

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
ИМ. М.В. КЕЛДЫША

А. А. Белов

ПАКЕТ GASK
ДЛЯ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
С ГАРАНТИРОВАННОЙ ТОЧНОСТЬЮ

Москва, 2015

УДК 519.6

А. А. Белов. Пакет GACK для расчета химической кинетики с гарантированной точностью.

Предложен пакет программ, решающий задачу химической кинетики с гарантированной точностью, и база данных химических реакций, которая полностью автоматизирует его работу. Пакет может обрабатывать произвольное число выбранных пользователем реакций, что позволяет легко расширять базу данных. Пакет реализован в среде Matlab, но допускает несложный перенос на более эффективные языки программирования. Он пригоден как для отдельного использования, так и для включения в большие прикладные программы расчета газодинамики с химической кинетикой. Данный пакет распространяется по свободной лицензии BSD-3-clause и расположен по ссылке https://bitbucket.org/alexander_belov/gack.

Ключевые слова: химическая кинетика, пакет программ, константы реакций, численный метод.

A. A. Belov. GACK package for chemical kinetics calculation with guaranteed accuracy.

A program package is proposed that solves the chemical kinetics problem with guaranteed accuracy and a chemical reactions database is developed that allows the package to work automatically. The package processes arbitrary number of user chosen reactions, so it is possible to extend the database. The package is realized in Matlab environment but can be easily rewritten in more effective programming languages. It fits for stand-alone using and as a part of large applied programs for gas dynamics with chemical kinetics. The package is distributed under free license BSD-3-clause and can be downloaded from https://bitbucket.org/alexander_belov/gack.

Keywords: chemical kinetics, program package, reaction constants, numerical method.

Работа поддержана грантом РФФИ №14-01-00161.

1 Введение

Моделирование химических реакций в газах имеет огромную область практических приложений. Это горение метана в ТЭЦ, работа бензиновых и дизельных моторов, газофазные химические реакторы, переход горения рудничного газа во взрыв и многое другое.

Дадим постановку задачи. Пусть в реакциях участвуют J различных атомов и молекул (радикалов). Их концентрации обозначим через u_j , $1 \leq j \leq J$. Реакция происходит при одновременном столкновении нескольких частиц. Даже для достаточно плотных газов это двойные и тройные столкновения; вероятность четверных столкновений ничтожна.

Число актов столкновения пропорционально произведению концентраций сталкивающихся частиц. Поэтому уравнения химической кинетики принимают следующий вид:

$$\frac{du_j}{dt} = \sum (\pm) [K_{jil}(T)u_iu_l \text{ или } K_{jilq}(T)u_iu_lu_q], \quad 1 \leq j \leq J, \quad (1)$$

где T – температура. Первое слагаемое в квадратной скобке соответствует парным реакциям, второе – тройным; знак “+” ставят для реакций с образованием j -го вещества, а “–” – со сгоранием. Суммируют по всем концентрациям, стоящим в правой части. Число учитываемых реакций может быть до нескольких сотен, поэтому правые части (1) сложны и содержат огромное количество слагаемых.

Величины $K(T)$ называют константами реакций. Для них имеются физически корректные выражения, удовлетворяющие законам квантовой механики, и надежные справочные данные для горения водорода в кислороде [1].

Для численного решения задачи химической кинетики существует специализированный метод [1], основанный на специфической форме правых частей (1). Это явный алгоритм, имеющий малую трудоемкость и существенно превосходящий известные методы по простоте и надежности. Одновременно с решением он находит апостериорную асимптотически точную оценку погрешности, которая отсутствует в существующих коммерческих пакетах.

На основе этого метода написан пакет программ GACK (Guaranteed Accuracy for Chemical Kinetics), позволяющий рассчитывать задачи химической кинетики с гарантированной точностью. Пакет полностью автоматизирован. Каждой компоненте присваивается некоторый номер, это позволяет записывать реакции в виде таблицы чисел и генерировать правые части (1) автоматически. Такие таблицы, дополненные справочными данными по константам реакций, можно рассматривать как базы данных по химическим реакциям. Они удобны тем, что к ним легко подключить но-

вые реакции и компоненты. Пакет распространяется по свободной BSD-3-лицензии и доступен по ссылке https://bitbucket.org/alexander_belov/gack.

2 Теория

2.1 Константы реакций

Теоретические исследования приводят к следующим формулам для констант прямой и обратной реакций:

$$K_{\text{пр}}(T) = C \sqrt{\frac{\pi}{4} E + T}, \quad (2)$$

$$K_{\text{обр}}(T) = C \sqrt{\frac{\pi}{4} E + T} \exp(-E/T). \quad (3)$$

Под прямой реакцией будем подразумевать экзотермическую (идущую с выделением энергии E), под обратной – эндотермическую (идущую с поглощением той же энергии).

Параметр C содержит информацию о неизвестном законе взаимодействия частиц и определяется из химических экспериментов. В [1] была получена таблица E и C для 24 реакций горения водорода в кислороде. Для удобства приведем ее.

Таблица. Константы скоростей реакции.

Реакция	E , эВ	$\lg C$	Реакция	E , эВ	$\lg C$
$OH + H \rightleftharpoons H_2 + O$	0.087	12.61	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	3.074	13.07
$O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$	0.725	13.86	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	1.272	12.40
$O + HO_2 \rightleftharpoons OH + O_2$	2.401	13.29	$2HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	1.802	11.83
$O + H_2O_2 \rightleftharpoons OH + HO_2$	0.599	12.51	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	1.802	15.37
$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	2.488	13.45	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	5.067	15.79
$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	1.676	13.59	$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	5.119	14.46
$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O$	2.349	12.73	$O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	4.394	15.31
$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$	0.586	12.97	$O_2 + O + M \rightleftharpoons O_3 + M$	1.055	14.87
$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	0.686	12.31	$OH + O_3 \rightleftharpoons O_2 + HO_2$	1.663	11.32
$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	2.948	11.76	$O_3 + O \rightleftharpoons 2O_2$	4.064	12.39
$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	4.481	14.82	$O_3 + H \rightleftharpoons OH + O_2$	3.339	12.56
$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	0.673	12.77	$O_3 + HO_2 \rightleftharpoons 2O_2 + OH$	1.346	9.69

Формулы (2)–(3) можно применять при не слишком высоких температурах (в пределах 5-7 кК), когда ионизацией молекул можно пренебречь. Эти формулы выведены в рамках квантовой механики и существенно расходятся с традиционными аппроксимациями, которые приводятся в химических справочниках и противоречат квантово-механическим принципам.

2.2 Численный метод

Численное решение задачи (1) затрудняется тем, что разномасштабность скоростей реакций может превышать 10 порядков; то есть задача является сверхжесткой. Поэтому из стандартных схем к ней применимы явно- неявные схемы с хорошей устойчивостью (например, схемы Розенброка и Розенброка-Ваннера), но они весьма трудоемки. Трудоемкость чисто неявных схем гораздо более высокая. Стандартные явные схемы (например, схемы Рунге-Кутты) неприменимы, так как счет “разваливается” из-за огромной жесткости.

В [1] была предложена специальная химическая схема, использующая следующую особенность задачи. Систему (1) можно записать в виде

$$\frac{du_j}{dt} = -u_j\varphi_j(\mathbf{u}) + \psi_j(\mathbf{u}), \quad \mathbf{u} = \{u_j, 1 \leq j \leq J\}, \quad (4)$$

причем $u_j \geq 0$, $\varphi_j(\mathbf{u}) \geq 0$, $\psi_j(\mathbf{u}) \geq 0$. Химическая схема записывается в виде итерационного процесса, в котором выполняются только 2 итерации

$$\hat{u}_j^{s+1} = \frac{u_j + \tau\psi_j(\bar{\mathbf{u}}^s)[1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}^s)/2]}{1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}^s) + [\tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}^s)]^2/2}, \quad \bar{\mathbf{u}}^s = (\mathbf{u} + \hat{\mathbf{u}}^s)/2, \quad \hat{\mathbf{u}}^0 = \mathbf{u}. \quad (5)$$

Здесь t – исходный момент времени, $\hat{t} = t + \tau$ – новый момент времени, u_j и \hat{u}_j – решения в эти моменты. Первая итерация дает точность $O(\tau)$, вторая – $O(\tau^2)$. Последующие итерации выполнять не следует: они не повышают порядок точности и ухудшают надежность схемы. Схема (5) фактически явная, имеет малую трудоемкость и высокую надежность. Она также допускает введение параметризации через длину дуги, которая очень эффективна при решении жестких задач [2] – [4].

Схема (5) неконсервативна: суммарное число атомов каждого элемента (постоянное в точном решении) не сохраняется. Поэтому дополнительный контроль точности можно проводить по относительному дисбалансу всех элементов.

Строгую оценку погрешности решения можно получить по методу Ричардсона [5]. Для этого проводят вычисления на последовательности сгущающихся сеток с числами узлов N , $2N$, $4N$ и т.д. и поточечно сравнивают решения на этих сетках. Такая оценка является апостериорной асимптотически точной. Отметим, что оценки точности, включенные в известные алгоритмы адаптивного выбора шага, такими свойствами не обладают.

При расчетах с длиной дуги удобно находить приведенную оценку погрешности [1]. Она удобнее на практике, поскольку является функцией расчетного времени, а не длины дуги.

В предлагаемом пакете реализована химическая схема (5) первого и второго порядков в аргументах “время” и “длина дуги”. Вычисления на

сгущающихся сетках производятся до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность. Одновременно с оценкой погрешности выводится относительный дисбаланс решения. Подчеркнем, что схема (5) является специальной, поэтому пакет не пригоден для решения произвольных систем ОДУ.

В задачах химической кинетики возникает чисто практическая трудность: запись выражений для φ_j и ψ_j вручную очень трудоемка. Ниже мы опишем способы автоматизации, которые позволяют решить эту проблему.

3 База данных

Рассмотрим реакцию



Если присутствуют все 6 компонент, то такую реакцию будем называть общей трехчастичной. Если на месте компонент c и f стоит одна и та же произвольная частица M , состояние которой не меняется при реакции, то такую реакцию будем называть специальной трехчастичной. В этом случае роль частицы M сводится к тому, чтобы отобрать избыточную энергию или импульс. Поэтому в качестве частицы M может выступать любая из участвующих компонент; тем самым, ее концентрация равна сумме концентраций всех компонент.

Занумеруем компоненты; в пакете это сделано следующим образом: $O_2 - 1$, $H_2 - 2$, $O - 3$, $H - 4$, $OH - 5$, $HO_2 - 6$, $H_2O_2 - 7$, $H_2O - 8$, $O_3 - 9$. Тогда реакция кодируется следующим набором параметров.

Прежде всего, необходимо указать, является ли трехчастичная реакция общей или специальной. Это можно сделать с помощью флага m , принимающего значение 0 (общая) либо 1 (специальная). Далее необходимо указать номера компонент a, b, c, d, e, f в том порядке, в котором они записаны в реакции.

Если некоторая компонента отсутствует (двухчастичная реакция), то на ее месте следует писать 0. Для единообразия мы предполагаем, что в общей трехчастичной реакции могут отсутствовать только компоненты c и f (обе либо какая-то одна). То же относится к специальной трехчастичной реакции, где компоненты c и f фактически не учитываются, а на их место ставится частица M .

Таким образом, состав каждой реакции однозначно передается набором из 7 параметров a, b, c, d, e, f, m . К ним необходимо добавить параметры, стоящие в константе скорости реакции: $\lg C$ и E . Эти 9 величин и определяют структуру базы данных; она представляется в виде таблицы, число строчек в которой равно числу реакций

$$S = (a, b, c, d, e, f, m, \lg C, E). \quad (7)$$

Добавление новых реакций сводится лишь к добавлению строк этой таблицы, число которых может определяться программой автоматически.

4 Задание системы реакций и компонент

База данных может содержать реакции, относящиеся не только к горению водорода в кислороде, но и ко многим другим процессам. Поэтому целесообразно предусмотреть возможность выбора лишь некоторых из них. Кроме того, это позволит исследовать влияние различных реакций на течение процесса в целом.

В предлагаемом пакете такой выбор осуществляется в диалоговом режиме. При вызове функции `reactions_input` программа выводит в командное окно пронумерованный список доступных в базе данных реакций. Список формируется автоматически, что дополнительно позволяет проверить правильность заполнения базы. Вводимые пользователем номера реакций хранятся в специальном массиве \mathbf{R} (от *Reactions*). При встраивании пакета в большие газодинамические программы, где требуемые реакции известны заранее, а диалог с пользователем неудобен, этот массив может быть заполнен вручную.

После этого необходимо определить компоненты, участвующие в выбранных реакциях. В предлагаемом пакете это делается автоматически функцией `components_input`. Суть ее работы сводится к следующему. Для каждой из выбранных реакций считываются участвующие компоненты и проверяется, были ли эти компоненты в предыдущих реакциях. Если какая-либо компонента ранее не встречалась, то ее номер добавляется в специальный массив \mathbf{J} . После того, как это сделано, программа предлагает ввести в командном окне начальные условия для выбранных компонент.

В дальнейших расчетах участвуют только реакции из \mathbf{R} и компоненты из \mathbf{J} , поэтому непроизводительных вычислений не делается.

5 Правые части уравнений

Реальные химические задачи могут содержать десятки компонент и сотни реакций. Поэтому правые части (4) весьма громоздки, и их ручная запись очень трудоемка. Предлагаемая структура базы данных позволяет разработать алгоритм, который генерирует φ_j и ψ_j автоматически. Этот алгоритм, реализованный в функции `right_hand`, сводится к цепочке последовательных проверок.

Пусть трехчастичная реакция является общей ($m = 0$). Если некоторая j -я компонента участвует в левой части r -й реакции (например, $j = a$), то

она нарабатывается за счет обратной реакции из компонент d, e, f , то есть

$$\varphi_a = \varphi_a + K_{\text{обр}} u_d u_e u_f. \quad (8)$$

Если $f = 0$, то множитель u_f необходимо откинуть. Расход данной компоненты происходит в прямой реакции при взаимодействии с остальными компонентами из левой части:

$$\psi_a = \psi_a + K_{\text{пр}} u_b u_c. \quad (9)$$

Если компонента c отсутствует, то множитель u_c отбрасывается.

Если $j = b$ или $j = c$, то выражения для φ_b и φ_c совпадают с (8), а ψ_b и ψ_c получаются перестановкой индексов:

$$\psi_b = \psi_b + K_{\text{пр}} u_a u_c, \quad (10)$$

$$\psi_c = \psi_c + K_{\text{пр}} u_a u_b. \quad (11)$$

При отсутствии компоненты c ($c = 0$) из (10) отбрасывается множитель u_c , а расчет ψ_c игнорируется автоматически.

Если же j -я компонента участвует в правой части r -й реакции (например, $j = d$), то она нарабатывается в прямой реакции при участии компонент a, b, c :

$$\varphi_d = \varphi_d + K_{\text{пр}} u_a u_b u_c; \quad (12)$$

а расходуется за счет обратной реакции при взаимодействии с другими компонентами из правой части:

$$\psi_d = \psi_d + K_{\text{обр}} u_e u_f. \quad (13)$$

При этом по-прежнему нужно проверять наличие компонент c и f и при необходимости отбрасывать соответствующие множители в φ_d и ψ_d . Выражения для $\varphi_e, \varphi_f, \psi_e, \psi_f$ пишутся аналогично.

Пусть теперь трехчастичная реакция является специальной ($m = 1$). В этом случае нужно находить только $\varphi_j, \psi_j, j = a, b, d, e$, подставляя всюду вместо u_e, u_f величину $M = \sum n_j$ и учитывая, что компонента e может отсутствовать ($e = 0$).

Описанные проверки проводятся для всех выбранных номеров реакций r и участвующих в них компонент j . Заметим, что этот алгоритм можно обобщить на произвольное количество частиц в левой и правой частях реакции. Однако для реакций даже в достаточно плотных газах в этом нет необходимости.

6 Пополнение базы данных

Чтобы добавить реакцию, в которую входят уже существующие компоненты, нужно лишь вписать ее в таблицу S по шаблону (7). Доработка программ для этого не требуется.

Добавление реакций с новыми компонентами потребует небольших изменений в программах. Во-первых, нужно добавить строки с названиями новых компонент в массив ячеек **C** (от *Components*), содержащий названия уже имеющихся компонент. Этот массив создается при вызове базы данных (внутри функции `call_database`) и используется для вывода списка реакций и при генерировании запроса на ввод начальных условий.

Во-вторых, нужно учесть новые компоненты при расчете относительного дисбаланса. Для нахождения дисбаланса рассчитывается суммарное число атомов (баланс) каждого химического элемента по текущим значениям концентраций. Это осуществляется функцией `element_balance`, выходными аргументами которой являются балансы всех атомов (по умолчанию *O* и *H*). Для всех элементов массива **J** делается следующая проверка. Если в нем имеется выбранная компонента, содержащая данный химический элемент, то ее концентрацию нужно прибавить к балансу этого элемента. Если атомов 2 (например, H_2), то прибавлять следует удвоенную концентрацию; если 3 – то утроенную и т.д.

При добавлении компонент нужно учесть их в балансах уже имеющихся элементов и аналогично найти балансы новых, расширив список выходных аргументов `element_balance`. Затем нужно добавить вычисление относительных дисбалансов новых элементов в функцию `disbalance` по аналогии с дисбалансами *O* и *H*. Полный дисбаланс на данной сетке равен среднему квадратичному от дисбалансов всех элементов.

7 Работа программ

Для запуска пакета нужно вызвать основную функцию `GACK`. В качестве входных аргументов пользователь задает температуру **T** в электронвольтах, промежуток интегрирования `int_span` (в переменной время в секундах либо безразмерный в длине дуги), требуемую относительную точность `epsilon_user` и строку-название решателя. В пакет включены химические схемы (5) первого и второго порядков по времени (решатели `time_1` и `time_2` соответственно) и по длине дуги (`arc_length_1` и `arc_length_2`). Если последний аргумент не задан, то по умолчанию выбирается схема по времени второго порядка.

Функция `GACK` возвращает массив **u**, содержащий решение на последней сетке, и фактическую относительную точность `epsilon` этого решения, то есть оценку точности по Ричардсону, нормированную на начальные концентрации.

Проиллюстрируем работу программы на следующем примере. Зададим $T = 0.172$ эВ = 2000 К, промежуток интегрирования 10^{-5} секунд, требуемую относительную точность $\epsilon_{user} = 10^{-3}$ и решатель `time_2`. Когда

программа выведет список реакций, выберем все 24 доступных реакции (вариант по умолчанию; в противном случае нужно ввести число требуемых реакций и их номера).

После этого программа предложит выбрать начальные условия. Выберем вариант по умолчанию – гремучую смесь при нормальном давлении: $u_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, $u_{H_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, остальные концентрации нулевые. В противном случае нужно ввести концентрации компонент, участвующих в выбранных реакциях в единицах моль/см³. После этого запускается расчет.

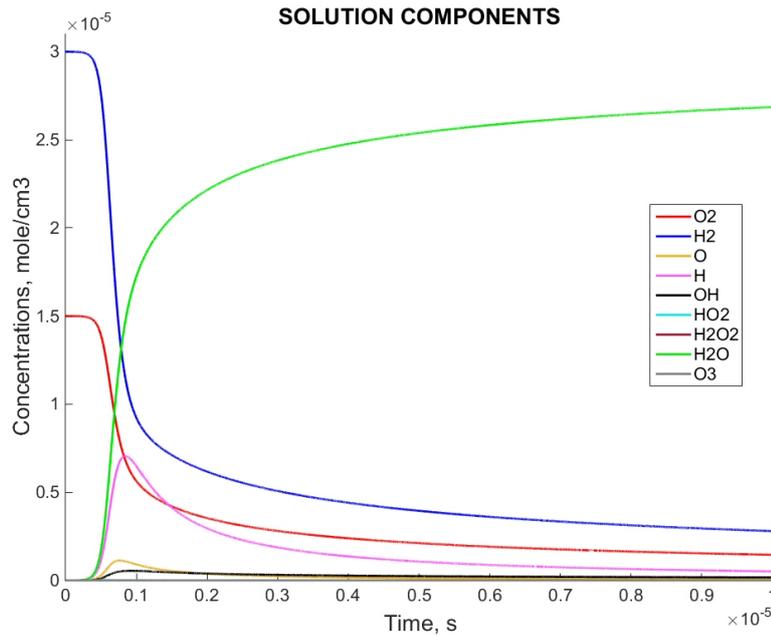


Рис. 1: Горение смеси $O_2 + 2H_2$ при $T = 2000$ К. Поведение концентраций.

Одновременно с выводом результата программа строит следующие графики. 1) Профили решений на последней сетке (см. рис. 1). На график выводятся только те концентрации, которые участвуют в расчетах. Видно, что исходные компоненты O_2 и H_2 монотонно убывают, а основным продуктом реакции при выбранной температуре является H_2O . Концентрации всех компонент выходят на стационарные значения за время ~ 5 мкс.

2) Фактическая относительная точность в зависимости от числа узлов сетки N в двойном логарифмическом масштабе (см. рис. 2, а). Видно, что кривая погрешности выходит на прямую линию с наклоном 2, что соответствует теоретическому порядку сходимости выбранного решателя. Это происходит при $N \approx 5000$. В результате расчета была достигнута точность $\varepsilon = 3.4 \cdot 10^{-4}$ (т.е. 0.03%) на сетке с $N = 20480$.

3) Относительный дисбаланс в зависимости от числа узлов в двойном логарифмическом масштабе (см. рис. 2, б). Видно, что кривая дисбаланса также выходит на прямую линию с наклоном 2, а на последней сетке дисбаланс равен $1.03 \cdot 10^{-4}$ (т.е. 0.01%).

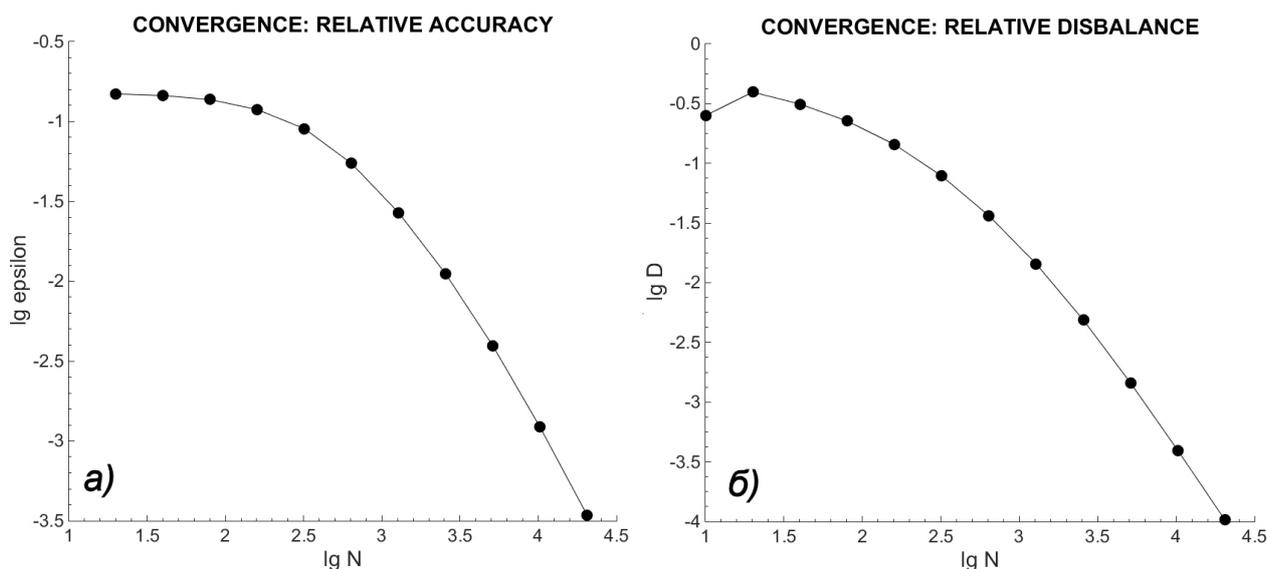


Рис. 2: Горение смеси $O_2 + 2H_2$ при $T = 2000$ К. Расчет со сгущением сеток. а) Относительная погрешность в норме C . б) Относительный дисбаланс в норме C .

8 Влияние компонент на протекание реакций

Из рис. 1 видно, что при $T = 2000$ К основными компонентами являются O_2 , H_2 , O , H , H_2O . Концентрации остальных компонент не превышают 2% от полной концентрации смеси. Однако это не значит, что их можно не учитывать.

Проиллюстрируем это следующим вычислением. Вычеркнем все реакции, содержащие одну из этих компонент, и выполним расчет при тех же условиях ($T = 2000$ К, $t \leq 10$ мкс, начальные условия соответствуют гремучей смеси при нормальном давлении).

Компонента OH входит в 15 реакций из 24, а ее максимальная концентрация равна 1.4% от полной концентрации смеси. Однако при отбрасывании этой компоненты горение вообще не идет: концентрации практически не меняются с течением времени. Это значит, что в исходной системе реакций компонента OH активно нарабатывается и расходуется примерно с той же скоростью, и отбрасывать ее недопустимо.

Компонента HO_2 также входит в большое количество реакций (12 из 24), а ее максимальная концентрация составляет 0.4% от полной концентрации смеси. Однако при отбрасывании этой компоненты горение идет и качественное поведение остальных компонент близко к изображенному на рис. 1. При отбрасывании компонент O_3 и H_2O_2 картина аналогичная. Это объясняется тем, что при данной температуре эти 3 компонента не нарабатываются в достаточном количестве и практически не влияют на течение реакций.

Подчеркнем, что при других температурах результаты могут быть другими, и без расчета неочевидно, какие компоненты важны, а какие – нет. Выбор существенных компонент и отбрасывание лишних представляет собой сложную химическую задачу. Проведенные расчеты показывают, что если система реакций недостаточно полна, то результаты могут оказываться качественно неправильными. Поэтому в практических расчетах рекомендуется “не экономить” на количестве реакций и компонент; кроме того, предлагаемое программное обеспечение позволяет легко обрабатывать большие системы реакций.

Автор выражает искреннюю благодарность Н. Н. Калиткину за ценные замечания и обсуждения.

Список литературы

1. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах // Математическое моделирование. 2016. Т. 28. В печати.
2. Шалашилин В. И., Кузнецов Е. Б. Метод продолжения решения по параметру и наилучшая параметризация. М.: Эдиториал УРСС, 1999, 224 с.
3. Калиткин Н. Н., Пошивайло И. П. Гарантированная точность при решении задачи Коши методом длины дуги // Доклады Академии наук. 2013. Т. 452. №5. С. 499-502.
4. Калиткин Н. Н., Пошивайло И. П. Решение задачи Коши для жестких систем с гарантированной точностью методом длины дуги // Математическое моделирование. 2014. Т. 26. №7. С. 3-18.
5. Калиткин Н. Н., Альшин А. Б., Альшина Е. А., Рогов Б. В. Вычисления на квазиравномерных сетках. — М.: Физматлит, 2005.