

基于基元反应的总包机理建模及算法优化

薛诚尤, 聂万胜, 何 博

(装备学院, 北京 101416)

摘 要: 以煤油/氧的化学动力学体系为例, 介绍了基于基元反应的总包机理建模、反应速率计算等国际先进方法, 归纳了针对化学动力学过程由建模到求解的一套完整流程。首先选用正十二烷作为煤油的替代燃料, 通过直接关系图法 (DRG) 结合计算奇异值摄动法 (CSP) 的机理简化方法将正十二烷 203 组分、738 步的详细反应机理简化为了 32 组分、36 步的总包反应机理。为了计算总包反应速率, 采用线性准稳态假设 (LQSSA) 计算准稳态组分浓度, 解耦了准稳态组分间的非线性耦合, 在保证计算精度的同时提高算法稳定性和效率。最终, 通过 VODE 刚性积分求解器求解化学动力学方程组, 并形成了一套可与 CFD 主程序耦合使用的化学动力学计算子程序。

关键词: 化学动力学; 简化机理; 准稳态组分浓度; 线性准稳态假设

中图分类号: V434-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2015) 01-0036-07

Modeling and algorithm optimization of global reaction mechanism based on elementary reaction

XUE Cheng-you, NIE Wan-sheng, HE bo

(Equipment Academy, Beijing 101416, China)

Abstract: Taking chemical kinetic system of kerosene/oxygen as an example, internationally advanced techniques for modeling and computing method of global reaction mechanism based on elementary reaction were introduced, and the whole flow of the process from modeling of global reaction mechanism to solution of the chemical kinetics equations is generalized. Firstly, n-dodecane was chosen to be the substitute fuel of kerosene. Through DRG+CSP mechanism reducing method, the detailed reaction mechanism of 203 components and 738 reactions was simplified to n-dodecane 32 components and 36 reactions. The gained global mechanism considered the underlying elementary reactions, reducing computing cost and chemical stiffness, and maintained high- accuracy at the same time. In order to calculate global reaction velocity, linear quasi-steady-state approximation (LQSSA) method is applied to decouple the nonlinear coupling between QSS components, and improve the stability and computational efficiency of the algorithm while the computational accuracy is

收稿日期: 2014-10-08; 修回日期: 2014-11-10

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51206185)

作者简介: 薛诚尤 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究领域为液体火箭发动机内流场仿真

guaranteed. At last, the chemical kinetic equation set is solved by VODE rigidity integral solver, and a subroutine which can be coupled with CFD main program is formed for chemical kinetics computation.

Keywords: chemical kinetics; reduced mechanism; quasi-steady-state component density; linear quasi-steady-state approximation

0 引言

目前大多数的仿真研究都采用单步总包反应或简单多步总包反应(组分数较少且不考虑底层基元反应)来描述液体火箭发动机中的燃烧过程。这一高度简化虽然能极大的节约计算成本,但也同时带来了化学动力学过程仿真精度较低的问题。此外,简单总包反应忽略了真实化学动力学过程中的起链、链传递、点火延迟等机制,而这些机制可能在某些场合扮演着十分重要的角色^[1]。

随着对仿真精度要求的提升,有必要在 CFD 中引入更加接近客观真实的化学动力学模型。详细化学反应机理可以最大程度的接近真实化学反应过程,然而,采用详细机理在求解化学动力学方程组时直接考虑瞬态组分,为求解带来极强的化学刚性^[2]从而降低了方程组求解的收敛性,并且在积分化学动力学方程组时所需的计算成本太高以至于现阶段难以承担。因此,需要在详细化学反应机理与简单总包机理之间获得某种平衡。

以详细化学反应机理为基础,通过机理简化手段获得总包机理,所获得的总包机理应包含较少的组分数且在化学动力学微分方程组以外考虑底层基元反应,从而可以在提升算法稳定性和节省计算成本的同时能够描述准稳态组分脉动等相关机制。此外,对于考虑基元反应的总包机理的反应速率计算不同于简单总包机理或单纯基元反应机理,需要采用特殊的计算方法^[3-5]。

本文以煤油的化学动力学仿真为例,介绍了总包机理的建模、反应速率的计算等关键技术,归纳了针对 CFD 中的化学动力学过程由建模到求解的一套完整流程,极大的优化了 CFD 中的化学动力学模型及算法。

1 简化机理建模

1.1 替代燃料的选择

真实煤油的组分繁多、化学反应机理庞大复杂,为了兼顾真实性和计算成本的双重要求,就要按照一定的方法、遵循一定的标准选择煤油的替代燃料及与之对应的反应机理。为了在 CFD 仿真中能得到与真实煤油相近似的结果,替代燃料的选取需要遵循如下原则:

- 1) 两者热值接近;
- 2) 两者 C/H 比接近;
- 3) 两者的反应机理特征参数值(火焰传播速度等)接近。近年来,国内外学者提出了很多替代燃料的选择方案,正十二烷($nC_{12}H_{26}$)出现在代替燃料中的频率较高^[6-10]。其与真实煤油的热值与碳氢比对照如下:

表 1 煤油与正十二烷的热值和碳氢比对比
Tab. 1 Comparison of heat value and H/C ratio between kerosene and n-dodecane

	煤油	正十二烷
热值 (MJ/kg)	44.14	45.85
H/C	2.2	2.17

本文选用文献[11]中的 203 组分、738 步反应的正十二烷详细机理,采用化学动力学仿真软件 Chemkin-Pro 计算此机理的火焰传播速度及点火延迟时间,对比考察其与煤油实验数据的相似程度。

在 1 atm 和 473 K 条件下,对不同混合比条件下的正十二烷的火焰传播速度进行数值仿真,结果与煤油实验数据^[12]对比见图 1。

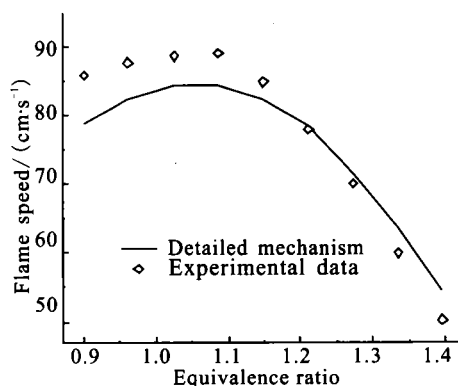


图1 详细机理与实验数据的火焰传播速度对比

Fig. 1 Flame propagation speed comparison between experimental data and detailed mechanism

在 20 atm 下, 混合比为 1.0, 初始温度在 800~1 400 K 范围内, 对零维模型进行点火延迟时间的计算, 结果与煤油实验数据^[12]对比见图 2。

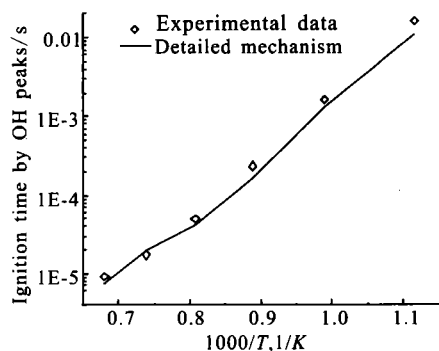


图2 详细机理与实验数据的点火延迟时间对比

Fig. 2 Ignition delay time comparison between experimental data and detailed mechanism

通过上述对比分析可知, 正十二烷在数值模拟中可以作为煤油的替代燃料, 其热值、碳氢比以及详细化学反应机理的特征参数仿真结果均与真实煤油符合良好。

1.2 简化机理的构建

根据 LU 和 LAW 提出的理论^[2-3], 采用直接关系图 (DRG) 法作为初次简化方法并采用计算奇异值摄动 (CSP) 法作为二次简化方法, 可以在有效缩减机理规模、降低机理刚性的同时, 大幅削弱机理内在的准稳态组分的非线性耦合。有关准稳态组分非线性耦合的讨论将在后文中进行。

1.2.1 DRG 方法原理

DRG 方法通过建立各组分间的关联系数来判断组分存在的必要性, 从而去掉不重要的组分及其相关的反应方程。本文采用下式来建立组分之间的关系

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1,I} |v_{A,i} w_i \delta_B^i|}{\sum_{i=1,I} |v_{A,i} w_i|} \quad (1)$$

式中: $v_{A,i}$ 代表第 i 个反应中组分 A 的系数; w_i 是第 i 个反应的净摩尔生成率; I 是总反应数; δ_B^i 代表组分 B 是否参与该反应, 若参与, 则其值为 1, 否则为 0; r_{AB} 代表 A 和 B 两种物质间的关联系数, 其物理含义为组分 B 在生成 A 的所有反应中的贡献率。得到关联系数后, 通过与所给定的阈值相比较来确定是否将此关联保留, 最终将失去关联性的组分排除, 形成由重要组分所构成的骨架机理。

由于 DRG 方法仅仅通过反应路径判断某组分的重要性大小, 并未进行时间尺度的分析, 因此得到的骨架机理中仍会包含很多准稳态组分。

1.2.2 CSP 方法原理

在 DRG 方法获得的骨架机理的基础上, 通过 CSP 方法进行时间尺度分析。CSP 方法将化学动力学系统分为快反应和慢反应, 考察组分对快反应或慢反应的贡献继而选取准稳态组分。准稳态组分总体维持较低水平的浓度, 因而不参与化学动力学方程组的求解计算, 大大降低了刚性积分所需的时间, 有效提高了计算效率及稳定性。CSP 方法的关键在于快慢反应的解耦以及准稳态组分的判定, 具体方法参见文献^[13]。

在使用 DRG 方法时, 阈值 ε 取 0.55, 经试验发现此阈值可以保证骨架机理在精度足够的前提下实现较大程度的简化。通过 DRG+CSP 方法, 将 203 组分、738 步反应的详细机理简化为了 32 组分、36 步反应的总包机理, 最终的简化机理与详细机理以及煤油实验数据的对比结果见图 3。

从图中可见, 通过 DRG+CSP 方法获得的正十二烷简化机理与详细机理间的偏差反而使简化机理更加符合煤油的实验数据, 简化机理可以作为煤油的化学反应机理模型。

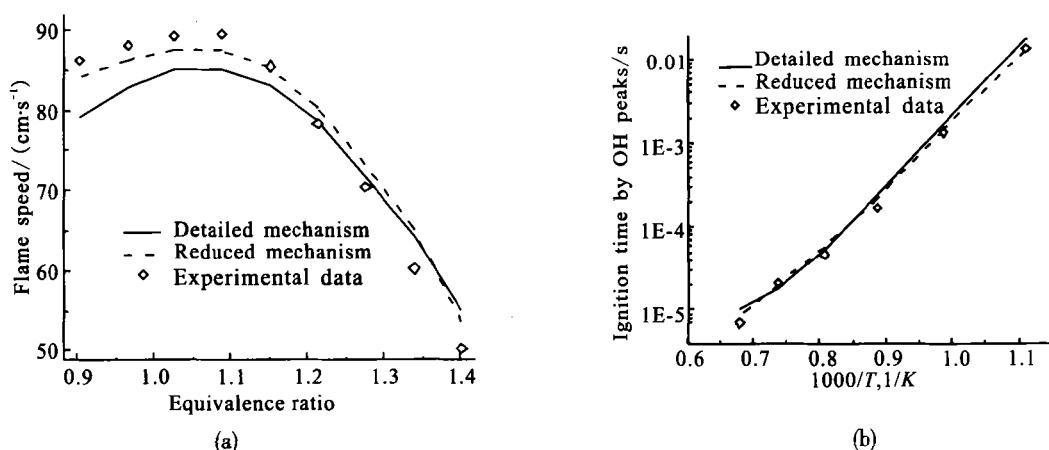


图 3 详细机理、简化机理与实验数据的火焰传播速度及点或延迟时间对比

Fig. 3 Flame propagation speed and ignition delay comparison among detailed mechanism, simplified mechanism and experimental data

2 简化机理反应速率计算

CSP 方法的实质在于判别出骨架机理中的准稳态组分, 在求解化学动力学方程组时, 将准稳态组分从微分方程中剔除, 仅考虑非稳态组分, 准稳态组分在代数方程中求解, 从而降低了求解微分方程组时的刚性并提升了计算效率。因此, CSP 方法形成的总包机理是在骨架机理基础上形成的, 总包机理的反应速率是骨架机理中各基元反应反应速率的叠加。

准稳态组分虽然浓度水平很低, 然而它对于骨架机理中基元反应的进程有着重要影响, 因此为了计算总包反应速率首先需要计算准稳态组分浓度。

在已知当地温度、非稳态组分浓度的前提下, QSS 组分浓度遵循下式

$$\begin{aligned} \omega_{C,i} &= \omega_{D,i} \quad i=1,2,\dots,M \\ \omega_{C,i} &= \sum_{j=1,I} v''_{ij} Q_j \\ \omega_{D,i} &= \sum_{j=1,I} v'_{ij} Q_j \end{aligned} \quad (2)$$

式中: M 为 QSS 组分个数; I 为基元反应数; $\omega_{C,i}$ 为组分 i 的生成率; $\omega_{D,i}$ 为组分 i 的消耗率; v''_{ij} 为 i 在反应 j 中作为产物的化学计量系数; v'_{ij} 为 i 在反应 j 中作为反应物的化学计量系数; Q_j 为反应 j 的速率。

若采用迭代法求解 (2) 式, 计算量较大且时常面临收敛困难的问题。本文采用文献 [5] 的方法, 通过分析骨架机理中 QSS 组分的关系, 解除准 QSS 组分间的非线性耦合, 最终得到 QSS 组分浓度的线性方程组, 并用拓扑学理论对线性方程组中的未知量 (QSS 组分浓度) 之间的关系做了拓扑识别和拓扑分类, 得到强耦合的 QSS 组 SCC (Strongly Connected Component) 及其拓扑阶次。根据拓扑分析结果依次采用高斯主元消除法直接求解各 SCC 当中的 QSS 组分浓度, 有效提高了 QSS 组分浓度方程组的求解效率与稳定性。

2.1 线性准稳态假设

设系统中存在 M 个准稳态组分, 其中, 组分 i 的浓度与其他准稳态组分浓度有如下关系

$$\sum_{k \neq i} C_{ik} x_k + C_{i0} = D_i x_i \quad i=1,2,\dots,M \quad (3)$$

式中 D_i , C_{ik} 和 C_{i0} 的表达式为

$$\begin{aligned} D_i &= \omega_{D,i} / x_i \\ C_{ik} &= \sum_{j=1,I} v''_{ij} v'_{kj} Q_j \text{sign}(v'_{ij}) / x_k \\ C_{i0} &= \sum_{j=1,I} v''_{ij} v'_{ij} Q_j \delta'_j \end{aligned}$$

式中: 若 $v'_{ij} > 0$ 则 $\text{sign}(v'_{ij}) = 1$, 否则, $\text{sign}(v'_{ij}) = 0$; 若反应 j 的反应物中无 QSS 组分, 则 Q_j , 否则 $\delta'_j = 0$ 。

若 D_i , C_{ik} 和 C_{i0} 的表达式中不包含其他准稳态组分浓度, 三者 in 方程组 (3) 中成为与准稳态

组分浓度无关的常量,从而 (3) 成为线性方程组。

线性准稳态假设基于如下物理事实: QSS 组分浓度维持在很低的水平,这就意味着两个 QSS 组分的碰撞几率非常低,而且 QSS 组分在三体反应中的作用和其他速率修正项中的影响基本可以忽略不计。因此,有一个以上 QSS 组分作为反应物的基元反应只能控制次要的反应路径,而且以这些路径作为主要生成路径的组分对主要组分的产生速率不会产生重要的影响。因此,通过 DRG 等机理简化方法得到的骨架机理中,基本消除了这些同侧包含两种以上 QSS 组分的基元反应。

2.2 准稳态组分非线性项的解耦

由 DRG 方法得到的骨架机理已基本消除了准稳态组分间的非线性耦合,但很多情况下并未完全解耦,需对骨架机理进行进一步的检验,排除可能存在的非线性耦合。在此介绍两种方法:

方法一,转移法。将与其他 QSS 组分耦合性较强的 QSS 组分作为非稳态组分移出 QSS 组分浓度的线性方程求解过程,其组分浓度及生成率通过化学动力学常微分方程组求解。

方法二,消除法。直接将存在 QSS 组分非线性耦合的基元反应移除而不改变 QSS 组分数目。比较这两种方法,前者通过增加非稳态组分的方式获得线性方程组,这种方法可以维持骨架机理的精度,但将准稳态组分加入到非稳态组分当中增加了化学动力学方程组的刚性以及计算量;后者维持了 QSS 组分数目,但是直接移除了骨架机理的基元反应,这种方法降低了骨架机理的精度,但是维持了化学动力学方程组的刚性和较低的计算量。

2.3 QSS 组分浓度求解

(3) 式经线性化后可变为如下标准形式:

$$x_i = \sum_{j=1}^M A_{ij} x_j + A_{i0} \quad i=1,2,\dots,M \quad (4)$$

式中: $A_{ij} = \frac{C_{ij}}{D_i}$; $A_{i0} = \frac{C_{i0}}{D_i}$ 。

这一线性方程组可以通过高斯消除法直接求其解析解,但是计算所需时间随 QSS 组分数目的增加成立方指数增加,当 QSS 组分数量较多时,计算成本较高。考虑到这一线性方程组的系数矩

阵是一稀疏矩阵,使用文献 [5] 的拓扑分析方法,通过对方程组中 QSS 组分间的关系进行分析,将原本较大的方程组划分为几个小的方程组进行分别、逐次的求解,极大的提高了稀疏系数矩阵线性方程组的求解效率。

2.4 LQSSA 方法的效率、稳定性以及精度分析

2.4.1 算法效率

针对 DRG 方法得到的骨架机理,分别采用本文提到的两种方法对 QSS 组分的非线性项进行解耦,得到满足线性准稳态假设的 QSS 组分列表及骨架机理。解耦过程的相关参数见表 2。

表 2 两种方法数据比较

Tab. 2 Data comparison between 2 methods		
数据名称	转移法	消除法
QSS 组分非线性耦合反应数	7	7
消除基元反应数	0	7
转移 QSS 数	3	0
VODE 求解常微分方程数	36	33

可以发现, DRG+CSP 方法得到的总包机理已基本满足线性准稳态假设的要求,消除法可能比转移法的计算效率更高。考察 CPU 计算时间,选取某一工况,用不同方法对其进行计算。以骨架机理耗费时间为一个单位,则各方法所耗费的 CPU 时间见表 3。

表 3 四种方法计算效率比较

Tab. 3 Comparison of computational efficiency of 4 methods				
	骨架机理	转移法	消除法	迭代法
CPU 相对	1	0.62	0.55	0.87
消耗时间				

可以发现,消除法耗费的时间成本最低,转移法其次,迭代法所耗时间最长,仅次于直接使用骨架机理的完全基元反应计算。

2.4.2 算法稳定性

使用迭代法求解 QSS 组分浓度,对 FORTRAN 程序随即生成的 10 000 个工况 ($T=1\ 000\sim 4\ 000\text{ K}$, $p=1\sim 40\text{ atm}$, $\Phi=0\sim\infty$) 进行统计,其迭代次数分布见图 4。

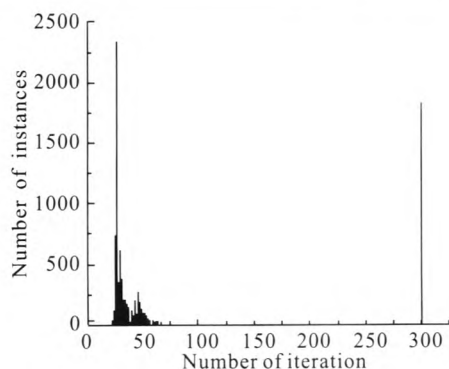
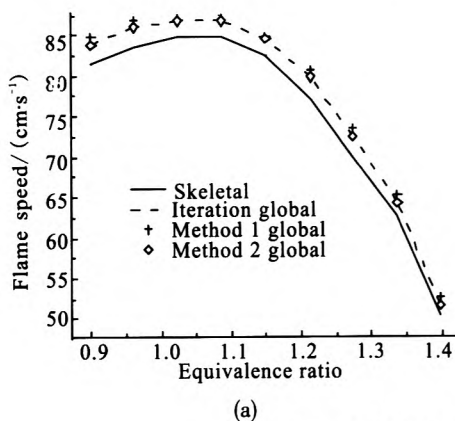


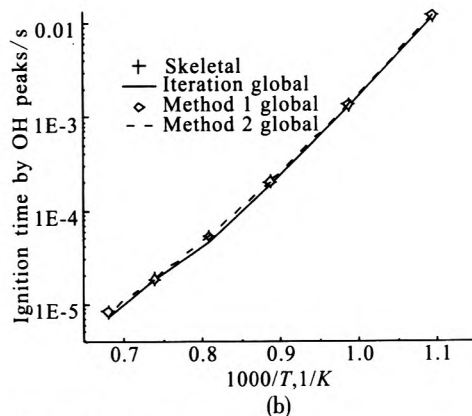
图 4 随机工况下迭代法的迭代次数

Fig. 4 Number of iteration of iterative method under random condition

由图 4 可见, 收敛所需迭代次数在 25~75 之间分布最密集, 有将近 20% 的工况迭代次数超过了 300 次, 认为发散, 即发散率在 20% 左右。



(a)



(b)

图 5 三种方法总包机理与骨架机理参数对比

Fig. 5 Comparison of skeletal mechanism and global mechanisms of 3 methods

3 化学动力学求解子程序

至此, 已阐明了求解基于线性准稳态假设的总包反应速率的基本原理与方法, 在得到反应速率后可以进行化学动力学方程组的计算。为了实现本文化学动力学计算方法与 CFD 的耦合计算, 开发了子程序 LQAGS (Linearized Quasi-steady-state Approximation Global-mechanism Solver), 程序流程图见图 6。

考虑到虚线框中的内容可一次性完成, 为了提高与 CFD 程序耦合后的计算效率, 将子程序优化为两个部分。第一部分完成虚线框中一次性完成的内容, 生成所需求解的线性方程组表达式

反观线性化后用直接法求解 QSS 组分浓度, 由于此线性方程的系数矩阵为方阵, 其秩必不大于未知量个数, 方程必有解。因此线性化后采用显式直接求解的方法, 稳定性远高于对非线性方程组采用的迭代法。

2.4.3 计算精度

为考察计算精度, 在一定工况下计算火焰传播速度及点火延迟, 结果见图 5。

由图中可以看出, 转移法实现的线性准稳态假设的总包机理、消除法实现的线性准稳态假设的总包机理以及未经线性解耦的直接迭代法的总包机理的机理参数均高度一致。其中, 转移法与迭代法所得结果基本完全吻合, 与消除法所得结果有微小差异, 三者与骨架机理总体符合良好。

的代码加入到第二部分当中, 第二部分基于第一部分生成的代码通过线性方程求解器求解 QSS 组分浓度并计算非稳态组分产生速率, 最终通过 Lawrence Livermore 实验室开发的 VODE 刚性积分求解器^[2]求解化学动力学方程组。

4 总结

本文从煤油替代燃料的选择开始, 通过 DRG 和 CSP 方法建立了化学动力学总包机理模型, 有效降低了机理规模和化学刚性, 并且总包机理的机理特征参数与实验数据符合良好。在计算总包反应速率时, 采用 LQSSA 方法化解了 QSS 组分的非线性耦合, 在保证计算精度的前提下有效提

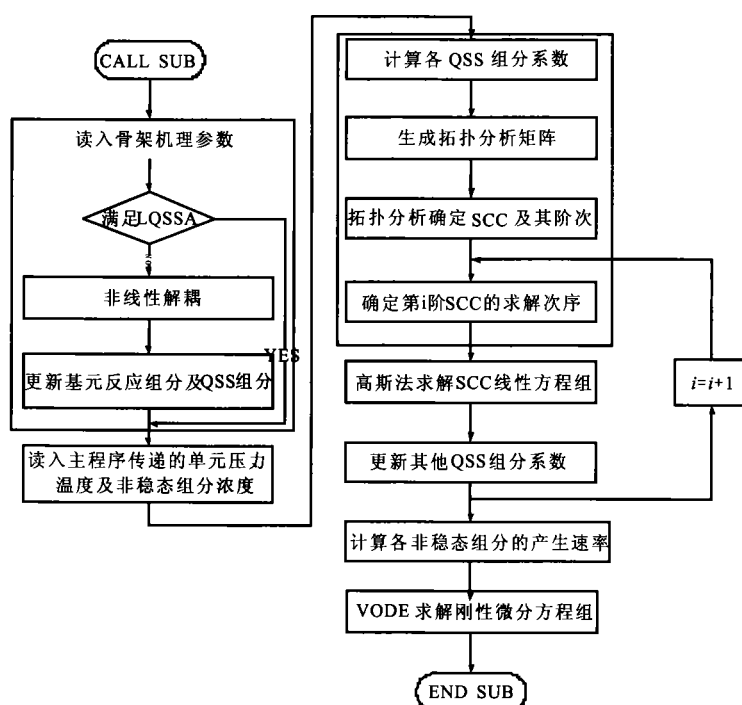


图6 LQAGS程序流程图

Fig. 6 Flow chart of LQAGS program

高了算法的收敛性和计算效率,最后采用刚性积分求解器 VODE 求解化学动力学方程组。

参考文献:

- [1] 黄玉辉. 液体火箭发动机燃烧稳定性理论、数值模拟和实验研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2001.
- [2] BROWN P N, BYRNE G D, HINDMARSH A C. VODE: a variable-coefficient ODE solver[J]. SIAM Journal of Sci. Stat. Comput., 1989, 10: 1038-1051.
- [3] LU T, LAW C K. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms[J]. Combustion and Flame, 2006, 146: 472-483.
- [4] LU T, LAW C K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane [J]. Combustion and Flame, 2006 (144): 24-36.
- [5] LU T, LAW C K. Systematic approach to obtain analytic solutions of quasi steady state species in reduced mechanisms [J]. Journal of Phys. Chem. A, 2006 (110): 13202-13208.
- [6] SCHULZ W D. Oxidation products of a surrogate JP-8 fuel [J]. ACS Petrol Chem Div Prepr, 1991, 37(2): 383-92.
- [7] HENEGHAN S P, SCHULZ W D. Static tests of jet fuel thermal and oxidative stability[J]. Propul Power, 1993, 9 (1): 5-9.
- [8] VIOLI A, YAN S, EDDINGS E G, et al. Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixture [J]. Combust Sci Technol, 2002, 174(11/12): 399-417.
- [9] COOKE J A, BELLUCCI M, SMOOKE M D, et al. Computational and experimental study of JP-8, a Surrogate, and its components in counterflow diffusion flames[J]. Proc Combust Inst, 2005, 30: 439-46.
- [10] AGOSTA A, CERNANSKY N P, MILLER D L, et al. Reference components of jet fuels: kinetic modeling and experimental results[J]. Exp Therm Fluid Sci, 2004, 28 (7): 701-708.
- [11] HUA Xiao-xiao, WANG Jing-bo, WANG Quan-de, Mechanism construction and simulation for the high-temperature combustion of n-dodecane [J]. Acta Phys. Chim. Sin, 2011, 27: 2755-2761.
- [12] EBERIUS H, FRANK P, KICK T, et al. Project computational fluid dynamics for combustion, GRD1-1999-10325 [R]. [S.l.]: GRD, 1999..
- [13] 方亚梅, 王全德, 王繁, 等. 正十二烷高温燃烧详细化学动力学机理的系统简化 [J]. 物理化学学报, 2012, 28 (11): 2536-2542.

(编辑: 陈红霞)