

**ПЕРЕОБУСЛАВЛИВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ  
В УРАВНЕНИЯХ ТИПА  
ДИФФУЗИЯ – КОНВЕКЦИЯ – ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

© 2019 г. А.С. Петрусёв

НИЦ «Курчатовский институт»

petrusev\_as@nrcki.ru

ГУ «Московский физико-технический институт»

DOI: 10.1134/S0234087919050046

Рассмотрены причины вырождения конечно-разностных уравнений неразрывности компонентов системы уравнений многокомпонентной гидродинамики химически активного газа. Предложен метод переобуславливания, позволяющий преодолеть подобное вырождение уравнений. Метод отработан при одномерном моделировании горения газовых смесей и оказался работоспособным в случае наличия аномально быстрых химических реакций.

Ключевые слова: химическая кинетика, вырождение уравнений, переобуславливание, квазилинейное исключение.

**THE PRECONDITIONING OF CHEMICAL SOURCES TERMS IN EQUATIONS  
WITH DIFFUSION, CONVECTION AND CHEMICAL KINETICS**

*A.S. Petrusev*

NRC «Kurchatov Institute»

SU «Moscow Institute of Physics and Technology»

The reasons of degeneration have been considered for finite-differences equations of multi-components hydrodynamics of chemically active gas. To prevent the equations degeneration, the preconditioning method is developed. The method is adjusted for modeling of one-dimension gas mixture combustion in the case of extremely fast chemical reactions present.

Key words: chemical kinetics, equations degradation, preconditioning, quasi-linear elimination.

## **1. Введение**

Численное интегрирование жёстких уравнений химической кинетики, а также включающих их более сложных уравнений многокомпонентной

гидродинамики, требует использования неявных численных методов. Один из распространённых способов решения систем уравнений в частных производных состоит в том, что после дискретизации по пространству они сводятся к системам обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) высокого порядка с помощью метода прямых. Для решения полученной системы ОДУ используются широко распространённые неявные одношаговые или многошаговые методы. Так устроены, в частности, многие современные программные пакеты [1,2] для моделирования одномерного горения.

Подавляющее большинство неявных численных методов высокого порядка точности, используемых для интегрирования ОДУ, основаны в той или иной форме на решении систем линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Так, многошаговые методы Гира, Адамса или им подобные, а также неявные одношаговые методы Рунге-Кутты основаны на решении системы нелинейных уравнений методом Ньютона, использующим решение СЛАУ. Полуявные одношаговые методы Розенброка не используют метод Ньютона, но непосредственно включают решение СЛАУ. Таким образом, и те, и другие требуют решения СЛАУ, для чего обычно используется метод Гаусса.

Таким образом, работоспособность указанных неявных методов существенно зависит от разрешимости системы уравнений вида (упрощённо):

$$(1 - \tau \mathbf{J})\mathbf{u} = \mathbf{f}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{f}$  – вектор правой части ОДУ,  $\mathbf{J} = D\mathbf{f}/D\mathbf{u}$  – матрица Якоби правой части системы ОДУ,  $\tau$  – временной шаг. Причём для нормальной работы неявного алгоритма требуется разрешимость (1) при больших  $\tau$ , вплоть до  $\tau \rightarrow +\infty$ . А для этого желательна невырожденность матрицы Якоби  $\mathbf{J}$ .

Поясним сказанное на примере. Для системы ОДУ типа

$$\begin{cases} \dot{x} = \gamma(x + y), \\ \dot{y} = \gamma(x + y), \end{cases} \quad (2)$$

где  $\gamma \ll -1$  – параметр, матрица Якоби всегда вырождена, что, казалось бы, не препятствует численному решению системы. Как известно, после прохода погранслоя, на квазистационарном участке, интегрирование жёстких ОДУ неявными методами ведётся с большим временным шагом  $\tau \|\mathbf{J}\| \gg 1$ . При этом условие  $|1 - \tau \mathbf{J}| \neq 0$  остаётся существенным. Но для системы (2) вычисление определителя в условиях машинной арифметики сопровождается

ется потерей точности, т.к. содержит разность больших близких чисел. Если обозначить через  $\varepsilon$  точность представления машинного числа (примерно  $10^{-8}$  для чисел одинарной точности,  $10^{-16}$  для двойной и т.д.), то

$$|1 - \tau \mathbf{J}| = \begin{vmatrix} 1 - \gamma\tau & -\gamma\tau \\ -\gamma\tau & 1 - \gamma\tau \end{vmatrix} = 1 - 2\gamma\tau + \gamma^2\tau^2 - \gamma^2\tau^2 = \begin{cases} 1 - 2\gamma\tau & |1 - 2\gamma\tau| > \varepsilon\gamma^2\tau^2, \\ 0 & |1 - 2\gamma\tau| < \varepsilon\gamma^2\tau^2. \end{cases}$$

В случае когда  $|1 - 2\gamma\tau| < \varepsilon\gamma^2\tau^2$ , указанный определитель будет равен нулю, т.е. матрица  $(1 - \tau \mathbf{J})$  будет восприниматься компьютером как вырожденная. Это обстоятельство накладывает ограничение на временной шаг:

$$\tau < (\varepsilon|\gamma|)^{-1}. \quad (3)$$

В случае больших  $|\gamma|$  такое ограничение может быть весьма обременительным. Причём даже в случае выполнения (3) решение системы ОДУ может иметь значительную погрешность, а численная матрица  $(1 - \tau \mathbf{J})^{-1}$ , по сравнению с точной, совершенно другой спектр и утратить свои стабилизирующие свойства для слабо жёстких мод. На практике оба эти обстоятельства ведут к нарушению нормальной работы неявных алгоритмов, вызывая уменьшение временного шага и резкое замедление счёта.

В то же время, введя замену переменных

$$(u, v) = (y + x, y - x), \quad (4)$$

получим эквивалентную систему уравнений

$$\begin{cases} \dot{u} = 2\gamma u, \\ \dot{v} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Для (5)  $|1 - \tau \mathbf{J}| = 1 - 2\gamma\tau > 0$ , причём ограничение типа (3) отсутствует. Ограничения, аналогичные (3), возможны и в случае более сложных систем ОДУ, а угадать нужную подстановку (4) становится затруднительно.

Численное вырождение матрицы Якоби сопровождается ростом её числа обусловленности. Однако число обусловленности (обычно определяемое как  $M(\mathbf{J}) = \|\mathbf{J}\| \times \|\mathbf{J}^{-1}\|$  и много обсуждаемое в литературе) ничего не говорит о возможности численного решения (1). Например, при  $0 < \delta \ll 1$ , для эквивалентных СЛАУ (6), (7) и (8)

$$\begin{cases} x + y = 0, \\ x + (1 + \delta)y = \delta, \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} x + y = 0, \\ \delta y = \delta, \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} x = -1, \\ \delta y = \delta \end{cases} \quad (8)$$

числа обусловленности велики ( $\sim 1/\delta$ ) и близки друг другу. Тем не менее при  $\delta = 10^{-20}$  системы (7) и (8) решаются численно методом Гаусса без видимых трудностей, в то время как попытка решения системы (6) приводит к делению на ноль.

Разрешимость системы уравнений можно характеризовать «числом Адамара» матрицы, характеризующим ортогональность её векторов-строк:

$$H(\mathbf{J}) = |\det(\mathbf{J})| \left( \prod_{i=1}^n \sqrt{\sum_{j=1}^n J_{ij}^2} \right)^{-1} \leq 1.$$

Обычно СЛАУ с  $H \sim 1$  ( $H \gg \varepsilon$ ) разрешима численно без сколько-нибудь заметного сокращения знаков, а численное решение системы с  $H \ll 1$  ( $H < \varepsilon$ ) приводит к большой погрешности результата или делению на ноль. Для систем (6)–(8) числа Адамара примерно равны  $\delta$ , 0.7 и 1 соответственно. Использованная выше замена переменных (4) приводит к ортогонализации векторов-строк матрицы Якоби. Для (5) соответствующее число Адамара равно 1.

Причина такого поведения численных алгоритмов вполне понятна: при использовании машинных чисел с плавающей точкой сокращение знаков происходит при вычитании близких чисел, а при делении – нет. При делении на малую величину  $\delta$  в СЛАУ (7) и (8) сокращения знаков не происходит, но происходит при вычислении определителя СЛАУ (6) из-за того, что векторы-строки матриц этих систем уравнений почти коллинеарны, а это ведёт к вычислению разности близких чисел.

Ограничение  $\varepsilon < H$  можно преодолеть, перейдя к использованию длинных машинных чисел высокой точности. Существуют математические пакеты, предоставляющие подпрограммы альтернативной арифметики, оперирующие с вещественными числами длиной 16 байт и более. Однако автор полагает, что это не тот способ, которым следует решать проблему.

Предлагаемый ниже метод предназначен для уравнений, включающих химическую кинетику с быстрыми реакциями. Отличительной особенностью этого случая является резко выраженное вырождение уравнений (час-

то ещё на этапе вычисления их коэффициентов), что вызывает затруднения при их решении. В то же время, используя вид химического источникового члена, удаётся построить эффективный алгоритм переобуславливания.

## 2. Переобуславливание для уравнений химической кинетики

Основные особенности задачи проявляются уже при решении 0D уравнений (химическая кинетика без конвекции и молекулярного транспорта):

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} = \mathbf{W}, \quad (9)$$

где  $\mathbf{y}$  и  $\mathbf{W}$  – векторы концентраций химических компонентов и химических источников соответственно размерности  $m$ ,  $m$  – число веществ в системе. Трудности могут возникать при приближении к равновесному составу, когда быстрые прямые и обратные реакции почти компенсируют друг друга, а их малая разность примерно равна вкладу медленных реакций. При этом (9) переходит в систему уравнений химического равновесия, которые подвержены численному вырождению, известному как проблема «малых концентраций» [3]. Вычислительные трудности подобного рода также могут присутствовать в системе (9) и вдали от равновесия при наличии в используемом кинетическом механизме химических реакций с аномально высокой скоростью. Аномально быстрые реакции могут встречаться, например, при построении кинетического механизма методом обратной подгонки, когда константы скоростей реакций подбираются по поведению решения прямой кинетической задачи. В этом случае константы скоростей не имеют непосредственного физического смысла и могут превосходить газокинетические. Эти обстоятельства ведут к вырождению получаемой СЛАУ типа (1), что накладывает довольно жёсткие требования на численный алгоритм решения прямой кинетической задачи.

Предположим, что имеется реакция с такой большой скоростью  $w_{j_1}$ , что для всех остальных реакций  $\varepsilon w_{j_1} > w_j$ , при  $j \neq j_1$ . Тогда численно  $w_{j_1} \pm \pm w_j = w_{j_1}$  и  $W_i$  пропорциональны  $w_{j_1}$  для всех веществ  $i$ , входящих в  $j_1$ -ую реакцию. Такое преобладание  $w_{j_1}$  приводит как к вырождению матрицы Якоби (из-за пропорциональности нескольких строк), так и к неверному вычислению правых частей (медленные реакции маскируются  $j_1$ -й, их скорости не попадают в разрядную сетку машинного числа). В этом случае система (9) будет подобна (2), которая, как отмечалось, неудобна для численного решения. Данная ситуация вполне аналогична упоминавшейся про-

блеме «малых концентраций», возникающей при расчёте термодинамического равновесия [3]. Для преодоления таких трудностей в [4] был предложен алгоритм квазилинейного исключения, позволяющий эффективно преодолеть численное вырождение системы уравнений элементного баланса. Аналогичный метод может быть применён и для системы (9). Уравнения (9) нелинейны относительно  $y$ , однако они линейны по  $w_j$ ; химические источники члены  $\mathbf{W}$  разлагаются в сумму по скоростям отдельных реакций:  $\mathbf{W} = \mathbf{S}\mathbf{w}$ . Здесь  $\mathbf{W} = [W_i]$  – вектор химических источников размерности  $m$ ,  $\mathbf{w} = [w_j]$  – вектор скоростей реакций размерности  $n$ , ( $n$  – число реакций),  $\mathbf{S} = [s_{ij}]$  – стехиометрическая матрица размерности  $m \times n$ . Все реакции считаются прямыми (необратимыми); обратимые реакции представляются в виде двух необратимых. При этом всегда  $w_j > 0$ .

Аналогично случаю уравнений элементного баланса [4], благодаря квазилинейной структуре  $\mathbf{W}$ , можно перейти от (9) к преобразованной системе по записи, аналогичной (8), применяя квазилинейное исключение лидирующих элементов. Целью такого исключения является присутствие скорости  $w_{j_1}$  быстрой  $j_1$ -й реакции только в одном из уравнений (9). Процесс квазилинейного исключения является некоторым аналогом исключения Гаусса с выбором главного элемента. В данном случае лидирующие элементы следует выбирать по величине модулей произведений  $s_{ij}w_j$ . Как и в случае уравнений элементного баланса, квазилинейное исключение не позволяет привести систему (9) к диагональному виду, аналогичному (8), поскольку число реакций обычно больше числа веществ. Однако это имеет место по отношению к первым  $m \leq n$ , наиболее быстрым реакциям. Как альтернатива, (9) можно приводить к форме, аналогичной треугольной (7). Использование такой псевдотреугольной формы не менее эффективно для численного решения, зато более экономично по числу арифметических операций. Везде ниже используется именно этот вариант исключения.

Квазилинейное исключение предлагается производить следующим образом:

- Начинаем с первой строки,  $i=1$ .
- В  $i$ -й строке матрицы  $\mathbf{S}$  выбирается  $j$ -й «лидирующий элемент»  $s_{ij}$ , для которого произведение  $s_{ij}w_j$  максимально по модулю.
- $i$ -я строка последовательно прибавляется ко всем нижеследующим строкам,  $k = \overline{i+1, m}$ , с таким коэффициентом, чтобы  $j$ -й элемент  $k$ -й строки обратился в нуль.
- Переходим к  $(i+1)$ -й строке.

Таким образом, при квазилинейном исключении преобразуется только стехиометрическая матрица  $\mathbf{S}$ :  $\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{S}'$ . После процедуры исключения все элементы  $s_{kj}$  равны нулю при  $k > i$ , где  $j$  – номер лидирующего элемента  $i$ -й строки матрицы  $\mathbf{S}$ . Благодаря тому, что все стехиометрические коэффициенты по порядку величины равны единице, квазилинейное исключение не сопровождается сколько-нибудь существенной потерей точности (сокращением знаков). Принципиально важно, чтобы на месте коэффициентов  $s_{kj}$ , обращаемых в нуль при исключении, стояли точные нули, а не малые величины, связанные с приближенностью машинной арифметики.

Алгоритм квазилинейного исключения требует довольно подробной информации о структуре источникового члена  $\mathbf{W}$ , что затрудняет численное нахождение преобразованной матрицы Якоби правой части уравнений (9), её необходимо вычислять аналитически.

Алгоритм остаётся применимым при записи уравнений (9) относительно массовых либо смешанных долей химических компонентов. Использование смешанных долей по сравнению с массовыми удобно тем, что стехиометрические коэффициенты  $s_{ij}$  оказываются целыми и безразмерными, а в коэффициенты квазилинейного исключения не входит отношение молекулярных весов.

Описанное квазилинейное исключение можно представить в векторно-матричном виде  $\mathbf{S}' = \mathbf{Q}\mathbf{S}$ , где  $\mathbf{Q}$  – матрица размером  $m \times m$ . Она имеет треугольный вид: в ней заполнен нижний треугольник, а по диагонали стоят единицы. В верхнем треугольнике все элементы нулевые. Аналогично производится и преобразование матрицы Якоби правой части.

Скорости реакций в стандартном виде вычисляются как:

$$w_j = K_j(T) \prod_{l=1}^m y_l^{a_{jl}},$$

где  $K_j(T)$  – константа скорости  $j$ -й реакции,  $a_{jl}$  – эмпирические коэффициенты, для простых реакций совпадающие со стехиометрическими  $s_{ij}$ . Для сложных реакций коэффициенты  $a_{jl}$  могут быть нецелыми и не совпадать с  $s_{ij}$ . Отсюда

$$J_{il} = \frac{\partial W_i}{\partial y_l} = \sum_{j=1}^n s_{ij} \frac{\partial w_j}{\partial y_l} = \sum_{j=1}^n s_{ij} w_j \frac{a_{jl}}{y_l} = \sum_{j=1}^n s_{ij} r_{jl}; \quad i, l = \overline{1, m},$$

или  $\mathbf{J} = \mathbf{S}\mathbf{R}$ , где  $\mathbf{R} = [r_{jl}]$ ,  $r_{jl} = w_j a_{jl} / y_l$  – прямоугольная матрица Якоби скорос-

тей реакций размером  $n \times m$ . После квазилинейного исключения  $\mathbf{J}' = \mathbf{S}'\mathbf{R} = \mathbf{Q}\mathbf{S}\mathbf{R}$ .

При численном решении (9) от системы уравнений типа

$$(1 - \tau\mathbf{J})\xi = \tau\mathbf{b}(\mathbf{S}\mathbf{w}), \quad (10)$$

переходим к системе уравнений

$$(\mathbf{Q} - \tau\mathbf{J}')\xi = \tau\mathbf{b}(\mathbf{S}'\mathbf{w}). \quad (11)$$

Можно показать, что описанное выше вырождение системы уравнений (10), вызванное присутствием быстрой реакции, в преобразованной системе уравнений (11) отсутствует. В самом деле, большие величины  $w_{j_1}$  и  $r_{j_1 k}$  будут преобладающими только в одном уравнении системы (11). В силу построения алгоритма квазилинейного исключения, если скорость  $w_{j_1}$  доминирует в  $i_1$ -м уравнении, то в  $k$ -м уравнении она будет отсутствовать при  $k > i_1$ . При  $k < i_1$  скорость  $w_{j_1}$  либо отсутствует, либо присутствует, но не доминирует, т.к. не была выбрана в  $k$ -м уравнении лидирующим элементом (иначе  $w_{j_1}$  отсутствовала бы в  $i_1$ -м уравнении).

### 3. Переобуславливание для одномерных конечно-разностных уравнений химическая кинетика – конвекция – диффузия

При моделировании широкого ряда физико-химических процессов возникает необходимость численного решения систем уравнений типа конвекция – диффузия – химия:

$$\rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho(\mathbf{v}\nabla)y_i + \text{div}\mathbf{j}_i = W_i, \quad i = \overline{1, m}, \quad (12)$$

где  $\mathbf{y}$  – вектор смешанных долей химических компонентов,  $\rho$  – плотность смеси,  $\mathbf{j}_i$  – мольный диффузионный поток  $i$ -го компонента,  $\mathbf{v}$  – среднemasовая скорость смеси. Использование смешанных долей вместо массовых связано с причинами, отмеченными выше. В частности, такие уравнения встречаются при численном моделировании процессов горения газовых смесей. На рассмотрении этого примера в одномерном случае мы и остановимся.

Трудность численного решения (12) существенно зависит от числа Дамкёлера, характеризующего отношение величин химических источников и диффузионных потоков. Наиболее прост для численного решения случай малых и умеренных чисел Дамкёлера, когда величины диффузионных потоков относительно велики. Это соответствует большой скорости горения. В случаях медленного горения, например, когда состав исходной смеси да-



лёт от стехиометрического, в уравнении (12) преобладает член  $W_i$ . Как правило, такое преобладание связано с тем, что локальный состав смеси близок к равновесному, прямые и обратные химические реакции почти полностью компенсируют друг друга, а их малая разность примерно равна вкладу конвективных и диффузионных процессов. Этот случай известен как «химически равновесные течения» [5]. В случае таких течений, в [5] отмечается потеря точности при решении уравнений, содержащих химические источники члены. Там же для моделирования течений подобного типа рекомендуется либо полуявный учёт этих членов с записью уравнений относительно приращений величин концентраций на шаге интегрирования, либо использование специального алгоритма с заменой уравнений неразрывности компонентов на уравнения химического равновесия Гульдберга–Вааге. Первый способ действительно улучшает обусловленность решаемых уравнений, однако не устраняет сокращение знаков при вычислении их правых частей. Кроме того, для около равновесных течений он обычно приводит к чрезвычайно медленной сходимости алгоритма. Очевидным недостатком второго подхода является грубость описания диффузионных процессов, что ведёт к заметному дисбалансу в уравнениях неразрывности компонентов. Помимо этого, как отмечалось выше, сами уравнения химического равновесия также подвержены вырождению.

Большие числа Дамкёлера могут встречаться и в случае сравнительно быстрых пламён, если присутствуют аномально быстрые реакции. В обоих случаях может происходить вырождение уравнений, полностью аналогичное описанному выше для (9).

В одномерном случае при использовании трёхточечной аппроксимации дискретный аналог (12) можно записать как

$$(\mathbf{A}_k + \mathbf{C}_k + \nu - \mathbf{J}_k) \boldsymbol{\xi}_k - \mathbf{A}_k \boldsymbol{\xi}_{k-1} - \mathbf{C}_k \boldsymbol{\xi}_{k+1} = \mathbf{b}_k + \mathbf{S} \mathbf{w}_k, \quad (13)$$

где  $\nu=1/\tau$ ,  $k$  – номер узла сетки,  $\boldsymbol{\xi}_k = \hat{\mathbf{y}}_k - \mathbf{y}_k$  – приращения неизвестных на временном шаге. Здесь  $\boldsymbol{\xi}_k, \mathbf{b}_k$  – векторы размера  $m$ ;  $\mathbf{A}_k, \mathbf{C}_k, \mathbf{J}_k$  – матрицы  $m \times m$ . Матрицы  $\mathbf{A}_k, \mathbf{C}_k$  и вектор  $\mathbf{b}_k$  соответствуют конвективным и диффузионным членам;  $\mathbf{J}_k$ , как и ранее, матрица Якоби химических источников.

Как и ранее, система уравнений (13) линейна по  $\boldsymbol{\xi}_k$ , за исключением правой части, которая линейна по химическим скоростям  $\mathbf{w}_k$ , что позволяет применить алгоритм квазилинейного исключения в полной аналогии со случаем системы (10). Преобразование уравнений сводится к их почленно-му домножению в каждом узле сетки на переобуславливающую матрицу

$\mathbf{Q}_k$ , после чего уравнения принимают вид

$$(\mathbf{A}'_k + \mathbf{C}'_k + v\mathbf{Q}_k - \mathbf{J}'_k)\boldsymbol{\xi}_k - \mathbf{A}'_k\boldsymbol{\xi}_{k-1} - \mathbf{C}'_k\boldsymbol{\xi}_{k+1} = \mathbf{Q}_k\mathbf{b}_k + \mathbf{S}'_k\mathbf{w}_k, \quad (14)$$

$$\mathbf{A}'_k = \mathbf{Q}_k\mathbf{A}_k; \quad \mathbf{C}'_k = \mathbf{Q}_k\mathbf{C}_k; \quad \mathbf{J}'_k = \mathbf{Q}_k\mathbf{J}_k = \mathbf{Q}_k\mathbf{S}\mathbf{R}_k; \quad \mathbf{S}'_k = \mathbf{Q}_k\mathbf{S}.$$

Матрица  $\mathbf{Q}_k$  строится в каждом узле сетки аналогично описанному ранее, но наличие конвекции и диффузии препятствует вырождению уравнений. Вырождение возможно только если  $|s_{ij}w_{jk}| > |b_{ik}|$ . В обратном случае квазилинейное исключение в  $i$ -м уравнении не требуется. Данное обстоятельство несколько сокращает потребное число арифметических операций.

Вычисление преобразованных химических источниковых членов в правой части (14) следует производить как  $(\mathbf{Q}_k\mathbf{S})\mathbf{w}_k$ , а не  $\mathbf{Q}_k(\mathbf{S}\mathbf{w}_k)$ . Хотя второй вариант требует меньше арифметических операций, но при этом теряется эффект переобуславливания. Аналогично,  $\mathbf{J}'_k$  следует вычислять как  $(\mathbf{Q}_k\mathbf{S})\mathbf{R}_k$ , а не  $\mathbf{Q}_k(\mathbf{S}\mathbf{R}_k)$ . Поэтому алгоритм требует вычисления и хранения в памяти громоздкой матрицы  $\mathbf{S}'_k = \mathbf{Q}_k\mathbf{S}$  в каждом узле сетки. Эти обстоятельства приводят к дополнительным затратам как оперативной памяти, так и арифметических операций.

Конкретный вид  $\mathbf{A}_k, \mathbf{C}_k, \mathbf{b}_k$  зависит как от используемой модели многокомпонентной диффузии, так и от её численной реализации. Эти матрицы могут быть диагональными или плотно заполненными, вычисляться аналитически или численно (как это делается в [1, 2]). Алгоритм квазилинейного исключения остаётся применимым во всех этих случаях, но всегда требует аналитического вычисления матрицы Якоби химических источников.

#### 4. Уравнение энергобаланса

Если в задаче требуется рассчитывать поле температуры, то возникает необходимость решения уравнения энергобаланса. Одномерное уравнение в недивергентной форме имеет вид

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \left( c_p v + \sum_{i=1}^m c_{pi} j_i \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{i=1}^m H_i W_i = 0. \quad (15)$$

Здесь  $c_p$  – теплоёмкость смеси,  $T$  – её температура,  $v$  – среднемассовая скорость смеси,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности смеси,  $c_{pi} = c_{pi}(T)$ ,  $H_i = H_i(T)$  – молярные теплоёмкость и энтальпия  $i$ -го компонента смеси соответственно.

Наличие членов  $W_i$  приводит к потере точности, аналогично уравнению (12), и дискретный аналог (15) требует переобуславливания. Однако присутствие множителей  $H_i$  в сумме нарушает подобие слагаемых – химических источников, имеющееся в (12), что затрудняет процедуру квазилинейного исключения. Более удобен другой подход. При записи уравнения энергобаланса в дивергентной или полудивергентной форме слагаемые вида  $H_i W_i$  отсутствуют:

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} + \rho v \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \sum_{i=1}^m H_i j_i - \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

или

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \left( c_p v + \sum_{i=1}^m c_{pi} j_i \right) \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{i=1}^m H_i \left( \rho \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\partial j_i}{\partial z} \right) = 0, \quad (16)$$

где  $H = H(y, T)$  – энтальпия смеси.

Уравнение (16) не содержит явно химических источников, поэтому его конечно-разностный аналог не требует переобуславливания, независимо как от используемых моделей диффузии и теплопроводности, так и от их численной реализации.

## 5. Численный эксперимент

Для проверки и отработки алгоритма было проведено несколько пробных расчётов скорости горения смеси ацетилен – воздух с использованием кинетической схемы высокой жёсткости из 42 веществ и 256 реакций, среди которых имелись аномально быстрые.

При расчётах для сравнения использовались три программы, отличающиеся способом решения стационарной системы конечно-разностных уравнений. Все программы использовали процедуру итерационного решения на основе одноэтапного метода Розенброка. Первая и третья программы использовали метод Розенброка с вещественными коэффициентами. Во второй использовался метод Розенброка с комплексными коэффициентами и улучшенной устойчивостью. Третья программа включала также описанную выше процедуру квазилинейного исключения. Во всех случаях расчёт вёлся на установление, что позволило использовать упрощённую процедуру автоматического выбора временного шага (основанную на ограничении максимального изменения решения на шаге), а также вычислять, переобуславливать (только в третьей программе) и обращать матрицу Якоби один

раз на 10 итераций. При вычислении матрицы Якоби химические источники учитывались точно, а диффузионные – приближённо, что существенно упростило их вычисление. В используемой модели термо- и бародиффузия не учитывались, а для вычисления диффузионных потоков химических компонентов применялся полуявный алгоритм решения уравнений Стефана-Максвелла [5].

Расчёты проводились на персональном компьютере с одноядерным процессором Intel тактовой частотой 3.1 ГГц. Использовались числа двойной точности (64-битовые) и неравномерная адаптивная сетка, содержащая 100 узлов. На начальном этапе расчёта во всех трёх программах производилось ограничение констант скоростей реакций сверху, что позволило «отключить» аномально быстрые реакции и построить хорошее начальное приближение. При этом переобуславливание в третьей программе не проводилось. На окончательном этапе константы скорости реакций не ограничивались, а в третьей программе выполнялось переобуславливание. И на первом, и на втором этапах счёт начинался с мелким шагом  $10^{-10}$  с.

Как и следовало ожидать, на первом этапе работа всех трёх программ протекала практически одинаково, вычисленные начальные приближения совпали с хорошей точностью. На втором этапе первая и вторая программы после 500 итераций выбирали чрезвычайно мелкий шаг по времени ( $10^{-15} \div 10^{-14}$  с), при котором решение практически не изменялось (и погрешность не убывала) на протяжении 2500 итераций, после чего программы были остановлены. Третья программа без видимых затруднений наращивала шаг до значения около 0.01 с. Решение сошло с заданной относительной точностью ( $10^{-3}$ ) за 170 итераций, что заняло около 20 с.

Отметим, что распространённые программные пакеты для моделирования одномерного горения [1, 2] в случае данной кинетической схемы также оказались неработоспособными: вычисления сопровождались закливанием или авостом.

## 6. Выводы

Описанная процедура квазилинейного исключения позволила построить алгоритм решения уравнений (12), (16), устойчивый к численному вырождению указанного выше типа. В отличие от упоминавшегося метода расчёта химически равновесных течений, преобразованные уравнения (14) полностью натуральны (физически эквивалентны исходным (12)) и не приводят к дополнительным погрешностям в описании процессов как диффузии или конвекции, так и химической кинетики.

С использованием этого алгоритма был построен блок моделирования одномерного горения, использованный в программном комплексе «Химический Верстак» [6], многократно тестирующийся на модельных расчётах различных ламинарных газовых пламён и сопоставлением результатов расчётов с пакетами [1, 2].

Вместе с тем, алгоритму присущи определённые недостатки. Преодоление вырождения достигается довольно высокой ценой. Прежде всего, это дополнительные трудности при программировании вычисления химических источников, их матрицы Якоби и коэффициентов уравнений (14). Кроме того, для решения (14) и (16) необходимо использовать векторную прогонку, обладающую сравнительно большой трудоёмкостью. Экономичный полужавный алгоритм решения уравнений неразрывности компонентов [5] и энергобаланса [7], реализуемый отдельными скалярными прогонами, в данном случае неприменим, т.к. ни (14), ни дискретные аналоги (16) не имеют необходимого диагонального преобладания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantera: One-Dimensional Flames. <http://cantera.org/docs/sphinx/html/flames.html>.
2. Chemistry Simulation for More Efficient Designs. <https://www.ansys.com/media/Ansys/corporate/resourcelibrary/brochure/chemkin-pro-brochure.pdf>
3. Г.В. Белов. Термодинамическое моделирование. - М.: Научный Мир, 2000.  
G.V. Belov. Termodinamicheskoe modelirovanie. - M.: Nauchniy Mir, 2000.
4. А.С. Петрусёв. О проблеме «малых концентраций» при расчёте термодинамического равновесия // Теплофизика высоких температур, 2005, т.43, №4, с.526-532.  
англ. пер.: A.S. Petrushev. The Problem of "Low Concentrations" in the Calculation of Thermodynamic Equilibrium // High Temperature, 2005, v.43, № 4, p.522-529.
5. Ю.В. Лапин, М.Х. Стрелец. Внутренние течения газовых смесей. - М.: Наука, 1989.  
Yu.V. Lapin, M.H. Strelts. Vnutrennie techeniya gazovyh smesey. - M.: Nauka, 1989.
6. <http://www.csoft.ru/catalog/soft/chemical-workbench/chemical-workbench.html>
7. А.С. Петрусёв Численное моделирование ламинарного факела / Материалы 51-й конференции МФТИ, 2008, с.73-76.  
A.S. Petrushev. Chislennoe modelirovanie laminarnogo fakela / Materialy 51 Konferentsii MFТИ, 2008, s.73-76.

Поступила в редакцию 04.06.18

После доработки 22.11.18

Принята к публикации 10.12.18