а в [10] используется простое осреднение равновесных концентраций, полученных независимо для веществ, участвующих в уравновешенных реакциях.

У данной схемы есть два существенных недостатка. Во-первых, наличие быстрых обратимых реакций, даже находящихся вдали от состояния равновесия, вызывает осцилляции решения, которые приводят к падению шага по времени. В результате время выхода решения на равновесное оказывается больше шага по времени, что препятствует переключению алгоритма на расчет по формуле для  $\lambda_{\text{eq}}$ . Осцилляции продолжают и приводят к дальнейшему

уменьшению шага. Так, для механизма горения водорода ни алгоритм  $\alpha$ -QSS, ни  $\epsilon$ -QSS не смогли задействовать учет находящихся в равновесии реакций.

Во-вторых, восстановление равновесия итерационными методами трудно в реализации и может оказаться затратным по времени, тогда как осреднение равновесных концентраций ведет к нарушению закона сохранения массы и стехиометрических соотношений.

Поэтому предлагается следующий подход, далее именуемый  $\epsilon$ -PE. Рассмотрим систему химических реакций вида



и соответствующую ей систему дифференциальных уравнений (представляющую собой другую форму записи (2); если в системе присутствуют необратимые реакции, то соответствующий коэффициент  $k_{bp}$  равен нулю):

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_{p=1}^{N_r} \nu_i \left( k_{fp} \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_j} - k_{bp} \prod_{j=1}^N y_j^{\beta_j} \right),$$

которую вновь расщепим на ряд этапов, соответствующих теперь отдельным реакциям:

$$\frac{dy_i^{(p)}}{dt} = \nu_i \left( k_{fp} \prod_{j=1}^N (y_j^{(p-1)})^{\alpha_j} - k_{bp} \prod_{j=1}^N (y_j^{(p-1)})^{\beta_j} \right), \quad p = 1, \dots, N_r,$$

где верхний индекс при  $y$  обозначает номер этапа и равен номеру рассчитываемой на данном этапе химической реакции. Система уравнений каждого этапа соответствует системе (8) и может быть сведена к одному уравнению вида (9):

$$\frac{d\lambda_p}{dt} = k_{fp} \prod_{j=1}^N (y_j^{(p-1)} - \alpha_{jp} \lambda_p)^{\alpha_j} - k_{bp} \prod_{j=1}^N (y_j^{(p-1)} + \beta_j \lambda_p)^{\beta_j}.$$

Тогда можно записать оператор перехода между этапами:

$$\mathbf{y}^{(p)} = R_p^{\Delta t} \mathbf{y}^{(p-1)}, \quad R_p^{\Delta t} \mathbf{y}^{(p-1)} := \mathbf{y}^{(p-1)} + \boldsymbol{\nu}_p \lambda_p(\mathbf{y}^{(p-1)}, \Delta t),$$

где  $\mathbf{y}$  — вектор концентраций веществ,  $\boldsymbol{\nu}$  — вектор стехиометрических коэффициентов, а  $\lambda_p(\mathbf{y}^{(p-1)}, \Delta t)$  вычисляется по формуле (10). Расчет одного шага по времени запишется в виде

$$\mathbf{y} = R_{N_r}^{\Delta t} R_{N_r-1}^{\Delta t} \dots R_1^{\Delta t} \mathbf{y}^{(0)}$$

или

$$\mathbf{y} = R_1^{\Delta t/2} \dots R_{N_r-1}^{\Delta t/2} R_{N_r}^{\Delta t} R_{N_r-1}^{\Delta t/2} \dots R_1^{\Delta t/2} \mathbf{y}^{(0)},$$

если использовать расщепление Стренга — Марчука.

**5. Анализ метода  $\epsilon$ -PE.** Как и в случае  $\epsilon$ -QSS, покажем положительность и ограниченность решений при любом шаге по времени. Для этого достаточно показать, что решения остаются таковыми после каждого этапа. Рассмотрим уравнение (9), приведенное с помощью (11) к уравнению для бимолекулярной реакции (это изменит константы скорости):

$$\frac{d\lambda}{dt} = \tilde{k}_f (y_1^{(0)} - \alpha_1 \lambda)^{\alpha_1} (y_2^{(0)} - \alpha_2 \lambda)^{\alpha_2} - \tilde{k}_b (y_3^{(0)} + \beta_3 \lambda)^{\beta_3} (y_4^{(0)} + \beta_4 \lambda)^{\beta_4}.$$

После преобразований получим

$$\frac{d\lambda}{dt} = a^2\lambda + b\lambda + c,$$

где

$$\begin{aligned} a &= \tilde{k}_f\alpha_1\alpha_2 - \tilde{k}_b\beta_3\beta_4, \\ b &= -\tilde{k}_f(y_1^{(0)}\alpha_2 + y_2^{(0)}\alpha_1) - \tilde{k}_b(y_3^{(0)}\alpha_4 + y_4^{(0)}\alpha_3), \\ c &= \tilde{k}_fy_1^{(0)}y_2^{(0)} - \tilde{k}_by_3^{(0)}y_4^{(0)}. \end{aligned}$$

Решение уравнения (10) является монотонной функцией времени, ограниченной нулем и значением (12). Это легко увидеть, представив уравнение (10) в более простом виде:

$$\lambda = \frac{p_1(1 - e^{t/\tau})}{p_2(1 + e^{t/\tau}) - p_3}.$$

Дифференцирование обеих частей равенства дает

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{(p_3 - 2p_2)p_1e^{t/\tau}}{\tau(p_2(1 + e^{t/\tau}) - p_3)^2},$$

откуда видно, что производная сохраняет свой знак для любых значений  $t$ .

Знак (12) (и, соответственно, направление изменения  $\lambda$ ) зависит только от знака  $c$ :

$$\begin{aligned} \lambda_\infty &= -\frac{b + 1/\tau}{2a} = -\frac{b + \sqrt{-q}}{2a} = -\frac{b^2 - q}{2a(b - \sqrt{-q})} = -\frac{b^2 - b^2 + 4ac}{2a(b - \sqrt{b^2 - 4ac})} \\ &= -\frac{2c}{b - \sqrt{b^2 - 4ac}} = \frac{2c}{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}, \quad -b + \sqrt{b^2 - 4ac} \geq 0. \end{aligned}$$

Далее раскроем значения  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в выражении для  $\lambda$  и приведем подобные:

$$\begin{aligned} \lambda_\infty &= \frac{2(\tilde{k}_fy_1^{(0)}y_2^{(0)} - \tilde{k}_by_3^{(0)}y_4^{(0)})}{\tilde{k}_f(\alpha_2y_1^{(0)} + \alpha_1y_2^{(0)}) + \tilde{k}_b(\beta_3y_4^{(0)} + \beta_4y_3^{(0)}) + \sqrt{\tilde{k}_f^2\gamma_f^2 + \tilde{k}_b^2\gamma_b^2} + 2\tilde{k}_f\tilde{k}_b\gamma_{fb}} \geq 0, \\ \gamma_f &= \alpha_2y_1^{(0)} - \alpha_1y_2^{(0)}, \quad \gamma_b = \beta_3y_4^{(0)} - \beta_4y_3^{(0)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{fb} &= 2\beta_3\beta_4y_1^{(0)}y_2^{(0)} + \alpha_2\beta_4y_1^{(0)}y_3^{(0)} + \alpha_1\beta_4y_2^{(0)}y_3^{(0)} \\ &\quad + \alpha_2\beta_3y_1^{(0)}y_4^{(0)} + \alpha_1\beta_3y_2^{(0)}y_4^{(0)} + 2\alpha_1\alpha_2y_3^{(0)}y_4^{(0)}. \end{aligned}$$

Рассмотрим случай  $\tilde{k}_fy_1^{(0)}y_2^{(0)} > \tilde{k}_by_3^{(0)}y_4^{(0)}$  ( $\lambda$  положительна и возрастает), когда убывают концентрации веществ, расположенных в левой части уравнения (13). Нас интересует верхняя граница  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} \lambda_\infty \leq \lambda_\infty|_{\tilde{k}_b=0} &= \frac{2y_1^{(0)}y_2^{(0)}}{\alpha_2y_1^{(0)} + \alpha_1y_2^{(0)} + |\alpha_2y_1^{(0)} - \alpha_1y_2^{(0)}|} \\ &= \frac{2\frac{y_1^{(0)}}{\alpha_1}\frac{y_2^{(0)}}{\alpha_2}}{y_1^{(0)}/\alpha_1 + y_2^{(0)}/\alpha_2 + |y_1^{(0)}/\alpha_1 - y_2^{(0)}/\alpha_2|} = \min\{y_1^{(0)}/\alpha_1, y_2^{(0)}/\alpha_2\}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$y_i = y_i^{(0)} - \alpha_i \lambda \geq y_i^{(0)} - \alpha_i \min \{y_1^{(0)}/\alpha_1, y_2^{(0)}/\alpha_2\} \geq 0,$$

когда

$$\frac{y_i^{(0)}}{\alpha_i} \Big|_{i \neq 1, i \neq 2, \alpha_i > 0} \geq \max \{y_1^{(0)}/\alpha_1, y_2^{(0)}/\alpha_2\},$$

что всегда можно обеспечить при выполнении замены (11).

В случае, когда  $\tilde{k}_f y_1^{(0)} y_2^{(0)} < \tilde{k}_b y_3^{(0)} y_4^{(0)}$ , значение  $\lambda$  отрицательное и убывает. Здесь убывают концентрации веществ, расположенных в правой части уравнения (13), и нас интересует нижняя граница  $\lambda$ :

$$\lambda_\infty \geq \lambda_\infty|_{\tilde{k}_f=0} = -\frac{2y_3^{(0)}y_4^{(0)}}{\beta_4 y_3^{(0)} + \beta_3 y_4^{(0)} + |\beta_4 y_3^{(0)} - \beta_3 y_4^{(0)}|} = -\frac{2\frac{y_3^{(0)}}{\beta_3} \frac{y_4^{(0)}}{\beta_4}}{y_3^{(0)}/\beta_3 + y_4^{(0)}/\beta_4 + |y_3^{(0)}/\beta_3 - y_4^{(0)}/\beta_4|} = -\min \{y_3^{(0)}/\beta_3, y_4^{(0)}/\beta_4\}.$$

Отсюда

$$y_i = y_i^{(0)} + \beta_i \lambda \geq y_i^{(0)} - \beta_i \min \{y_3^{(0)}/\beta_3, y_4^{(0)}/\beta_4\} \geq 0,$$

когда

$$\frac{y_i^{(0)}}{\beta_i} \Big|_{i \neq 3, i \neq 4, \beta_i > 0} \geq \max \{y_3^{(0)}/\beta_3, y_4^{(0)}/\beta_4\}.$$

Так как при известной  $\lambda$  концентрации на следующем этапе вычисляются точно так же, как и для приближения квазистационарного состояния, ограниченность решений и сохранение массы системы доказывается аналогично.

Оценку погрешности произведем на тех же контрольных примерах.

Результаты расчета данным методом механизма окисления цезия приведены на рис. 1 и 2. Видно, что данный метод дает несколько более точное решение, чем c-QSS, с приблизительно таким же шагом по времени. Для механизма горения водорода (рис. 3 и 4) отклонение решения от эталонного составляет около 1%, а шаг по времени отстает от метода Розенброка приблизительно на два порядка.

В работе предложены новые варианты явных методов решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики, основанные на приближении квазистационарного состояния и частичного равновесия, которые обеспечивают выполнение закона сохранения массы и соблюдение стехиометрии системы с точностью до ошибок округления. Они позволяют увеличить шаг по времени на один-два порядка по сравнению с другими методами этого класса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Westbrook C. K. et al. The Role of Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanisms in Combustion Research: Tech. Rep. LLNL-BOOK-405431. Lawrence Livermore National Laboratory, 2008.
2. Тропин А. В., Спивак С. И. Приближенное аналитическое интегрирование прямой кинетической задачи // Сиб. журн. индустр. математики. 2007. Т. 10, № 4(32). С. 135–148.
3. Корепанов М. А. Математическое моделирование химически реагирующих течений // Хим. физика и мезоскопия. 2008. Т. 10, № 3. С. 268–279.
4. Young T. R., Boris J. P. A numerical technique for solving stiff ordinary differential equations associated with the chemical kinetics of reactive-flow problems // J. Phys. Chemistry. 1977. V. 81, N 25. P. 2424–2427.

5. Verwer J. G. Gauss—Seidel iteration for stiff odes from chemical kinetics // SIAM J. Sci. Comput. 1994. V. 15, N 5. P. 1243–1250.
6. Verwer J. G., Simpson D. Explicit methods for Stiff ODEs from atmospheric chemistry // Appl. Numer. Math. 1994. V. 18. P. 413–430.
7. Jay L. O. et al. Improved quasi-steady-state-approximation methods for atmospheric chemistry integration // SIAM J. Sci. Comput. 1997. V. 18, N 1. P. 182–202.
8. Mott D. R. New Quasi-Steady State and Partial-Equilibrium Methods for Integrating Chemically Reacting Systems: Diss. Doct. Philosophy. Univ. Michigan, 1999.
9. Qureshi S. R., Prosser R. Implementation of alpha-QSS stiff integration methods for solving the detailed combustion chemistry // Proc. World Congress on Engineering. 2007. V. 2. URL: [http://www.iaeng.org/publication/WCE2007/WCE2007\\_pp1352-1357.pdf](http://www.iaeng.org/publication/WCE2007/WCE2007_pp1352-1357.pdf)
10. Guidry M. Algebraic stabilization of explicit numerical integration for extremely stiff reaction networks // J. Comput. Physics. 2012. V. 231, N 16. P. 5266–5288.
11. Яненко Н. Н. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск: Наука, 1967.
12. Damian V. et al. The kinetic preprocessor KPP—a software environment for solving chemical kinetics // Computers and Chemical Engineering. 2002. V. 26, N 11. P. 1567–1579.
13. Eggels R. Modelling of combustion processes and NO formation with reduced reaction mechanisms: Diss. Doct. Philosophy. Eindhoven Univ. of Technology. 1995.
14. Mott D. R., Oran E., Leer B. van. Identifying and Imposing Partial Equilibrium in Chemically Reacting Systems/ 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting. Reno, NV AIAA. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003.

*Статья поступила 12 апреля 2013 г.*

*Окончательный вариант 15 февраля 2014 г.*

*Липанов Алексей Матвеевич  
Болкисев Андрей Александрович  
Институт механики УрО РАН  
ул. Т. Барамзиной, 34  
426067 г. Ижевск  
E-mail: ipm@udman.ru; celsior.izh@gmail.com*