

# 化学反应流动数值模拟 OpenCFD-Comb 2.x 软件手册

李新亮

中国科学院力学研究所, [lixl@imech.ac.cn](mailto:lixl@imech.ac.cn)

(2022-02 修改版)

## 参考文献:

1. 刘君, 周松柏, 徐春光, 超声速流动中燃烧现象的数值模拟方法及应用, 国防科技大学出版社
2. Chemkin 4.1 理论手册 (Chemkin theory manual) .
3. 作者网盘: <http://pan.baidu.com/s/1slfC5YI>

## 版本更新说明：

2022-2-17: 0 维程序更新到 1.4 版：

1) 热力学量 ( $C_p$ ,  $E$ ,  $H$ ,  $g$  等) 可支持多段拟合公式, 拟合段数为  $N_{Tct}$ 。  
原版本只支持 2 段拟合;

2) 热力学量 ( $C_p$ ,  $E$ ,  $H$ ,  $g$  等) 多项式拟合计算中, 当  $T > T_{cr\_max}$  时, 限定  $C_p$  保持不变 ( $C_p = C_p(T_{cr\_max})$ )。避免了温度超过拟合范围出现的异常 (例如  $C_p$  为负等)。

2022-3-1: 0 维程序升级到 1.5 版:

化学反应源项时间推进支持隐格式

2022-3-18: 升级到 OpenCFD-Comb 2.x

OpenCFD-Comb 2.x 版本的流动方程 (质量、动量、能量方程) 代码基于 OpenCFD-SC 2.x, 引入了特征重构、混合格式等概念, 提升了计算稳定性及分辨率。

具体算法可参考《OpenCFD-Sc 2.x 用户手册》

## 第一部分 理论手册

OpenCFD-Comb 程序采用**有量纲计算**，主程序使用**国际单位制** (SI-Unit: Kg-m-s-K-mol 制)。计算**化学反应速率代码**的采用**g-cm-s 制**（为了和化学类文献的习惯兼容，采用**非国际单位制的代码**有特别的标注，非国际单位制代码计算入口、出口处有单位换算）。

### 第一章 控制方程

#### 1.1 主控方程

控制方程为：

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial(F - F_v)}{\partial x} + \frac{\partial(G - G_v)}{\partial y} + \frac{\partial(H - H_v)}{\partial z} = S(U) \quad (1.1)$$

其中,自变量为:

$$U = (\rho, \rho u, \rho v, \rho w, E, \rho_i)^T \quad (1.2)$$

其中,  $\rho_i$  ( $i=1,2,\dots,n-1$ ) 是第  $i$  个组分的密度（共计  $n-1$  个方程）;

定义:

$$c_i = \rho_i / \rho \quad (1.3)$$

为第  $i$  个组分的质量分数;

$$E = E^a - \sum_{i=1}^n \rho_i h_i^0 = \frac{1}{2} \rho (u^2 + v^2 + w^2) + \sum_{i=1}^n \rho_i h_i - p \quad (1.4)$$

是**除去反应焓的流体内能**。 $h_i$  为第  $i$  个组分的热焓，其计算方法见本手册 1.2 节（公式 1.9）。

**对于流体微团，由于对流及扩散效应造成的反应焓变化对热焓没有影响（即，不发生化学反应时，反应焓不会对热焓造成影响），因而以  $E$ （而不是  $E^a$ ）作为自变量更为便捷，且不易带来误差。**

$$F = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ \rho uw \\ (E+p)u \\ \rho_i u \end{pmatrix} \quad G = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho vu \\ \rho v^2 + p \\ \rho vw \\ (E+p)v \\ \rho_i v \end{pmatrix} \quad H = \begin{pmatrix} \rho w \\ \rho wu \\ \rho wv \\ \rho w^2 + p \\ (E+p)w \\ \rho_i w \end{pmatrix}$$

$$F_v = \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \phi_x + q_x \\ \rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \end{pmatrix} \quad G_v = \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{yx} \\ \tau_{yy} \\ \tau_{yz} \\ \phi_y + q_y \\ \rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \end{pmatrix} \quad H_v = \begin{pmatrix} 0 \\ \tau_{zx} \\ \tau_{zy} \\ \tau_{zz} \\ \phi_z + q_z \\ \rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \end{pmatrix}$$

其中：

$$\tau_{xx} = \mu \left( \frac{4}{3} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \frac{\partial w}{\partial z} \right), \quad \tau_{yy} = \mu \left( \frac{4}{3} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \frac{\partial w}{\partial z} \right),$$

$$\tau_{zz} = \mu \left( \frac{4}{3} \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \frac{\partial v}{\partial y} \right)$$

$$\tau_{xy} = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad \tau_{yz} = \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad \tau_{xz} = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)$$

为粘性应力；

$$\phi_x = u\tau_{xx} + v\tau_{xy} + w\tau_{xz}, \quad \phi_y = u\tau_{yx} + v\tau_{yy} + w\tau_{yz}, \quad \phi_z = u\tau_{zx} + v\tau_{zy} + w\tau_{zz}$$

$$\begin{aligned} q_x &= \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \rho \sum_{i=1}^N D_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \\ q_y &= \lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \rho \sum_{i=1}^N D_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \\ q_z &= \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \rho \sum_{i=1}^N D_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.5)$$

(1.5) 式为传热及传质效应造成的能量通量；

各式中：

$\mu$  为混合气体的粘性系数；

$\lambda$  为混合气体的热传导系数；

$D_i$  为第  $i$  种组分相对于混合气体的扩散系数；

以上三种运输系数的计算方法见本理论手册 2.2 节。

不考虑外力及外加热源时，源项为：

$$S(U) = (0, 0, 0, 0, Q_s, \dot{\omega}_i)^T$$

其中

$$Q_s = - \sum_{i=1}^N \dot{\omega}_i h_i^0 \quad (1.6)$$

$h_i^0$  是第  $i$  个组分的生成焓。 $\dot{\omega}_i$  是第  $i$  个组分的化学反应生成率。源项的计算见本手册 1.3 节。

## 1.2 热力学量的计算

热力学量计算中涉及到复杂的量纲换算，最好采用有量纲量计算。由于化学反应量纲复杂，OpenCFD-Comb 物理量均采用有量纲计算，如无特殊声明，物理量采用国际单位制。

### 1) 本构方程

根据道尔顿分压定律，流体微团的压力等于各组分分压之和，即：

$$p = \sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N \rho_i R_i T = \sum_{i=1}^N \rho_i \frac{R_0}{M_i} T \quad (1.7)$$

其中，

$R_0 = 8.314 J / (mol \cdot K)$  为通用气体常数； $M_i$  为第  $i$  个组分的摩尔质量（单位  $kg/mol$ ）。

### 2) 热焓方程

#### ● 定压比热 $C_p$

目前常用如下的拟合公式计算定压比热：

$$C_{p_i} / R_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \quad (1.8)$$

其中  $C_{p_i}$  为第  $i$  个组分的定压比热， $R_i = R_0 / M_i$  为第  $i$  个组分的气体常数。

$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i$  为对应的拟合系数，大多情况下实际情况下，这些系数通常分段给出，例如  $T = 300K \sim 1000K$  时是一组系数， $T = 1000K \sim 5000K$  时采用另一组系数。表 1 给出了 300K-5000K 范围内常见组分的拟合系数（见刘君，周松柏，徐春光，超声速流动中燃烧现象的数值模拟方法及应用，国防科技大学出版社）。Gupta (NASA-TM-101528, 1989) 给出了高温空气

组分直到 30000K 时的拟合系数。

$$\frac{C_p}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4$$

表 D.1 计算定压比热和化学反应平衡常数用到的数据

组分			$C_p/R = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 + E.T^4$						
			A	B/10 <sup>-4</sup>	C/10 <sup>-8</sup>	D/10 <sup>-11</sup>	E/10 <sup>-15</sup>	F/10 <sup>5</sup>	G
1	H	300.00 ~ 1000.00K	2.50000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25472	-0.46012
		1000.00 ~ 5000.00K	2.50000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25472	-0.46012
2	O	300.00 ~ 1000.00K	2.94643	-16.3817	242.10320	-160.284	389.06961	0.29148	2.96399
		1000.00 ~ 5000.00K	2.54206	-0.27551	-0.31028	0.45511	-0.43681	0.29231	4.92031
3	H <sub>2</sub> O	300.00 ~ 1000.00K	3.38684	34.74982	-635.4696	696.8581	-2506.588	-0.30208	2.59023
		1000.00 ~ 5000.00K	2.67215	30.56293	-87.30260	12.00996	-6.39162	-0.29899	6.86282
4	OH	300.00 ~ 1000.00K	3.63727	1.85091	-167.6165	238.72031	-843.1442	0.03607	1.35886
		1000.00 ~ 5000.00K	2.88273	10.13974	-22.76877	2.17468	-0.51263	0.03887	5.59571
5	O <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	3.21294	11.27486	-57.56150	131.38770	-876.8554	-0.01005	6.03474
		1000.00 ~ 5000.00K	3.69758	6.13520	-12.58842	1.77528	-1.13644	-0.01234	3.18917
6	H <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	3.29812	8.24944	-81.43015	-9.47543	413.48718	-0.01013	-3.29409
		1000.00 ~ 5000.00K	2.99142	7.00064	-5.63383	-0.92316	1.58275	-0.00835	-1.35511
7	CO	300.00 ~ 1000.00K	3.26245	15.11941	-388.1755	558.19440	-2474.951	-0.14311	4.84890
		1000.00 ~ 5000.00K	3.02508	14.42689	-56.30828	10.18581	-6.91095	-0.14268	6.10822
8	CO <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	2.27572	99.22073	-1040.911	686.66870	-2117.280	-0.48373	10.18849
		1000.00 ~ 5000.00K	4.45362	31.40169	-127.8411	23.93997	-16.69033	-0.48967	-0.95540

表 1.1 热力学参数表（参考文献[1] 附录 D）

### ● 焓

积分（1.8）得到组分 i 的**热焓**：

$$h_i / R_i = A_i T + 1/2 B_i T^2 + 1/3 C_i T^3 + 1/4 D_i T^4 + 1/5 E_i T^5 \quad (1.9)$$

此外，组分 i 的焓还包含有**生成焓**：

$$h_i^0 / R_i = F_i \quad (1.10)$$

$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i$  和  $F_i$  的值可以在化学数据库中查到。常见的系数见表 1，在  $T < 1000K$  及  $T > 1000K$  时采用了不同的系数。

注意到低温段及高温段生成焓  $F_i$  有所区别，这并不意味着生成焓与温度有关，而是因为公式(1.9)在跨越  $T=1000K$  时产生了间断，生成焓跨越  $T=1000K$  时的差距刚好弥补了该间断（热焓+总焓 跨越  $T=1000K$  时没有间断）。OpenCFD-Comb 将这个焓差（跨越  $T_{cr}$  时  $F_i$  的差距）计入热焓的计算中，这样热焓在跨越  $T_{cr}$  时就不会有间断了，这样使得温度的计算更容易收敛。

于是，流体微团的内能为：

$$\begin{aligned}
E_u &= E - \frac{1}{2}\rho V^2 = \sum_{i=1}^N \rho_i h_i - p = \sum_{i=1}^N (\rho_i h_i - \rho_i R_i T) \\
&= \sum_{i=1}^N \rho_i R_i ((A_i - 1)T + 1/2 B_i T^2 + 1/3 C_i T^3 + 1/4 D_i T^4 + 1/5 E_i T^5) \quad (1.11) \\
&= \bar{A}T + \bar{B}T^2 + \bar{C}T^3 + \bar{D}T^4 + \bar{E}T^5
\end{aligned}$$

其中，

$$\begin{aligned}
\bar{A} &= \sum_{i=1}^N \rho_i R_i (A_i - 1), \quad \bar{B} = \sum_{i=1}^N \rho_i R_i B_i / 2, \quad \bar{C} = \sum_{i=1}^N \rho_i R_i C_i / 3, \quad \bar{D} = \sum_{i=1}^N \rho_i R_i D_i / 4, \\
\bar{E} &= \sum_{i=1}^N \rho_i R_i E_i / 5 \quad (1.12)
\end{aligned}$$

实际计算中根据 (1.11) 式计算流场温度。具体方法为：

a. 根据能量方程计算出总能  $E$ ，并由此计算出内能  $E_u = E - \frac{1}{2}\rho V^2$

b. 根据 (1.12) 式，计算出  $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}, \bar{D}, \bar{E}$

c. 求解方程 (1.11)，得到温度  $T$ 。OpenCFD-Comb 采用 Newton 法进行迭代： $T^{n+1} = T^n - E(T^n) / E'(T^n)$ 。迭代具有很强的收敛性，通常迭

代 2-3 次，温度可以收敛到  $10^{-4}$  K。

### ➤ OpenCFD-Comb 软件中的热焓（内能）-温度计算方法

OpenCFD-Comb 软件采用时间分裂法计算流动项即化学反应项，在流动项计算过程中，由于跨越  $T=1000\text{K}$  时，热焓会产生间断。因而 OpenCFD-Comb 计算热焓（或内能）时，在高温区 ( $T>1000$ ) 使用生成焓差  $F_1 - F_2$  作为补偿：

$$E/R = AT + BT^2/2 + CT^3/3 + DT^4/4 + ET^5/5 - T + E^c$$

$$E^c = \begin{cases} 0 & T < 1000\text{K} \\ F_1 - F_2 & T \geq 1000\text{K} \end{cases}$$

这样，组分的热焓随温度的变化在  $T=1000\text{K}$  周围就是连续的了。

由于考虑了生成焓差的修正，即将生成焓在跨越  $T=1000\text{K}$  时的变化计入了热焓的计算。计算生成焓时，就不考虑跨越  $T=1000\text{K}$  的变化了。OpenCFD-Comb 生成焓计算使用低温区的值。

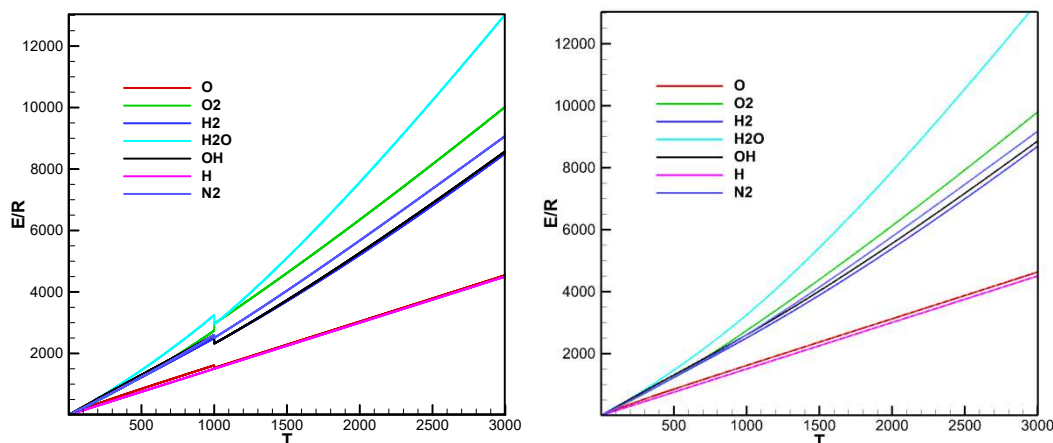


图 1.1 内能（不含生成焓）-温度曲线（左：不含跨  $T=1000K$  修正，右图：含修正）

## ● 熵及 Gibbs 自由能

由熵的定义  $s = \int Cp \frac{dT}{T}$  得：

$$s_i / R_i = A_i \ln T + B_i T + \frac{1}{2} C_i T^2 + \frac{1}{3} D_i T^3 + \frac{1}{4} E_i T^4 + G_i$$

其中  $G_i$  见表 1.

由 Gibbs 自由能定义  $g=h-TS$  得：

$$g_i / R_i = A_i T(1 - \ln T) - \frac{1}{2} B_i T - \frac{1}{6} C_i T^2 - \frac{1}{12} D_i T^3 - \frac{1}{20} E_i T^4 + F_i - T G_i$$

## ➤ 多段拟合公式

从 (0 维程序) 1.4 版本起，支持多段拟合，温度段数为  $N\_Tct$  (从控制文件 `specie.in` 文件读入)。  $Cp$  的拟合公式为：

$$Cp_i / R_i = \begin{cases} A_1 + B_1 T + C_1 T^2 + D_1 T^3 + E_1 T^4 & T \leq Tct_1 \\ A_2 + B_2 T + C_2 T^2 + D_2 T^3 + E_2 T^4 & Tct_1 < T \leq Tct_2 \\ \dots\dots\dots & \\ A_N + B_N T + C_N T^2 + D_N T^3 + E_N T^4 & Tct_{N-1} < T \leq Tct^{\max} \\ Cp_i^{\max} & T > Tct^{\max} \end{cases}$$

## ➤ 超过拟合范围的限制措施

$Cp$  的拟合公式是有一定适用范围的，例如表 1 给出的参数适用范围最高为 5000K，当温度超过该范围时，将出现异常。下图给出了表 1 的拟合参数所给出了  $O_2$  及  $N_2$  的  $Cp$  随温度变化情况，可以看出当温度超过 6000K 时， $Cp$  快速降低，这显然是非物理的。而当温度更高时，该公式给出的  $Cp$  甚至为负值，从而造成计算发散。在湍流等复杂计算中，个别区域可能会出现非常高的极值温度，如果不加限制，拟合公式给出的  $Cp$  ( $E, h$ , 等) 会出



现异常，从而造成计算不稳定。因而本程序对其进行限制：当温度超过  $T_{ct}^{\max}$ （拟合公式的上限，例如 5000K）时，固定  $C_p = C_p(T_{ct}^{\max})$ 。同时，内能、焓、熵、Gibbs 函数也相应调整。

当  $T > T_{ct}^{\max}$  时：

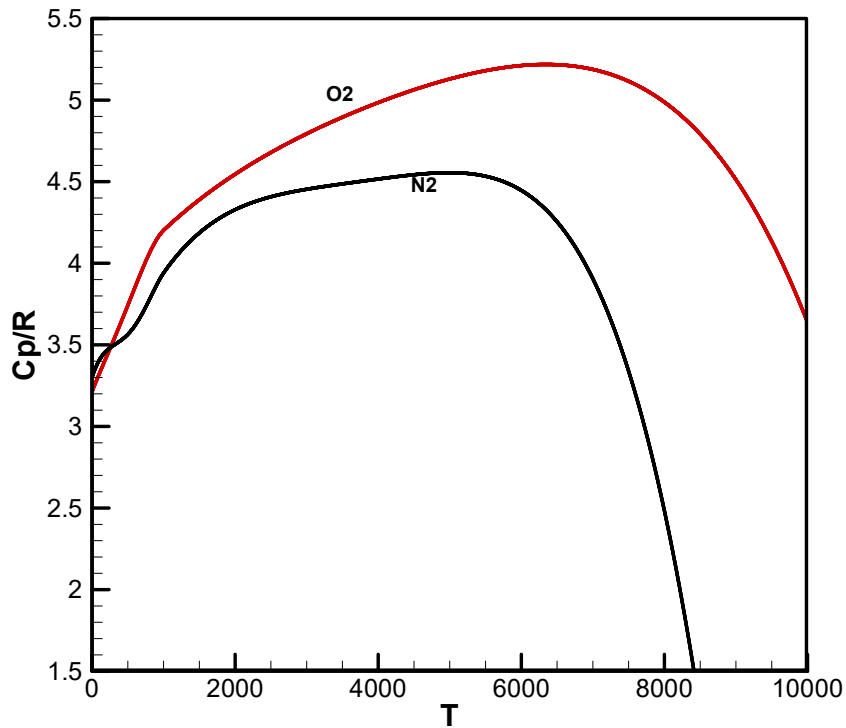
$$C_p = C_p(T_{ct}^{\max})$$

$$h = h(T_{ct}^{\max}) + C_p(T_{ct}^{\max})(T - T_{ct}^{\max})$$

$$s = s(T_{ct}^{\max}) + C_p(T_{ct}^{\max}) \ln(T / T_{ct}^{\max})$$

$$g = h - TS$$

$$= h(T_{ct}^{\max}) + C_p(T_{ct}^{\max})(T - T_{ct}^{\max}) - T(s(T_{ct}^{\max}) + C_p(T_{ct}^{\max}) \ln(T / T_{ct}^{\max}))$$



O2 及 N2  $C_p$  随温度变化情况（拟合参数按表 1）。温度超过 6000K 时存在较大误差

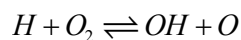
### 1.3 化学反应源项计算

N 组分，M 反应的化学反应方程可以统一写成：

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ij} B_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu'_{ij} B_i \quad (j=1,2,\dots,M) \quad (1.13)$$

其中  $\nu_{ij}$  以及  $\nu'_{ij}$  分别为反应物及生成物的化学反应系数。

例如，假设的 3 个反应是



其中  $H, O_2, OH, O$  分别为第 2,3,4,5 种组分，则有：

$$\nu_{2,3} = 1, \nu_{3,3} = 1, \nu'_{4,3} = 1, \nu'_{5,3} = 1$$

如为**三体反应**，如，



则需要给出碰撞体  $M$  的**第三体影响系数**。

根据质量作用定律，第  $j$  个反应（正反应）的化学反应速率为：

$$\eta_j = k_j^f \prod_{i=1}^N X_i^{\nu_{ij}}, \quad (1.14)$$

第  $j$  个反应逆反应的化学反应速率为：

$$\eta'_j = k_j^b \prod_{i=1}^N X_i^{\nu'_{ij}} \quad (1.15)$$

其中  $X_i = \rho_i / M_i$  为第  $i$  个组分的摩尔浓度。

如是三体反应，反应速率还需乘以第三体影响系数  $C_j^M$ 。

显然，由于第  $j$  个化学反应带来的第  $i$  组分的质量反应速率为：

$$\left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)_j = M_i \left( \frac{dX_i}{dt} \right)_j = M_i (\nu'_{ij} - \nu_{ij}) (\eta_j - \eta'_j) \quad (1.16)$$

于是，组分  $i$  的质量反应速率为：

$$\left( \frac{d\rho_i}{dt} \right) = \sum_j \left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)_j$$

#### 1.4 化学反应速率系数的计算

(1.14) 及 (1.15) 式中的  $k_j^f$  及  $k_j^b$  为第  $j$  个反应的正/逆反应速率系数。可利用 Arrheniu 公式：

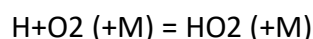
$$k_j = A_j T^{B_j} \exp\left(-\frac{E_j}{R_0 T}\right) \quad (1.17)$$

其中系数：  $A_j$ ,  $B_j$  和  $E_j$  可化学反应数据库给定。需要特别注意这些

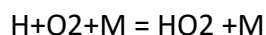
系数的量纲及单位。对于二体反应及三体反应，其量纲不同。如对于二体反应， $A_j$  单位为  $m^3/(s \cdot mol)$ ；而对于三体反应， $A_j$  单位为  $m^6/(s \cdot mol^2)$ 。此外，很多文献中给出的这些系数的单位是 cal, s, cm, mol 的组合。因而需要特别注意。

### 1.5 高压衰退反应 (Fall-off reactions)

有些反应机理与压强有关，如：

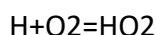


在低压情况下，反应表现为三体反应即：



反应速率与第三体 M 浓度有关。

在高压情况下，反应速度与第三体浓度无关，即：



对于这类反应，反应速率可以表示为：

$$\eta = k[H][O_2] \quad (1.18)$$

其中速率系数为：

$$k = k_{\infty} \frac{Pr}{1 + Pr} F \quad (1.19)$$

$$Pr = \frac{k_0[M]}{k_{\infty}}$$

$k_0$  和  $k_{\infty}$  分别为低压及高压极限情况下的反应速率系数，可根据 Arrheniu 公式 (1.17) 计算 (其参数示例如表 1.2)。

F 为修正系数。如采用 Lindemann 形式，则 F=1；如采用 Troe 形式，则有：

$$\log F = \left[ 1 + \left[ \frac{\log Pr + c}{n - d(\log Pr + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log Fc$$

其中

$$c = -0.4 - 0.67 \log Fc$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log Fc$$

$$d = 0.14$$

Fc 为 Troe 系数 (通常反应机理会给定该参数)。OpenCFD-Comb 程序采用 Troe 形式。

注：上式中的 log 是以 10 为底的对数 ( $\log_{10}$ )

表 1.2 H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 反应机理 (部分)

Formation and consumption of HO <sub>2</sub>				
9. H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M <sup>c</sup>	$k_0$	$6.37 \times 10^{20}$	-1.72	0.52
H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M <sup>d</sup>	$k_0$	$9.04 \times 10^{19}$	-1.50	0.49
	$k_\infty$	$1.48 \times 10^{12}$	0.60	0.00
10. HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>		$1.66 \times 10^{13}$	0.00	0.82
11. HO <sub>2</sub> + H = OH + OH		$7.08 \times 10^{13}$	0.00	0.30
12. HO <sub>2</sub> + O = OH + O <sub>2</sub>		$3.25 \times 10^{13}$	0.00	0.00
13. HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>		$2.89 \times 10^{13}$	0.00	-0.50

## 1.6 逆反应速率系数计算

对于逆反应的反应速率，可以有两种方法计算：

- 同时给定正反应及拟反应的反应系数  $A_j$ ,  $B_j$  和  $E_j$ 。即，正、逆反应分别独立计算；
- 利用化学平衡常数计算。

化学平衡常数利用 Gibbs 自由能计算。组分 i 的 Gibbs 自由能  $g_i$  为：

$$g_i / R_i = A_i(1 - \ln T)T - \frac{B_i}{2}T^2 - \frac{C_i}{6}T^3 - \frac{D_i}{12}T^4 - \frac{E_i}{20}T^5 + F_i - G_iT \quad (1.20)$$

$$K_{jp} = \exp(-\Delta G_i / R_0T), \quad \Delta G_i = \sum_{i=1}^N g_i M_i (v'_{ij} - v_{ij}) \quad (1.21)$$

$$K_{jx} = p^{-\sigma} \left( \sum_{i=1}^N X_i \right)^\sigma K_{jp}(T), \quad (1.22)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^N (v'_{ij} - v_{ij})$$

$$\frac{k_{ji}}{k_{bj}} = K_{jx} \quad (1.23)$$

其中(1.20)中压强的单位为大气压。

利用公式  $p_i = \rho_i RT = X_i R_0 T$ ，可得到  $K_{jx}$  的另一种形式的表达式：

$$K_{jx}(T) = (R_s T)^{-\sigma} K_{jp}(T) \quad (1.24)$$

其中  $R_u = R_s / P_{atm} = 8.205 \times 10^{-5} J / (mol \cdot K)$

[例] 考虑如下反应：

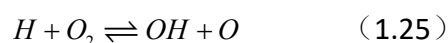


图 1.3 为化学平衡常数  $K_{jx}$  随温度的变化情况。可以看出 T=1000K 时，该

常数约为  $4 \times 10^{-3}$ ，说明该温度下正反应速度远小于逆反应。而 5000K 时，该常数为 2.2 说明这时以正反应为主。

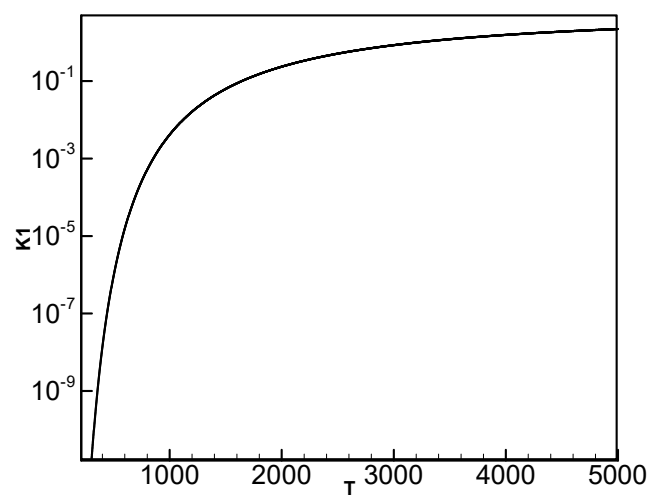


图 1.3 反应 (1.23) 的化学平衡常数随温度的变化

计算出化学反应平衡常数  $K_{p,r}$  后，即可根据 (1.23) 式由正反应速率计算出逆反应速率。

## 第二章 空间离散

一般曲线坐标系  $(\xi, \eta, \zeta)$  下的控制方程为:

$$\frac{\partial(J^{-1}U)}{\partial t} + \frac{\partial(\hat{F} - \hat{F}_v)}{\partial \xi} + \frac{\partial(\hat{G} - \hat{G}_v)}{\partial \eta} + \frac{\partial(\hat{H} - \hat{H}_v)}{\partial \zeta} = J^{-1}S(U) \quad (2.1)$$

其中:

$$\hat{F} = J^{-1}(\xi_x F + \xi_y G + \xi_z H), \quad \hat{F}_v = J^{-1}(\xi_x F_v + \xi_y G_v + \xi_z H_v)$$

$$\hat{G} = J^{-1}(\eta_x F + \eta_y G + \eta_z H), \quad \hat{G}_v = J^{-1}(\eta_x F_v + \eta_y G_v + \eta_z H_v)$$

$$\hat{H} = J^{-1}(\zeta_x F + \zeta_y G + \zeta_z H), \quad \hat{H}_v = J^{-1}(\zeta_x F_v + \zeta_y G_v + \zeta_z H_v)$$

$\hat{F}, \hat{G}, \hat{H}$  为对流项,  $\hat{F}_v, \hat{G}_v, \hat{H}_v$  为粘性项。 $S(U)$  为源项, 源项的计算见本手册第一章。

### § 2.1 对流项的计算

OpenCFD-Comb 2.x 版本中可对质量、动量和能量方程 (1.1 的前 5 个方程) 使用特征重构, 从而提升了计算的稳定性并减小了非物理振荡。对于标量方程 ( $\rho_i$ ), 不使用特征重构。

#### 1. 流动方程 (质量、动量、能量) 方程的计算

对流项采用流通矢量分裂及迎风差分格式进行离散。其中流体矢量分裂采用 Steger-Warming 分裂及 Local Lax-Friedrichs 分裂(LLF)。分裂后, 采用迎风差分格式计算其数值通量。例如, 对于  $\xi$ -方向的导数:

$$\frac{\partial \hat{F}_1}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} (\hat{F}_1^+ + \hat{F}_1^-)$$

其中

$$\hat{F}_1 = J^{-1}(\xi_x F + \xi_y G + \xi_z H) = J^{-1} \begin{pmatrix} \rho \hat{u} \\ \rho u \hat{u} + \xi_x p \\ \rho v \hat{u} + \xi_y p \\ \rho w \hat{u} + \xi_z p \\ (E + p) \hat{u} \\ \rho_t \hat{u} \end{pmatrix}$$

空间导数采用守恒型差分格式进行离散：

$$\frac{\partial \hat{F}_1^+}{\partial \xi} = \frac{1}{\Delta \xi} (\hat{F}_{1,j+1/2}^+ - \hat{F}_{1,j-1/2}^+)$$

$$\frac{\partial \hat{F}_1^-}{\partial \xi} = \frac{1}{\Delta \xi} (\hat{F}_{1,j+1/2}^- - \hat{F}_{1,j-1/2}^-)$$

## ● 流通矢量分裂

### (1) Steger-Warming 分裂

详见 傅德薰等《计算空气动力学》p162. (注意，文献中存在笔误，其中的 P 应当为 0)

### (2) Local Lax-Friedrichs 分裂 (LLF 分裂，又称 Rusanov 分裂)

对于通量：

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= a_1 \mathbf{F}_1 + a_2 \mathbf{F}_2 + a_3 \mathbf{F}_3 \\ &= (n_1 \mathbf{F}_1 + n_2 \mathbf{F}_2 + n_3 \mathbf{F}_3) \sigma \end{aligned}$$

有：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\pm &= \frac{1}{2} (\mathbf{F} \pm \lambda_0 \mathbf{U}) \\ \lambda_0 &= \max(|\lambda_k|) = \sigma(|u_n| + c) \end{aligned}$$

在数值通量的计算中，既可使用**特征重构**，也可使用**非特征重构**。

## ● 非特征重构

直接使用每个网格点的通量来构造  $j+1/2$  处的通量（称为数值通量）：

$$\hat{F}_{1,j+1/2}^+ = F^{scheme}(\hat{F}_{1,j+Ka}^+, \hat{F}_{1,j+Ka+1}^+, \dots, \hat{F}_{1,j+Kb}^+) \quad (2.1)$$

其具体计算方法由**差分格式**确定。本程序支持 5 阶 WENO 格式, 7 阶 WENO 格式以及作者开发的 OMP6 格式（见文献 4）以及低耗散 7 阶迎风格式。

上式中  $(j+Ka, j+Ka+1, \dots, j+Kb)$  称为格式的**基架点 (Stencil)**。例

如,使用5阶WENO格式计算  $j+1/2$  处的正通量时,使用了  $j-2, j-1, j, j+1, j+2$  总共5个基架点,对于该格式  $Ka=-2, Kb=2$ .

## ● 特征重构

在计算数值通量时,首先将流通量转换到**特征空间**,再对**特征流通量**进行**重构**。

$$\hat{\mathbf{F}}_{1,j+1/2}^+ = \mathbf{S}_{j+1/2}^{-1} F^{scheme}(\mathbf{S}_{j+1/2} \hat{\mathbf{F}}_{1,j+Ka}^+, \mathbf{S}_{j+1/2} \hat{\mathbf{F}}_{1,j+Ka+1}^+, \dots, \mathbf{S}_{j+1/2} \hat{\mathbf{F}}_{1,j+Kb}^+) \quad (2.2)$$

其中

$\mathbf{S}_{j+1/2}$  为  $j+1/2$  点处的特征矩阵:

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{\mathbf{F}}(\mathbf{U})}{\partial \mathbf{U}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{\Lambda} \mathbf{S}$$

具体使用方法见参考文献 3 (刘儒勋等, 计算流体力学若干新方法) 8.4 节, 以及李新亮《计算流体力学》课件第 1, 4 讲。

### ➤ 特征矩阵的构造

(Ref: Katate Masatsuka, I do like CFD, Vol.1: Governing Equations and exact solutions)

对于通量:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= a_1 \mathbf{F}_1 + a_2 \mathbf{F}_2 + a_3 \mathbf{F}_3 \\ &= (n_1 \mathbf{F}_1 + n_2 \mathbf{F}_2 + n_3 \mathbf{F}_3) \sigma \end{aligned}$$

其中  $\sigma = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}$

则其 Jacobian 矩阵为:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R} \mathbf{\Lambda} \mathbf{L} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{\Lambda} \mathbf{S}$$

其中  $\mathbf{\Lambda} = \sigma \text{diag}(u_n, u_n, u_n, u_n - c, u_n + c)$  为其特征值矩阵, 其中

$u_n = un_1 + vn_2 + wn_3$  为法向速度分量,  $c = \sqrt{\gamma p / \rho}$  为声速。

其右特征矩阵为:

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ u & l_1 & m_1 & u - cn_1 & u + cn_1 \\ v & l_2 & m_2 & v - cn_2 & v + cn_2 \\ w & l_3 & m_3 & w - cn_3 & w + cn_3 \\ V & u_l & u_m & H - cu_n & H + cu_n \end{bmatrix}$$

其左特征矩阵为:



$$\mathbf{L} = \mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 - \kappa V & \kappa u & \kappa v & \kappa w & -\kappa \\ -u_l & l_1 & l_2 & l_3 & 0 \\ -u_m & m_1 & m_2 & m_3 & 0 \\ \kappa_1 V + \chi u_n & -\chi n_1 - \kappa_1 u & -\chi n_2 - \kappa_1 v & -\chi n_3 - \kappa_1 w & \kappa_1 \\ \kappa_1 V - \chi u_n & \chi n_1 - \kappa_1 u & \chi n_2 - \kappa_1 v & \chi n_3 - \kappa_1 w & \kappa_1 \end{bmatrix}$$

其中：

$$V = (u^2 + v^2 + w^2) / 2$$

$$H = (E + p) / \rho = V + \frac{c^2}{\gamma - 1}$$

$$\kappa = \frac{\gamma - 1}{c^2}, \kappa_1 = \frac{\kappa}{2}, \chi = \frac{1}{2c}$$

$$u_n = un_1 + vn_2 + wn_3, \quad u_l = ul_1 + vl_2 + wl_3, \quad u_m = um_1 + vm_2 + wm_3$$

其中  $(l_1, l_2, l_3)$ ,  $(m_1, m_2, m_3)$ ,  $(n_1, n_2, n_3)$  是两两正交的三个单位向量。其选取方法很多，本程序采用如下方法设定：

$$(l_1, l_2, l_3) = \begin{cases} (-n_2, n_1, 0) / \sqrt{n_1^2 + n_2^2} & \text{if } |n_3| \leq |n_2| \\ (-n_3, 0, n_1) / \sqrt{n_1^2 + n_3^2} & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\mathbf{m} = \mathbf{n} \times \mathbf{l} = (n_2 l_3 - n_3 l_2, n_3 l_1 - n_1 l_3, n_1 l_2 - n_2 l_1)$$

#### ● 声速及比热的计算

对于化学反应流动，（等效）比热按下式计算（参考文献：刘君，周松柏，徐春光，超声速流动中燃烧现象的数值模拟方法及应用，国防科技大学出版社）：

$$\gamma = 1 + \frac{p}{E}$$

声速按下式计算

$$c = \sqrt{\gamma p / \rho}$$

对于对流项，本软件采用流通矢量分裂法（FVS）计算。该方法首先流通矢量分裂，将对流项分解为正、负通量，再采用差分方法离散。例如，

对于  $\hat{F}$ ，分解为：

$$\hat{F} = \hat{F}^+ + \hat{F}^-$$

流体矢量分裂可以使用 Lax-Friedrichs 分裂、Steger-Warming 分裂以及 VanLeer 分裂等。OpenCFD-Comb (版本截止到 ver0.37d)支持 Lax-Friedrichs 分裂及 Steger-Warming 分裂。

#### ➤ Lax-Friedrichs 通量分裂 (LF)

$$\hat{F}^{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{F} \pm \lambda^* U)$$

$$\text{其中, } \lambda^* = J^{-1}(|\hat{u}| + sc), \quad s = \sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}, \quad \hat{u} = u\xi_x + v\xi_y + w\xi_z,$$

c 为声速。其计算方法为  $c = \sqrt{\gamma p / \rho}$ ,  $\gamma = 1 + \frac{p}{E}$  为等效比热比 (见参

考文献[1])

#### 差分格式

对流项离散使用迎风差分格式。目前 OpenCFD-Comb 支持的差分格式有: 2 阶 NND 格式, 5 阶 WENO 格式, 7 阶 WENO 格式, 6 阶优化群速度控制格式 OMP6, 7 阶低耗散线性格式 LD7 等。

## § 2.2 粘性项的计算

### 2.2 输运系数的计算

输运系数包括粘性系数  $\mu$ , 热传导系数  $\lambda$  以及扩散系数  $D$ 。对于这些系数, 可以通过分子动力学方法计算出, 但较为复杂。Chemkin 建议采用如下的拟合公式计算 (Chemkin 4.1 理论手册, 5.3 节):

$$\ln \mu_k = \sum_{n=1}^N a_{n,k} (\ln T)^{n-1}$$

$$\ln \lambda_k = \sum_{n=1}^4 b_{n,k} (\ln T)^{n-1}$$

$$\ln D_{kj} = \sum_{n=1}^4 d_{n,kj} (\ln T)^{n-1} \quad (2.2)$$

混合物粘性系数:

$$\mu = \sum_{k=1}^K \frac{X_k \mu_k}{\sum_{j=1}^K X_j \Phi_{kj}}$$

(注: Chemkin 4.1 理论手册中公式 5-49 似乎有笔误; 公式 5-49 第 2 个求和号下标为 j=k)

其中:

$$\Phi_{kj} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{W_k}{W_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left( \frac{\mu_k}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{W_j}{W_k} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2$$

$W_k$  是第 k 组分的摩尔质量,  $X_k$  是第 k 组分的摩尔分数。

混合物导热系数:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^K X_k \lambda_k + \frac{1}{\sum_{k=1}^K X_k / \lambda_k} \right)$$

k 组分相对于混合气体的扩散系数:

$$D_k^m = \frac{1 - X_k}{\sum_{j=1, j \neq k}^K X_j / D_{jk}}$$

需要注意的是, 通常拟合公式给出的是 **1 个大气压下的扩散系数**, 利用 **扩散系数与压强呈反比** 的特性, 可计算出其他压强下的扩散系数。另外, 为了防止上述公式中的分母为 0 (单组分气体会出现这种情况), 可以令  $X_k$  增加一个小量 (例如  $10^{-12}$ )。

图 2.1 和图 2.2 为各组分气体粘性系数及热传导系数随温度的变化图。从中可以看出各组分的粘性系数及热传导系数均随温度的升高而增加。而 H 原子, O 原子具有较低的粘性系数及将的热传导系数。

图 2.3 为混合气体 Prandtl 数随温度的变化情况, Prandtl 数定义为:

$$Pr = \mu C_p / \lambda$$

从中可以看出, 空气的 Prandtl 数基本上维持在 0.7 左右, 变化不大。10% O<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub>O + 60 N<sub>2</sub> 的混合气体的 Prandtl 数在 0.6 左右。

由此可以看出, 在粗略近似的情况下, 将混合气体的 Prandtl 数近似为一个常数 (例如 0.7) 是有一定依据的。

图 2.4 为各组分相对于空气的扩散系数  $D_k^m$  (混合气体为 21% O<sub>2</sub> + 79% N<sub>2</sub>), 可以看出扩散系数随温度升高而增加, 其中 H<sub>2</sub> 和 H 具有较高的扩散系数。图 2.5 为各组分相对混合气体的扩散系数  $D_k^m$ , 其中混合气体为各组分的摩尔比分均为 1/9。可以看出, 相对于空气而言, 各组分相对于

混合气体的扩散系数更高些。

图 2.6 为各组分的独立 Schmidt 数（相对空气扩散），该数定义为：

$$Sc_i = \frac{\mu_i}{\rho_i^0 D_i^m}$$

其中  $\rho_i^0$  为 1 个大气压下，i 组分气体的密度（1 大气压纯 i 组分气体的密度）。可以看出该系数大致在 0.6-1.2 之间，在粗糙的近似情况下，可以假设该系数为 1。

图 2.7 为各组分相对等摩尔比混合组分扩散的 Schmidt 数 ( $Sc_i$ )，可以看出该数大致在 0.5-1.2 之间。

在多数情况下，使用统一的 Schmidt 数：

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_i^m}$$

其中  $\mu$  为混合气体的粘性系数， $\rho$  为混合气体的密度。

假设 Schmidt 数为常数，且各组分间扩散系数相同，则混合气体中第 i 组分的扩散系数为

$$\rho D_i^m = \frac{(1-c_i)\mu}{(1-X_i)Sc}$$

其中  $c_i$  为质量比分， $X_i$  为摩尔比分。

图 2.8 为各组分相对于空气(21% O<sub>2</sub> + 79% N<sub>2</sub>)扩散的 Schmidt 数 (Sc)，从中可以看出，H 的 Schmidt 数约为 0.1，H<sub>2</sub> 的 Schmidt 数约为 0.2，O 和 OH 的 Schmidt 数约为 0.5，H<sub>2</sub>O 的 Schmidt 数随温度升高从 0.8 下降到 0.6 左右。N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 等其他组分的 Schmidt 数为 0.76 左右。

图 2.9 为各组分相对于等摩尔比分混合气体（各组分的摩尔比分均为 1/9）扩散的 Schmidt 数 (Sc)，从中可以看出，H 的 Schmidt 数约为 0.15，H<sub>2</sub> 的 Schmidt 数约为 0.25。经常使用的 **Sc=1.0** 的假设明显低估了 H<sub>2</sub> 的扩散系数，使得 H<sub>2</sub> 射流燃烧算例中火焰抬升高度过高。

## **(2.2) 式中的拟合系数见附录 2**

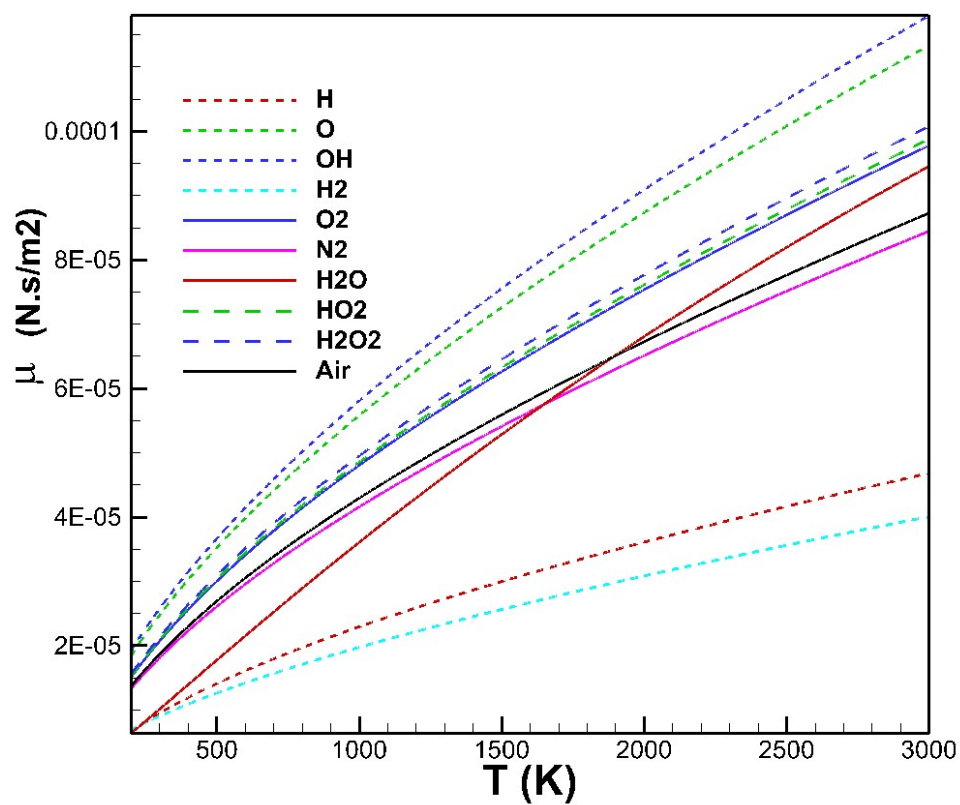


图 2.1 各组分的粘性系数随温度的变化

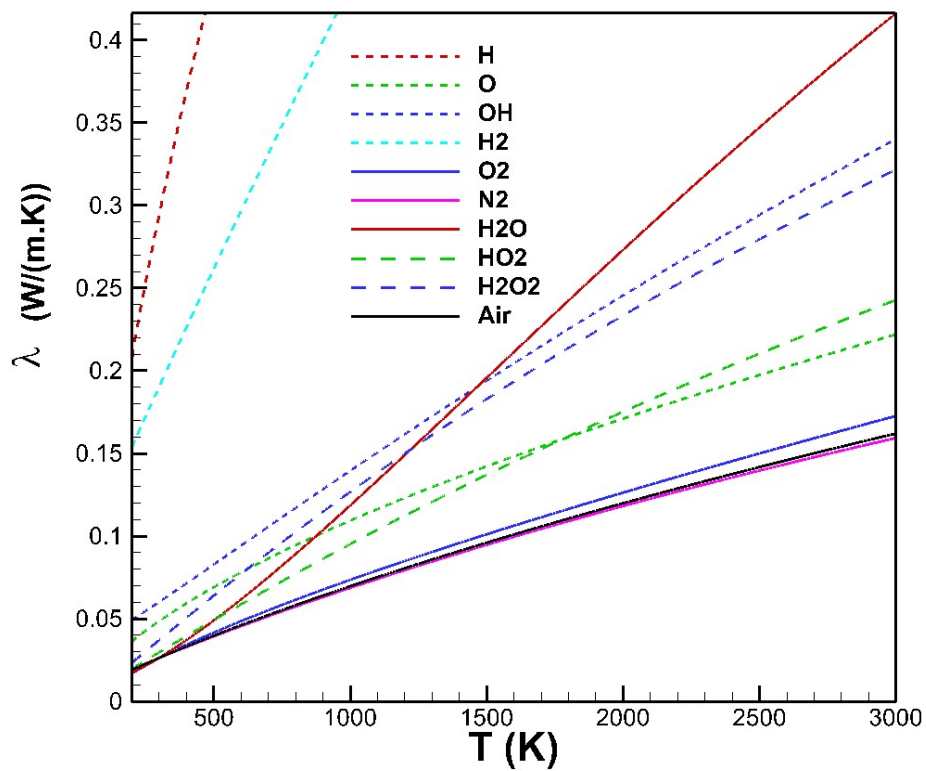


图 2.2 各组分导热系数随温度变化图

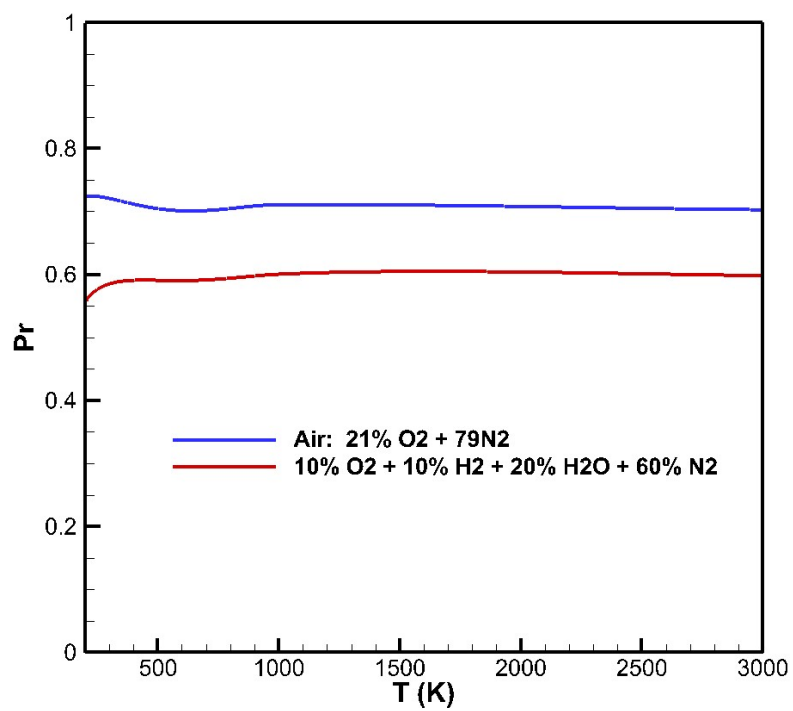


图 2.3 混合气体的 Prandtl 数

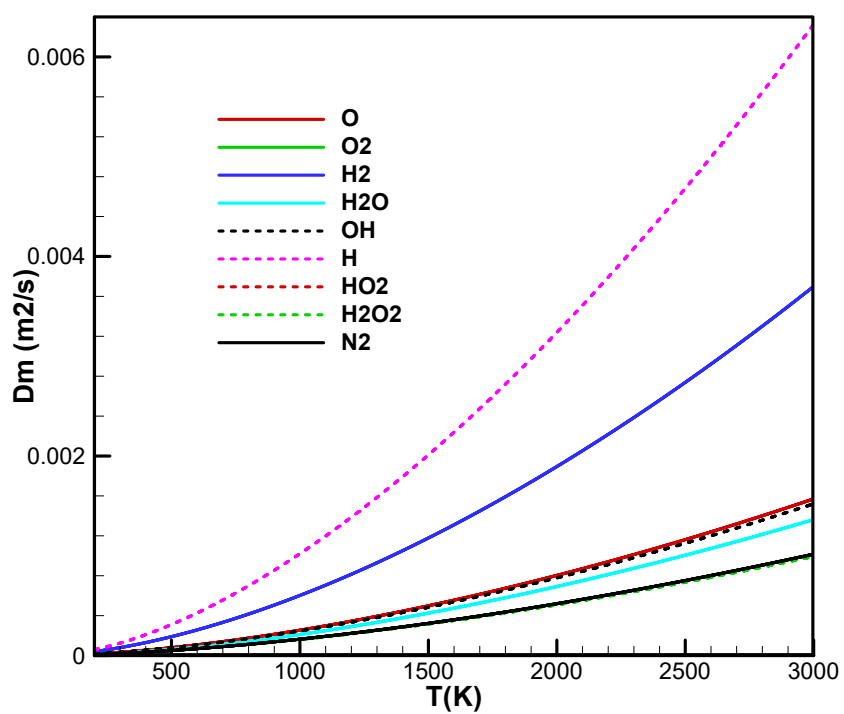


图 2.4 各组分相对于空气（21%  $O_2$  + 79%  $N_2$ ）的扩散系数（1atm）

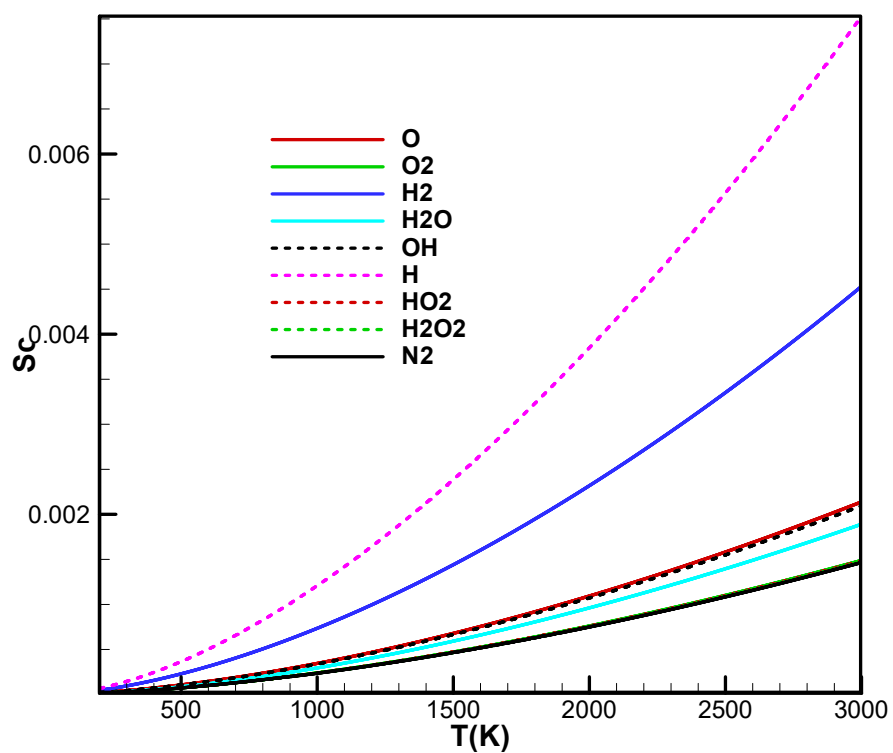


图 2.4 各组分相对于混合气体的扩散系数，混合气体为各组分的摩尔比分均为 1/9 (1atm)

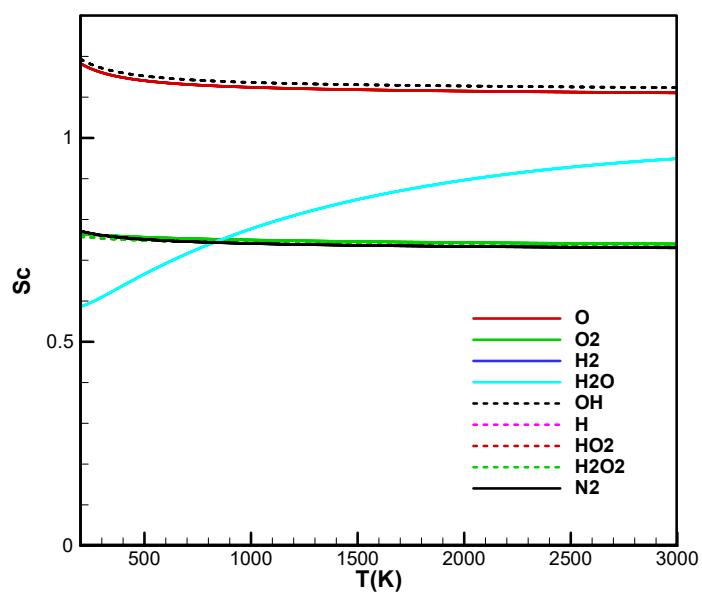


图 2.5 各组分的独立 Schmidt 数  $Sc_i$  (相对于空气扩散)

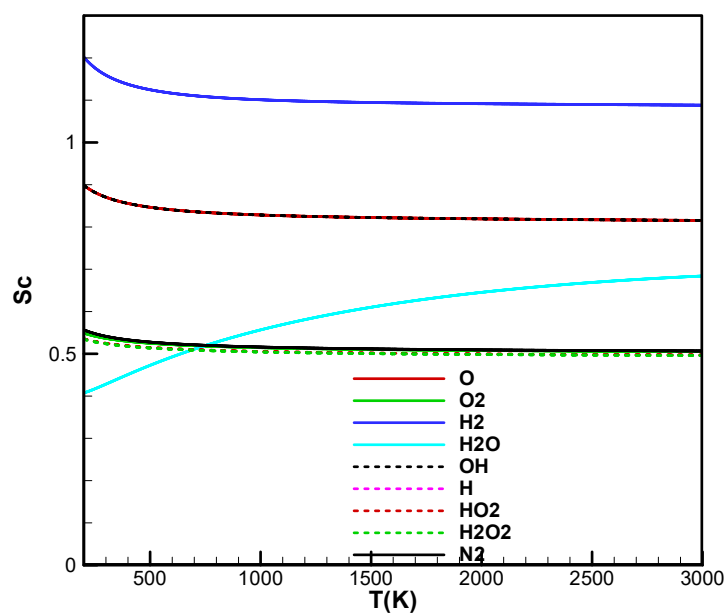


图 2.8 各组分的独立 Schmidt 数  $Sc_i$ （相对于混合气体扩散，混合气体各组分摩尔比分均为 1/9）

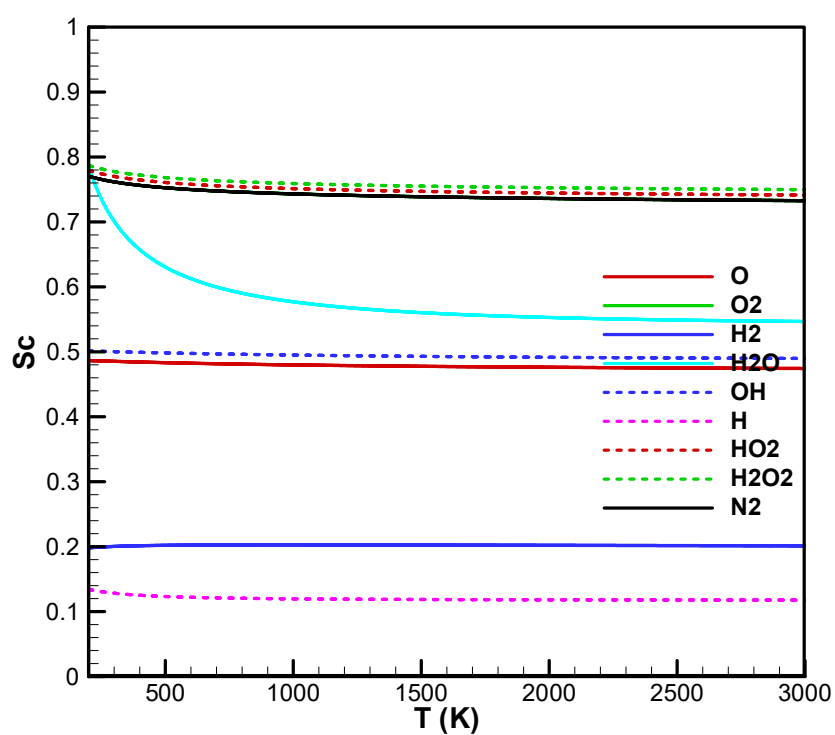


图 2.9 各组分的 Schmidt 数  $Sc$ （相对于空气扩散）



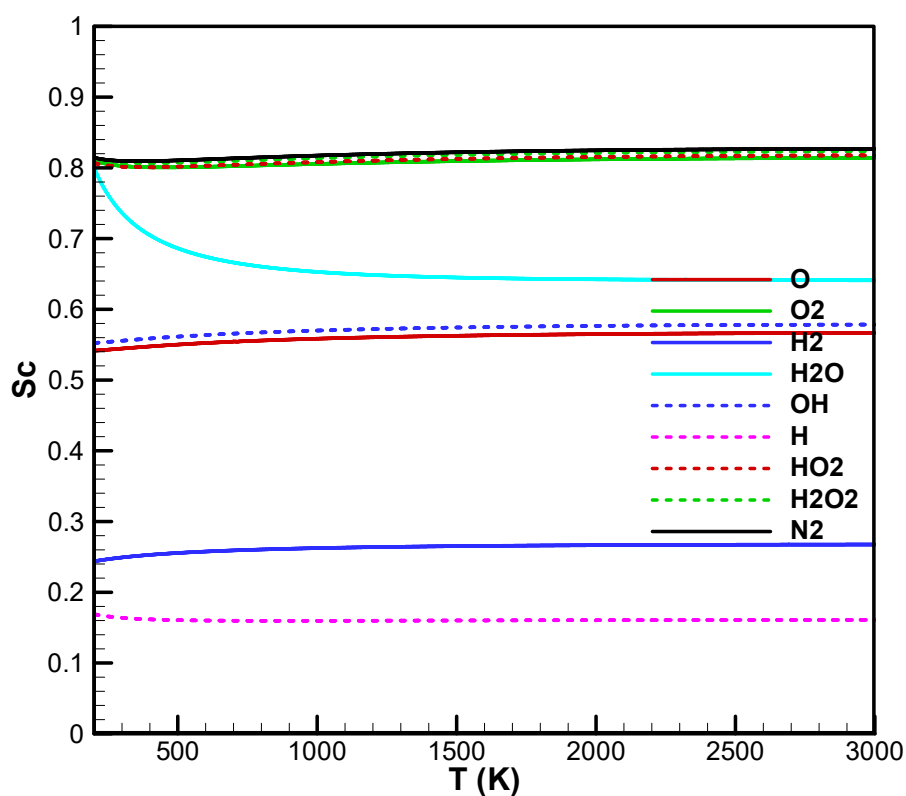


图 2.9 各组分的 Schmidt 数  $Sc$ （相对与等摩尔比分的混合气体）

### 第三章 时间推进方法

#### 3.1 显式时间推进方法

采用时间算子分裂法进行时间推进。

将方程（1.1）分解为如下两个方程：

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial(F - F_v)}{\partial x} + \frac{\partial(G - G_v)}{\partial y} + \frac{\partial(H - H_v)}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = S(U) \quad (3.2)$$

定义算子  $L_1(\Delta t)$  为将流动方程（3.1）时间推进  $\Delta t$  的算子。

定义  $L_2(\Delta t)$  为将化学源项方程（3.2）时间推进  $\Delta t$  的算子。

采用时间算子分裂法，将方程（1.1）推进  $\Delta t$  的算子为：

$$L(\Delta t) = L_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \left[ \sum_{m=1}^M L_2\left(\frac{\Delta t}{M}\right) \right] L_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \quad (3.2)$$

即：先求解方程(2.1)（不含化学反应源项），推进  $\Delta t / 2$ ；再求解(2.2) 推进  $\Delta t$ （为了稳定，可以分  $M$  步计算，每步推进  $\Delta t / M$ ）；最好再求解方程(2.1)，推进  $\Delta t / 2$ 。

该方法并不限制具体的时间推进格式，例如可采用 Runge-Kutta 方法。二阶精度的 Runge-Kutta 方法为：

$$U^{(1)} = U^n + L(U^n)\Delta t$$

$$U^{n+1} = \frac{1}{2}U^n + \frac{1}{2}U^{(1)} + \frac{1}{2}L(U^{(1)})\Delta t$$

三阶精度的 Runge-Kutta 方法为：

$$U^{(1)} = U^n + \Delta t L(U^n)$$

$$U^{(2)} = 3/4 U^n + 1/4 [U^{(1)} + \Delta t L(U^{(1)})]$$

$$U^{n+1} = 1/3 U^n + 2/3 [U^{(2)} + \Delta t L(U^{(2)})]$$

### 3.2 点隐式时间推进方法

采用显格式计算会遇到所谓的“刚性”问题。因为很多化学反应的速率很快，化学反应的时间尺度远小于流动的时间尺度。如果采用显格式，则必须采用非常小的时间步长以保证计算的稳定（不至于出现负的浓度），因而计算效率较低。而采用隐格式可以避免时间步长限制，提高计算效率。常用的隐格式包括“全隐”和“点隐”两种方法。全隐方法即流动方程及化学反应源项的计算全部采用隐格式，可最大限度地放大时间步长。但全隐方法全流场联立求解，计算复杂且每步计算量巨大。而点隐方法只对化学反应源项采用隐格式计算。由于化学反应源项具有局部独立特征，即每个网格点可独立计算，不依赖其他网格点上的值。因而点隐方法只是在每个网格点上的各物理量（包括速度、压力、温度、组分）进行联立求解。其计算量及复杂程度较全隐格式明显降低。

实际上，即使是点隐方法也需要进行矩阵求逆运算。随着化学反应复杂程度的增加，矩阵规模急剧加大，计算复杂程度急剧提升。刘君等人[1] 在实际计算中采用了简化的点隐方法（类似于矩阵对角化方法），避免了矩阵计算，从而可以大幅提升计算效率。

自（0 维程序）1.5 版本起，支持化学反应源项的点隐式方法。时间分裂后，与化学反应相关的方程为：

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \boldsymbol{\omega}(T, \mathbf{p}) \quad (3.3)$$

其中

$$\mathbf{p}=[\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N]^T$$

对 (3.3) 式进行半隐式离散, 为了减小计算量, 温度  $T$  用  $n$  时间步的值, 组分密度用  $n+1$  时间步的值:

$$\frac{\mathbf{p}^{n+1} - \mathbf{p}^n}{\Delta t} = \omega(T^n, \mathbf{p}^{n+1}) \quad (3.4)$$

上式为非线性方程, 为了便于求解, 将其线性化, 得到:

$$\frac{\Delta \mathbf{p}}{\Delta t} = \omega^n + \mathbf{A}^n \Delta \mathbf{p} \quad (3.5)$$

其中

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}^{n+1} - \mathbf{p}^n$$

$$\mathbf{A}^n = \left( \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{p}} \right)^n \quad (3.6)$$

为化学反应速率对组分密度的导数矩阵。该矩阵可以通过解析形式给出, 也可以通过数值方法计算。本程序通过解析方法给出。由 (3.5) 式, 可解出:

$$\Delta \mathbf{p} = [\mathbf{I} - \mathbf{A}^n \Delta t]^{-1} \omega^n \Delta t$$

### ➤ 化学反应导数矩阵 $\mathbf{A}$ 的计算

由 1.3 节给出的化学反应速度公式:

$$\left( \frac{d\rho_i}{dt} \right) = \sum_j \left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)_j$$

$$\left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)_j = M_i \left( \frac{dX_i}{dt} \right)_j = M_i (v'_{ij} - v_{ij})(\eta_j - \eta'_j)$$

可知,

$$\mathbf{A} = \sum_k \mathbf{A}^{(k)}$$

其中  $\mathbf{A}^{(k)}$  是第  $k$  个反应的导数矩阵。

由  $\omega_i^{(k)} = \left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)_k = M_i \left( \frac{dX_i}{dt} \right)_k = M_i (v'_{ik} - v_{ik})(\eta_k - \eta'_k)$  得:

$$A_{ij}^{(k)} = \left( \frac{d\omega_i^{(k)}}{d\rho_j} \right) = M_i (v'_{ik} - v_{ik}) \left( \frac{\partial \eta_k}{\partial \rho_j} - \frac{\partial \eta'_k}{\partial \rho_j} \right) \quad (3.7)$$

在 OpenCFD-Comb 程序中，化学反应速率模块（子程序）的输入为各组分摩尔浓度  $X_i$ ，输出为摩尔浓度的时间变化率（生成率） $\dot{X}_i = \frac{dX_i}{dt}$ 。显然

$$A_{ij} = \frac{d\omega_i}{d\rho_j} = \frac{d(M_i \dot{X}_i)}{d(M_j X_j)} = \frac{M_i}{M_j} \frac{d\dot{X}_i}{dX_j}$$

即：

$$A_{ij}^{(k)} = \left( \frac{d\omega_i^{(k)}}{d\rho_j} \right) = \frac{M_i}{M_j} (v'_{ik} - v_{ik}) \left( \frac{\partial \eta_k}{\partial X_j} - \frac{\partial \eta'_k}{\partial X_j} \right) \quad (3.8)$$

化学反应速率导数矩阵为：

$$A_{ij} = \sum_k A_{ij}^{(k)} = \sum_k \left( \frac{d\omega_i^{(k)}}{d\rho_j} \right) = \sum_k \frac{M_i}{M_j} (v'_{ik} - v_{ik}) \left( \frac{\partial \eta_k}{\partial X_j} - \frac{\partial \eta'_k}{\partial X_j} \right) \quad (3.9)$$

由

$$\eta_k = k_k^f \prod_{i=1}^N X_i^{v_{ik}} = k_k^f X_1^{v_{1k}} X_2^{v_{2k}} \dots X_N^{v_{Nk}}$$

得：

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial X_j} = k_k^f (X_1^{v_{1k}}) \dots (v_{jk} X_j^{v_{jk}-1}) \dots (X_N^{v_{Nk}}) = v_{jk} \frac{\eta_k}{X_j}$$

同理，有

$$\frac{\partial \eta'_k}{\partial X_j} = v'_{jk} \frac{\eta'_k}{X_j}$$

最终，化学反应导数矩阵  $\mathbf{A} = \left( \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{p}} \right)$  的元素为：

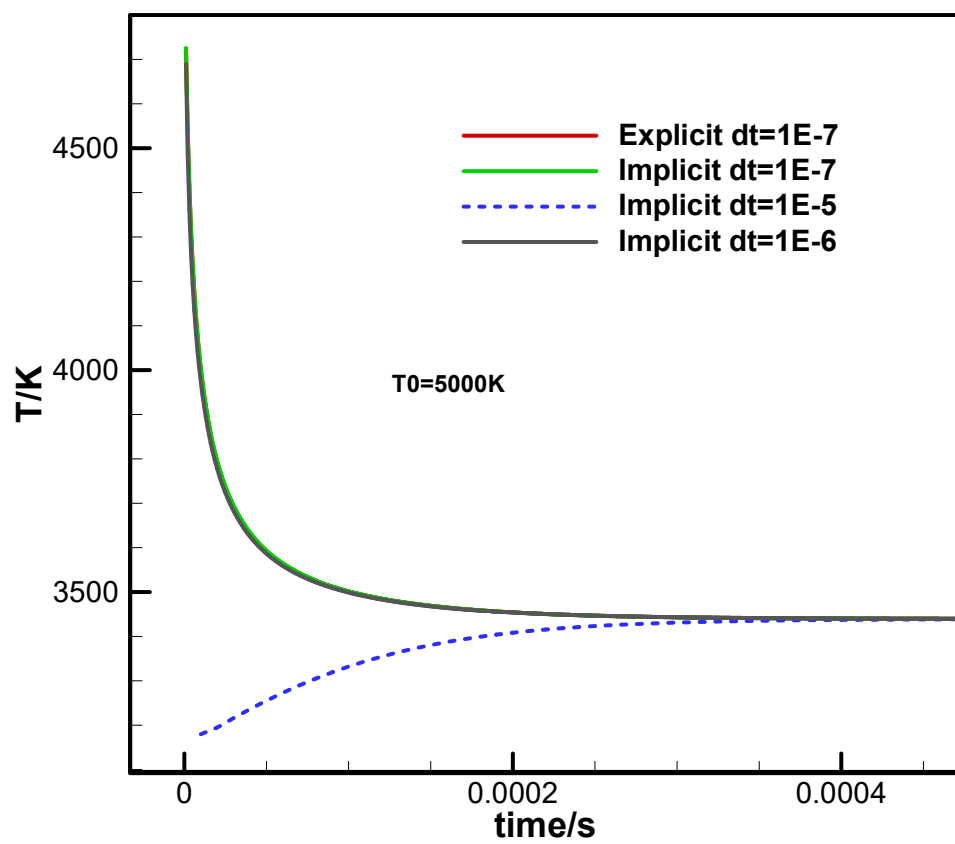
$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{N_{\text{reac}}} \frac{M_i}{M_j} (v'_{ik} - v_{ik}) \left( v_{jk} \frac{\eta_k}{X_j} - v'_{jk} \frac{\eta'_k}{X_j} \right) \quad (3.10)$$

可见，其计算量并不大，计算量与计算化学反应生成率  $\omega_i = \left( \frac{d\rho_i}{dt} \right)$  相当，

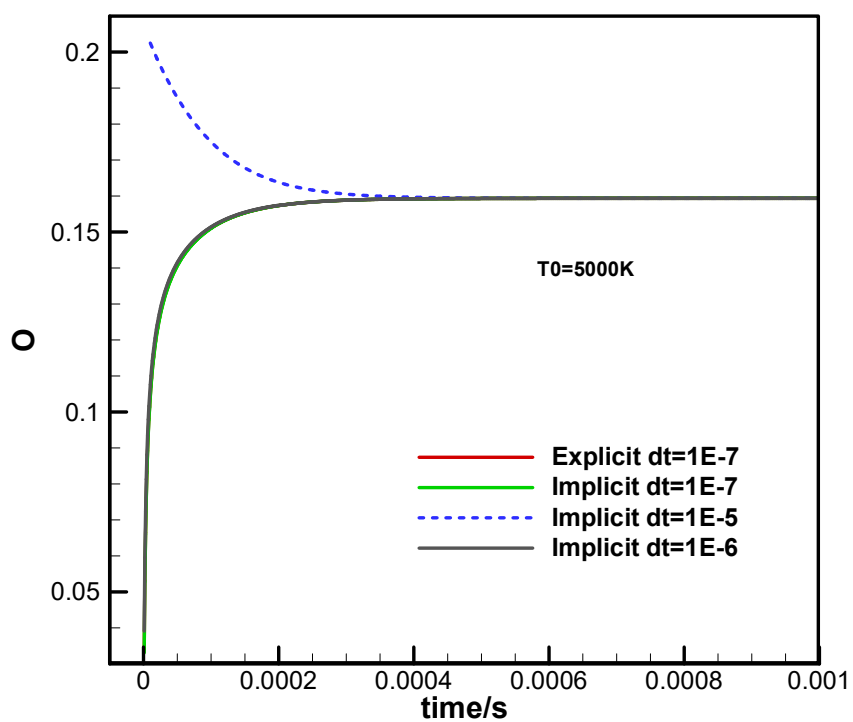
可在计算反应物生成率时一并计算。

### ➤ 算例测试

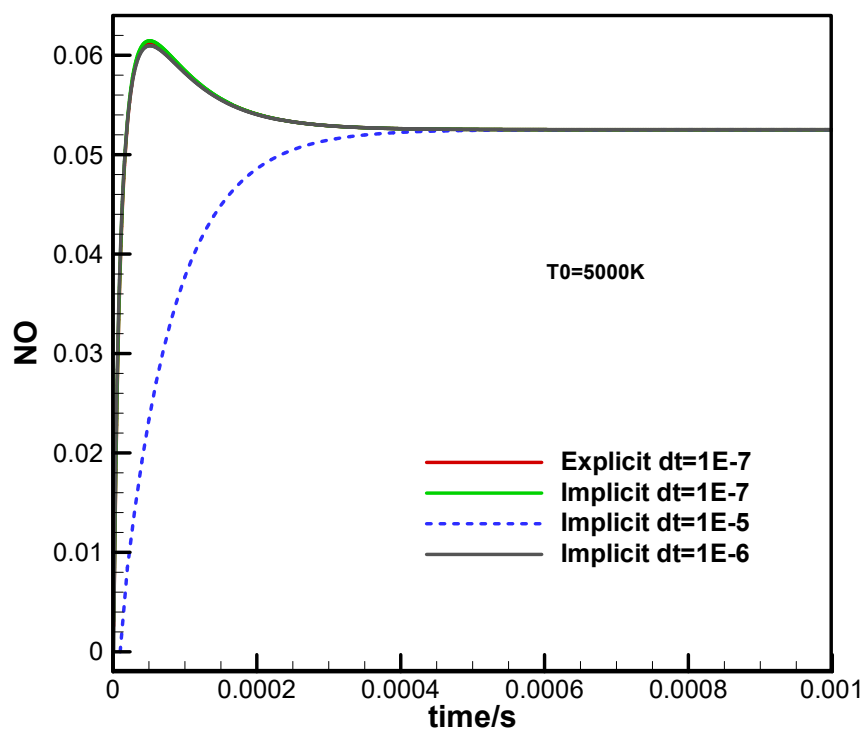
问题描述： 高温空气化学反应。 初始状态为  $T=5000\text{K}$ ，  $p=1\text{atm}$  的标准空气（ $\text{O}_2+\text{N}_2$ ），化学反应采用 Park 的 5 组分反应模型（不考虑电离）。



温度随时间变化



氧原子(O)的摩尔比分随时间变化



NO 的摩尔比分随时间的变化

从这些图片可以看出：

- 1) 隐格式可大幅增加时间步长（显格式  $10^{-7}$  秒，隐格式为  $10^{-5}$  秒）；
- 2) 当采用较大时间步长时，隐格式计算过程中与小时间步长相比有较大误差，但时间充分长后（达到稳态）结果一致。因而，对于定常问题，隐格式的步长可不受限制（只要计算稳定即可），对于非定常问题，仍需考虑物理时间限制。

例如，对于该空气反应问题，采用隐格式时  $10^{-6}$  秒的时间步长可以保证物理过程正确（可适用于非定常计算）；而  $10^{-5}$  的时间步长只能保证稳态结果正确（只能适用于定常计算）。

## 附录 1 程序接口

### 程序接口设计原则

1) 流场计算模块与化学反应模块尽量分开；

化学反应计算（化学源项、热力学量换算）均与周围流动无关，每个网格点可独立计算。因而，化学反应模块可采用“零维程序”的编制方法，即每个网格点独立计算。化学反应模块可作为“零维流动”独立计算，也可与一维、二维、三维流场共同计算。

2) 采用 Module 模块，将热力学及化学反应参数进行封装。

3) 尽量兼容标准输入输出格式（例如 Chemkin）。

如果程序的输入、输出直接兼容 Chemkin 格式有一定难度，可采用中间文件的方法。程序输入、输出格式为特定格式的文本文件，采用转换程序，将 Chemkin 等格式转换为该文件。

### 一、 化学反应动力学文件 Reaction.in

第 3 行：

N\_Spec 为组分数； N\_REAC 为化学反应方程数目； ReReac 为逆反应速率计算方式：值 0 为采用化学平衡常数计算（默认），1 为采用 Arrhenius 公式计算。

第 10 行：

第 1 个数为 Af\_type，为正反应速率描述方式：值 0 为普通描述（1 组 Arrhenius 系数描述）；1 为 Fall-off 型高压反应，采用两组 Arrhenius 系数，第 1 组为低压极限  $k_0$ ，第 2 组为高压极限  $k_\infty$ ；2 为双 Arrhenius 描述，采用两组 Arrhenius 系数描述，化学反应速率为两者之和。

第 2 个系数 TrReac 表示是否为三体反应：0 非三体反应，1 三体反应。

第 3 个系数为 Troe 系数（Fc），计算高压 Fall-off 反应速率时使用。

第 11 行：

Arrhenius 公式  $k=A*T^b*\exp(-E/T)$  的系数 A, b, E

单位：A: mol-cm<sup>3</sup> 制, E: K

第 12, 13 行： 化学反应系数矩阵（反应侧，生成侧）



```

1 # Reaction data
2 # N_spec N_REAC ReReac
3 9 19 0
4 # Species
5 O O2 H2 H2O OH H HO2 H2O2 N2
6 ---- Reaction speed k= A*T**b*exp(-E/T), A in mol/cm3, E in K
7 -- Af_type, TrReac, Fc_troe; ----- (0,1,2 normal, Fall-off, Dual_Arrhenius; TrReac=1 Three-body)
8 #--- 1 -----
9 H+O2=O+OH
10 0 0 0.000
11 0.355000E+16 -0.4100 8354.3030
12 0 1 0 0 0 1 0 0 0
13 1 0 0 0 1 0 0 0 0
14 #--- 2 -----
15 O+H2=H+OH
16 0 0 0.000
17 0.508000E+05 2.6700 3165.5762
18 1 0 1 0 0 0 0 0 0
19 0 0 0 0 1 1 0 0 0
20 #--- 3 -----
21 H2+OH=H2O+H
22 0 0 0.000
23 0.216000E+09 1.5100 1726.2204
24 0 0 1 0 1 0 0 0 0
25 0 0 0 1 0 1 0 0 0
26 #--- 4 -----
27 O+H2O=OH+OH
28 0 0 0.000
29 0.297000E+07 2.0200 6743.8349
30 1 0 0 1 0 0 0 0 0
31 0 0 0 0 2 0 0 0 0
32 #--- 5 -----
33 H2+M=H+H+M

```

可以手工编辑 **Reaction.in**, 也可利用前处理程序 **trans-reaction-1.1.f90** 将 **Reaction.int** 文件（无需输入化学反应矩阵）转换为 **Reaction.in**

## 附录 2 输运系数的计算参数

### 1. 粘性系数计算参数

组分 k 的粘性系数计算公式为:

$$\ln \mu_k = \sum_{n=1}^4 a_{n,k} (\ln T)^{n-1}$$

其中系数  $a_{n,k}$  见表 1. 计算出的粘性系数单位为: **g/(cm.s)** (=0.1 Kg/(m.s))

混合气体粘性系数计算本手册 2.2 节

1	#viscosity coefficient
2	#species
3	9
4	H
5	-1.895E+01 3.004E+00 -3.027E-01 1.293E-02
6	O
7	-1.401E+01 1.445E+00 -1.030E-01 4.405E-03
8	OH
9	-1.397E+01 1.445E+00 -1.030E-01 4.405E-03
10	H2
11	-1.357E+01 8.840E-01 -3.250E-02 1.467E-03
12	O2
13	-1.602E+01 2.174E+00 -1.981E-01 8.539E-03
14	N2
15	-1.554E+01 1.934E+00 -1.674E-01 7.228E-03
16	H2O
17	-1.494E+01 5.609E-01 1.374E-01 -1.037E-02
18	HO2
19	-1.601E+01 2.174E+00 -1.981E-01 8.539E-03
20	H2O2
21	-1.599E+01 2.174E+00 -1.981E-01 8.539E-03

表 1 粘性系数的计算参数 (g/(cm.s))

### 2. 热传导系数计算参数

组分 k 的粘性系数计算公式为:

$$\ln \lambda_k = \sum_{n=1}^4 b_{n,k} (\ln T)^{n-1}$$

其中系数  $b_{n,k}$  见表 2. 计算出的热传导系数单位为: **erg/(cm.s.K)**

(=10<sup>-5</sup> J/(m.s.K) )

混合气体热传导系数计算本手册 2.2 节

1	#conductivity coefficient				
2	#species				
3	9				
4	H				
5		6.043E-01	3.004E+00	-3.027E-01	1.293E-02
6	O				
7		2.780E+00	1.445E+00	-1.030E-01	4.405E-03
8	OH				
9		1.654E+01	-4.324E+00	6.963E-01	-3.141E-02
10	H2				
11		1.318E+01	-2.247E+00	3.814E-01	-1.572E-02
12	O2				
13		-2.129E+00	2.990E+00	-2.874E-01	1.241E-02
14	N2				
15		7.599E+00	-1.180E+00	3.030E-01	-1.539E-02
16	H2O				
17		1.629E+01	-5.895E+00	1.089E+00	-5.507E-02
18	HO2				
19		3.744E+00	1.532E-01	1.626E-01	-1.032E-02
20	H2O2				
21		7.093E-01	1.400E+00	8.515E-03	-4.064E-03

表 2 热传导系数的计算参数 （erg/(cm.s.K)）

### 3. 扩散系数的计算参数

k,j 两种组分的二元扩散系数的拟合公式为：

$$\ln D_{kj} = \sum_{n=1}^4 d_{n,kj} (\ln T)^{n-1}$$

一个大气压情况下的拟合系数系数  $d_{n,kj}$  见表 3 （单位  $\text{cm}^2/\text{s}$ ）。 分子

动力学理论表明，二元扩散系数  $D_{kj}$  与压强呈反比， 可以利用这个特性计算出其他压强情况下的二元扩散系数。

各组分相对于混合气体扩散系数的计算方法见 2.2 节。

6	'H'	'H'					
7	-1.408E+01	3.891E+00	-2.834E-01	1.197E-02			
8	'O'	'H'					
9	-1.394E+01	3.663E+00	-2.591E-01	1.113E-02			
10	'O'	'O'					
11	-1.249E+01	2.584E+00	-1.188E-01	5.046E-03			
12	'OH'	'H'					
13	-1.395E+01	3.668E+00	-2.598E-01	1.115E-02			
14	'OH'	'O'					
15	-1.251E+01	2.584E+00	-1.188E-01	5.048E-03			
16	'OH'	'OH'					
17	-1.252E+01	2.584E+00	-1.188E-01	5.046E-03			
18	'H2'	'H'					
19	-1.082E+01	2.504E+00	-1.088E-01	4.625E-03			
20	'H2'	'O'					
21	-1.094E+01	2.307E+00	-8.701E-02	3.856E-03			
22	'H2'	'OH'					
23	-1.095E+01	2.307E+00	-8.701E-02	3.856E-03			
24	'H2'	'H2'					
25	-9.605E+00	1.877E+00	-2.931E-02	1.279E-03			
26	'O2'	'H'					
27	-1.582E+01	4.259E+00	-3.341E-01	1.427E-02			
28	'O2'	'O'					
29	-1.396E+01	3.003E+00	-1.738E-01	7.456E-03			
30	'O2'	'OH'					
31	-1.396E+01	2.994E+00	-1.727E-01	7.404E-03			
32	'O2'	'H2'					
33	-1.209E+01	2.644E+00	-1.307E-01	5.733E-03			
34	'O2'	'O2'					
35	-1.507E+01	3.252E+00	-2.050E-01	8.763E-03			
36	'N2'	'H'					
37	-1.545E+01	4.098E+00	-3.134E-01	1.338E-02			
38	'N2'	'O'					
39	-1.363E+01	2.867E+00	-1.560E-01	6.675E-03			
40	'N2'	'OH'					
41	-1.364E+01	2.859E+00	-1.550E-01	6.630E-03			
42	'N2'	'H2'					
43	-1.217E+01	2.668E+00	-1.348E-01	5.948E-03			
44	'N2'	'O2'					
45	-1.476E+01	3.132E+00	-1.897E-01	8.112E-03			
46	'N2'	'N2'					
47	-1.453E+01	3.047E+00	-1.794E-01	7.690E-03			
48	'H2O'	'H'					
49	-1.782E+01	4.797E+00	-3.669E-01	1.426E-02			
50	'H2O'	'O'					
51	-1.833E+01	4.668E+00	-3.728E-01	1.538E-02			
52	'H2O'	'OH'					
53	-1.835E+01	4.667E+00	-3.726E-01	1.538E-02			
54	'H2O'	'H2'					
55	-1.698E+01	4.511E+00	-3.601E-01	1.513E-02			
56	'H2O'	'O2'					
57	-2.024E+01	5.144E+00	-4.227E-01	1.710E-02			
58	'H2O'	'N2'					
59	-2.005E+01	5.087E+00	-4.180E-01	1.700E-02			
60	'H2O'	'H2O'					
61	-1.528E+01	2.430E+00	1.998E-02	-5.075E-03			
62	'HO2'	'H'					
63	-1.583E+01	4.262E+00	-3.344E-01	1.428E-02			
64	'HO2'	'O'					
65	-1.397E+01	3.007E+00	-1.744E-01	7.483E-03			
66	'HO2'	'OH'					
67	-1.397E+01	2.998E+00	-1.732E-01	7.430E-03			
68	'HO2'	'H2'					
69	-1.209E+01	2.645E+00	-1.308E-01	5.738E-03			
70	'HO2'	'O2'					
71	-1.507E+01	3.252E+00	-2.051E-01	8.764E-03			
72	'HO2'	'N2'					
73	-1.477E+01	3.132E+00	-1.898E-01	8.116E-03			
74	'HO2'	'H2O'					
75	-1.955E+01	4.915E+00	-3.975E-01	1.618E-02			
76	'HO2'	'HO2'					
77	-1.508E+01	3.252E+00	-2.050E-01	8.763E-03			
78	'H2O2'	'H'					
79	-1.583E+01	4.264E+00	-3.348E-01	1.430E-02			
80	'H2O2'	'O'					
81	-1.399E+01	3.012E+00	-1.750E-01	7.509E-03			
82	'H2O2'	'OH'					
83	-1.399E+01	3.003E+00	-1.738E-01	7.456E-03			
84	'H2O2'	'H2'					
85	-1.209E+01	2.646E+00	-1.309E-01	5.743E-03			
86	'H2O2'	'O2'					
87	-1.508E+01	3.252E+00	-2.051E-01	8.766E-03			
88	'H2O2'	'N2'					
89	-1.478E+01	3.133E+00	-1.900E-01	8.122E-03			
90	'H2O2'	'H2O'					
91	-1.956E+01	4.912E+00	-3.971E-01	1.616E-02			
92	'H2O2'	'HO2'					
93	-1.509E+01	3.252E+00	-2.051E-01	8.764E-03			
94	'H2O2'	'H2O2'					
95	-1.510E+01	3.252E+00	-2.050E-01	8.763E-03			

表 3 二元扩散系数的参数（1atm 情况下；单位  $\text{cm}^2/\text{s}$ ）

## 附录 3 算例

### 算例 1: 氢气-空气预混燃烧, 9 组分 19 反应模型。 零维算例。

参考文献 1: J.Li, Z.Zhao, A. Kazakov, F.L.Dryer, An update dcomprehensive kinetic model of hydrogen combustion, Int.J.Chem.Kinet.36(2004) 566–575

采用参考文献 1, Figure 16 及 Figure 17 的算例, 计算采用零维模型, 假定混合气体的组分为  $H_2, O_2, N_2$ , 各组分在空间均匀分布, 计算仅涉及化学反应, 而不涉及流动问题。

化学反应采用如下 9 组分 19 反应详细机理 (参考文献 J. Li 2004):

Table I Detailed  $H_2/O_2$  Reaction Mechanism

		A	n	E	Reference
<b><math>H_2/O_2</math> chain reactions</b>					
1. $H + O_2 = O + OH$		$3.55 \times 10^{15}$	-0.41	16.6	[16]
2. $O + H_2 = H + OH$		$5.08 \times 10^4$	2.67	6.29	[44]
3. $H_2 + OH = H_2O + H$		$2.16 \times 10^8$	1.51	3.43	[45]
4. $O + H_2O = OH + OH$		$2.97 \times 10^6$	2.02	13.4	[46]
<b><math>H_2/O_2</math> dissociation/recombination reactions</b>					
5. $H_2 + M = H + H + M^a$		$4.58 \times 10^{19}$	-1.40	104.38	[47]
$H_2 + Ar = H + H + Ar$		$5.84 \times 10^{18}$	-1.10	104.38	[47]
$H_2 + He = H + H + He$		$5.84 \times 10^{18}$	-1.10	104.38	See text
6. $O + O + M = O_2 + M^a$		$6.16 \times 10^{15}$	-0.50	0.00	[47]
$O + O + Ar = O_2 + Ar$		$1.89 \times 10^{13}$	0.00	-1.79	[47]
$O + O + He = O_2 + He$		$1.89 \times 10^{13}$	0.00	-1.79	See text
7. $O + H + M = OH + M^a$		$4.71 \times 10^{18}$	-1.0	0.00	[47]
8. $H + OH + M = H_2O + M^b$		$3.8 \times 10^{22}$	-2.00	0.00	See text
<b>Formation and consumption of <math>HO_2</math></b>					
9. $H + O_2 + M = HO_2 + M^c$	$k_0$	$6.37 \times 10^{20}$	-1.72	0.52	[19]
$H + O_2 + M = HO_2 + M^d$	$k_0$	$9.04 \times 10^{19}$	-1.50	0.49	[19]
	$k_\infty$	$1.48 \times 10^{12}$	0.60	0.00	[48]
10. $HO_2 + H = H_2 + O_2$		$1.66 \times 10^{13}$	0.00	0.82	[1]
11. $HO_2 + H = OH + OH$		$7.08 \times 10^{13}$	0.00	0.30	[1]
12. $HO_2 + O = OH + O_2$		$3.25 \times 10^{13}$	0.00	0.00	[34]
13. $HO_2 + OH = H_2O + O_2$		$2.89 \times 10^{13}$	0.00	-0.50	[34]
<b>Formation and consumption of <math>H_2O_2</math></b>					
14. $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2^e$		$4.20 \times 10^{14}$	0.00	11.98	[49]
$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$		$1.30 \times 10^{11}$	0.00	-1.63	
15. $H_2O_2 + M = OH + OH + M^f$	$k_0$	$1.20 \times 10^{17}$	0.00	45.5	[50]
	$k_\infty$	$2.95 \times 10^{14}$	0.00	48.4	[51]
16. $H_2O_2 + H = H_2O + OH$		$2.41 \times 10^{13}$	0.00	3.97	[47]
17. $H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$		$4.82 \times 10^{13}$	0.00	7.95	[47]
18. $H_2O_2 + O = OH + HO_2$		$9.55 \times 10^6$	2.00	3.97	[47]
19. $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2^g$		$1.00 \times 10^{12}$	0.00	0.00	[52]
$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$		$5.8 \times 10^{14}$	0.00	9.56	

Units are  $\text{cm}^3\text{-mol-s-kcal-K}$ , and  $k = AT^a \exp(-E/RT)$

<sup>a</sup> Efficiency factors are:  $\varepsilon_{H_2O} = 12.0$ ,  $\varepsilon_{H_2} = 2.5$ ,  $\varepsilon_{Ar} = 0.75$ , and  $\varepsilon_{He} = 0.75$ . When a rate constant is declared specifically for Ar or He collision partner, the efficiency of Ar or He is set to zero when determining M for the same reaction.

<sup>b</sup> Efficiency factors are  $\varepsilon_{H_2O} = 12.0$ ,  $\varepsilon_{H_2} = 2.5$ ,  $\varepsilon_{Ar} = 0.38$ , and  $\varepsilon_{He} = 0.38$ .

<sup>c</sup> When the main bath gas is  $N_2$  ( $M = N_2$ ). Troe parameter is  $F_c = 0.8$ . Efficiency factors are  $\varepsilon_{H_2O} = 11.0$ ,  $\varepsilon_{H_2} = 2.0$ , and  $\varepsilon_{O_2} = 0.78$ .

<sup>d</sup> When the main bath gas is Ar or He ( $M = Ar$  or  $He$ ). Troe parameter is  $F_c = 0.5$ . Efficiency factors are  $\varepsilon_{H_2O} = 16.0$ ,  $\varepsilon_{H_2} = 3.0$ ,  $\varepsilon_{O_2} = 1.1$ , and  $\varepsilon_{He} = 1.2$ .

<sup>e</sup> Reactions (14) and (19) are expressed as the sum of the two rate expressions.

<sup>f</sup> Troe parameter is  $F_c = 0.5$ . Efficiency factors are  $\varepsilon_{H_2O} = 12.0$ ,  $\varepsilon_{H_2} = 2.5$ ,  $\varepsilon_{Ar} = 0.64$ , and  $\varepsilon_{He} = 0.64$ .

表 1 9 组分 19 反应机理数据 (注: 其中物理量的单位为:  $\text{cm}^3\text{-mol-s-Kcal-K}$ )

组分的热力学特性见下表:



$$\frac{C_p}{R} = A + B_1T + C_1T^2 + D_1T^3 + E_1T^4$$

表 D.1 计算定压比热和化学反应平衡常数用到的数据

组分		$C_p/R = A + B_1T + C_1T^2 + D_1T^3 + E_1T^4$							
		A	B/10 <sup>-4</sup>	C/10 <sup>-8</sup>	D/10 <sup>-11</sup>	E/10 <sup>-15</sup>	F/10 <sup>5</sup>	G	
1	H	300.00 ~ 1000.00K	2.50000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25472	-0.46012
		1000.00 ~ 5000.00K	2.50000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25472	-0.46012
2	O	300.00 ~ 1000.00K	2.94643	-16.3817	242.10320	-160.284	389.06961	0.29148	2.96399
		1000.00 ~ 5000.00K	2.54206	-0.27551	-0.31028	0.45511	-0.43681	0.29231	4.92031
3	H <sub>2</sub> O	300.00 ~ 1000.00K	3.38684	34.74982	-635.4696	696.8581	-2506.588	-0.30208	2.59023
		1000.00 ~ 5000.00K	2.67215	30.56293	-87.30260	12.00996	-6.39162	-0.29899	6.86282
4	OH	300.00 ~ 1000.00K	3.63727	1.85091	-167.6165	238.72031	-843.1442	0.03607	1.35886
		1000.00 ~ 5000.00K	2.88273	10.13974	-22.76877	2.17468	-0.51263	0.03887	5.59571
5	O <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	3.21294	11.27486	-57.56150	131.38770	-876.8554	-0.01005	6.03474
		1000.00 ~ 5000.00K	3.69758	6.13520	-12.58842	1.77528	-1.13644	-0.01234	3.18917
6	H <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	3.29812	8.24944	-81.43015	-9.47543	413.48718	-0.01013	-3.29409
		1000.00 ~ 5000.00K	2.99142	7.00064	-5.63383	-0.92316	1.58275	-0.00835	-1.35511
7	CO	300.00 ~ 1000.00K	3.26245	15.11941	-388.1755	538.19440	-2474.951	-0.14311	4.84890
		1000.00 ~ 5000.00K	3.02508	14.42689	-56.30828	10.18581	-6.91095	-0.14268	6.10822
8	CO <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	2.27572	99.22073	-1040.911	686.66870	-2117.282	-0.48373	10.18849
		1000.00 ~ 5000.00K	4.45362	31.40169	-127.8411	23.93997	-16.68033	-0.48967	-0.95540

附录 D: 组分特性曲线

231

9	HCO	300.00 ~ 1000.00K	2.89833	61.99147	-962.3084	1089.82495	-4574.385	0.04160	8.98361
		1000.00 ~ 5000.00K	3.55727	33.45573	-133.5006	24.70573	-17.13851	0.03916	5.55200
10	CH <sub>2</sub> O	300.00 ~ 1000.00K	1.65273	126.31440	-1888.168	2050.03101	-8413.237	-0.14865	13.78482
		1000.00 ~ 5000.00K	2.99561	66.81321	-262.8995	47.37153	-32.12517	-0.15320	6.91257
11	CH <sub>3</sub>	300.00 ~ 1000.00K	2.43044	111.24100	-1680.230	1621.82898	-5864.953	0.16438	5.45270
		1000.00 ~ 5000.00K	2.84405	61.37974	-223.0345	37.85161	-24.52159	0.16438	5.45270
12	CH <sub>4</sub>	300.00 ~ 1000.00K	0.77874	174.76680	-2783.409	3049.70801	-12239.31	-0.09825	13.72219
		1000.00 ~ 5000.00K	1.68348	102.37241	-387.5129	67.85585	-45.03423	-0.10081	9.62239
13	CH <sub>3</sub>	250.00 ~ 1000.00K	3.76224	11.59819	24.89585	88.00836	-733.2435	0.43368	1.71258
		1000.00 ~ 4000.00K	3.63641	19.33057	-16.87016	-10.09899	18.08256	0.43341	2.15656
14	CH	300.00 ~ 1000.00K	3.20020	20.72876	-513.4431	573.38898	-1955.533	0.70453	3.33159
		1000.00 ~ 5000.00K	2.19622	23.40381	-70.58202	9.00758	-3.85504	0.70867	9.17837
15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	3.38875	65.69226	-14.85013	-462.5800	2471.515	-0.17663	6.78536
		1000.00 ~ 5000.00K	4.57317	43.36136	-147.4689	23.48904	-14.31654	-0.18007	0.50114
16	HO <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	2.97996	49.96697	-379.0997	235.41919	-808.9034	0.00176	9.22272
		1000.00 ~ 5000.00K	4.07219	21.31296	-53.08145	6.11227	-2.84116	-0.00158	3.47603
17	N	300.00 ~ 1000.00K	2.50307	-0.21800	5.42053	-5.64756	20.99904	0.56099	4.16757
		1000.00 ~ 5000.00K	2.45027	1.06615	-7.46534	1.87965	-1.02598	0.56116	4.44876
18	NO	300.00 ~ 1000.00K	3.37654	12.53063	-330.2751	521.78101	-2446.263	0.09818	5.82959
		1000.00 ~ 5000.00K	3.24543	12.69138	-50.15890	9.16928	-6.27542	0.09801	6.41729
19	N <sub>2</sub>	300.00 ~ 1000.00K	3.29868	14.08240	-396.3222	564.15149	-2444.855	-0.01021	3.95037
		1000.00 ~ 5000.00K	2.92664	14.87977	-56.84761	10.09704	-6.75335	-0.00923	5.98053

表 2 组分的热力学参数 (其中,  $R_i = R / M_i$ ,  $R = 8.341 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

算例 1:  $p=0.3\text{atm}$ ,  $T=880\text{K}$ ,  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2$  (摩尔比) = 0.5%: 0.5%: 99%

算例 2:  $p=3.4\text{atm}$ ,  $T=933\text{K}$ ,  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2$  (摩尔比) = 1.01%: 0.52%: 98.47%

计算结果:

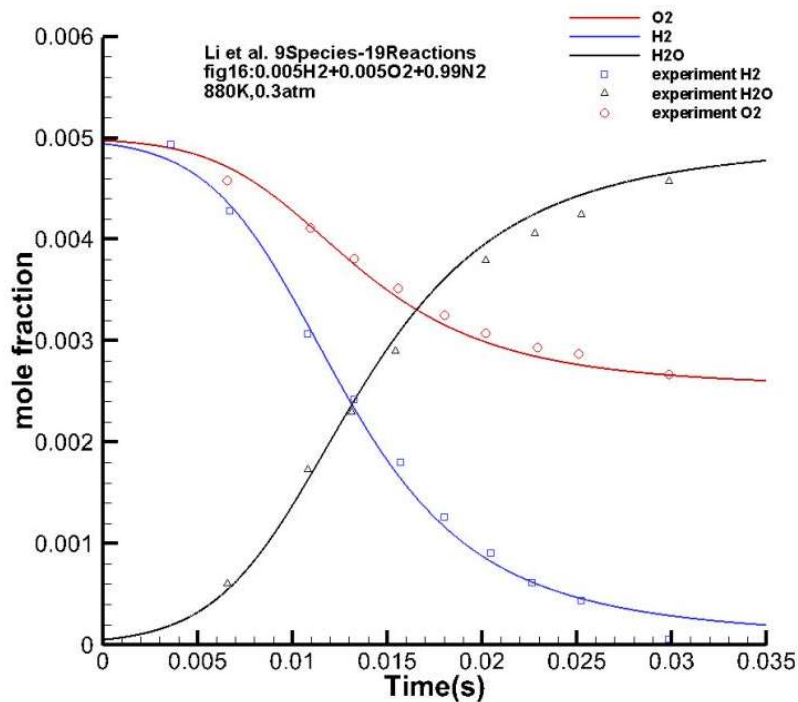


图 2 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 以及 H<sub>2</sub>O 组分摩尔组分随时间变化图 (算例 1)

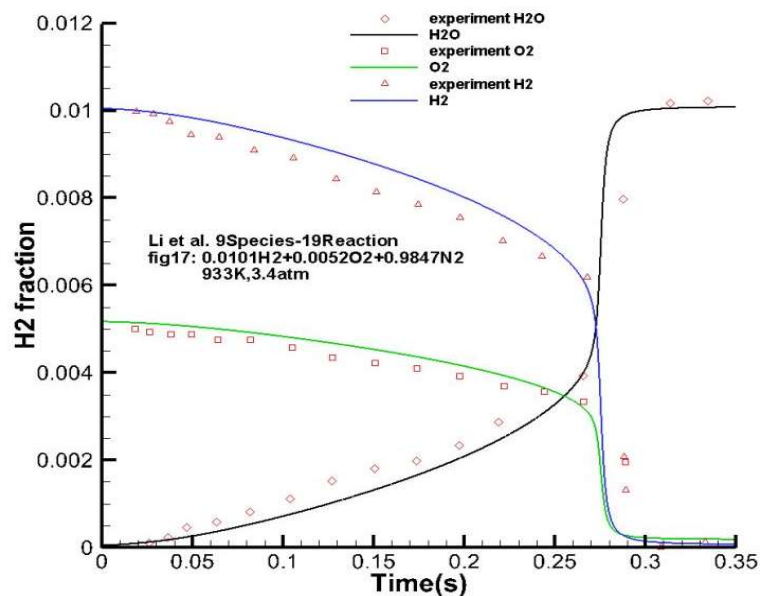


图3 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 以及 H<sub>2</sub>O 组分摩尔组分随时间变化图（算例2）

从图中可以看出，本程序计算结果与文献吻合甚好，检验了程序的可靠性。（注：按照文献1的做法，对计算结果进行了“时间平移”）。

## 算例2. 一维氢-氧爆轰问题

参考文献：

1. 李廷文，王健平，叶朝晖，基元化学反应一维爆轰波的数值模拟，空气动力学报，25（2），199-204,2007

2. 刘君《超声速流动中燃烧现象数值模拟方法及应用》，国防科技大学出版社  
问题描述（见文献1）：右端开口、左端封闭的一维管道中充满了按照化学当量比配置的 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>，初始温度 295K，初始压强 0.2bar，在某处引爆（本文在封闭端一小段施加 3000K, 10bar 的初始条件），试计算流场的演化。

本文采用 Evants 的 7 组分 8 反应模型（见表3，引自文献2）。计算中逆反应的速率采用化学平衡常数计算。实测发现，采用化学平衡常数计算的逆反应速率与该表中给定的 Arrhenius 公式计算的值相差不大。

表 C.1 化学反应速率系数						
	$A_f$	$B_f$	$E_f$	$A_{ij}$	$B_{ij}$	$E_{ij}$
$H_2 + M \rightleftharpoons H + H + M$	5.5E+18	-1.0	51987.0	1.8E+18	-1.0	0.0
$O_2 + M \rightleftharpoons O + O + M$	7.2E+18	-1.0	59340.0	4.0E+17	-1.0	0.0
$H_2O + M \rightleftharpoons H + OH + M$	5.2E+21	-1.5	59386.0	4.4E+20	-1.5	0.0
$HO + M \rightleftharpoons H + O + M$	8.5E+18	-1.0	50830.0	7.1E+18	-1.0	0.0
$H_2O + O \rightleftharpoons OH + OH$	5.8E+13	0.0	9059.0	5.3E+12	0.0	503.0
$H_2O + H \rightleftharpoons OH + H_2$	8.4E+13	0.0	10116.0	2.0E+13	0.0	2600.0
$H + O_2 \rightleftharpoons HO + O$	2.2E+14	0.0	8455.0	1.5E+13	0.0	0.0
$H_2 + O \rightleftharpoons OH + H$	7.5E+13	0.0	5586.0	3.0E+13	0.0	4429.0

$$k_{ij} = A_{ij} T^{B_{ij}} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{T}\right)$$

注：文献[18]引用自“J.S. Evans, AIAA J. 1980, 18(2)pp: 188 - 193”，单位基于 cgs 单位体系，即为 cal, mol, cm 和 s 的组合。

图 3 为计算到 t=2.1E-4 秒的压强和速度分布。与文献 1 的结果吻合较好。

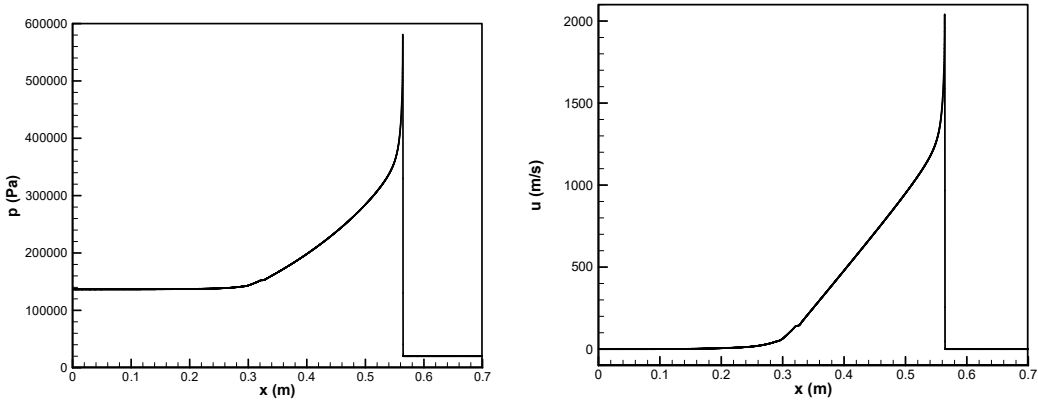


图 3 流场中的压强（左）和速度（右）

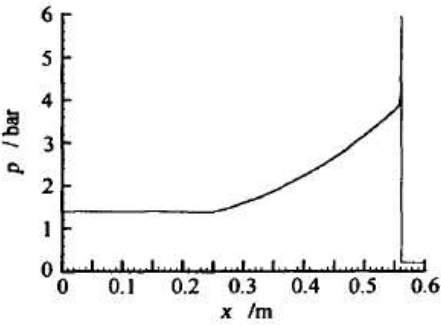


图 1 氢氧混合爆轰压强分布  
Fig. 1 Pressure profile of  $2H_2 + O_2$  detonation

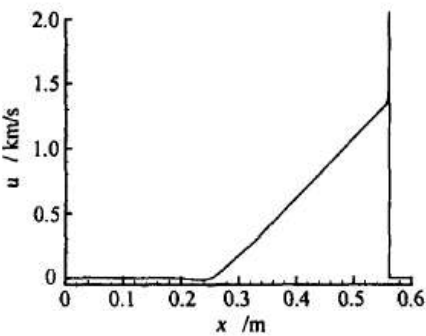


图 2 氢氧混合爆轰速度分布  
Fig. 2 Velocity profile of  $2H_2 + O_2$  detonation

压强及速度分布（李廷文等人文献中的结果）



## 附录 4 程序及数据结构

OpenCFD-Comb 2.x 尽量与 OpenCFD-SC 2.x 兼容。因而在数据结构中尽量将流体方程（ $d, u, v, w, T$ ）与标量方程（ $\rho_i$ ）分开处理。流体方程尽量重复使用 OpenCFD-SC 2.x 的代码及数据结构。

对于时间推进，采用时间分裂法：

$$L(\Delta t) = L_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right)\left[\sum_{m=1}^M L_2\left(\frac{\Delta t}{M}\right)\right]L_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right)$$

其中  $L_1$  为流动推进步，包含流场及标量场的推进，不含化学反应源项； $L_2$  是化学反应源项的推进。

### 一、 计算步骤

#### 1. 化学反应源项推进

- **化学反应源项推进完全兼容 0 维程序 OpenCFD-Comb 0d，全部代码均重复使用 0 维程序代码。** 0 维程序升级后，将其代码（CHEM\_modules.f90, CHEM\_thermdyn.f90, CHEM\_reactions.f90）覆盖三维程序的相应文件即可。

#### 2. 流动推进

为了节省内存，先进行标量场的时间推进。各标量场可独立推进。在标量场的空间离散中，输出右端项  $du$  及标量扩散导致的热焓输运量：

$$\begin{aligned}q_x &= \rho \sum_{i=1}^N D_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \\q_y &= \rho \sum_{i=1}^N D_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \\q_z &= \rho \sum_{i=1}^N D_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial z}\end{aligned}$$

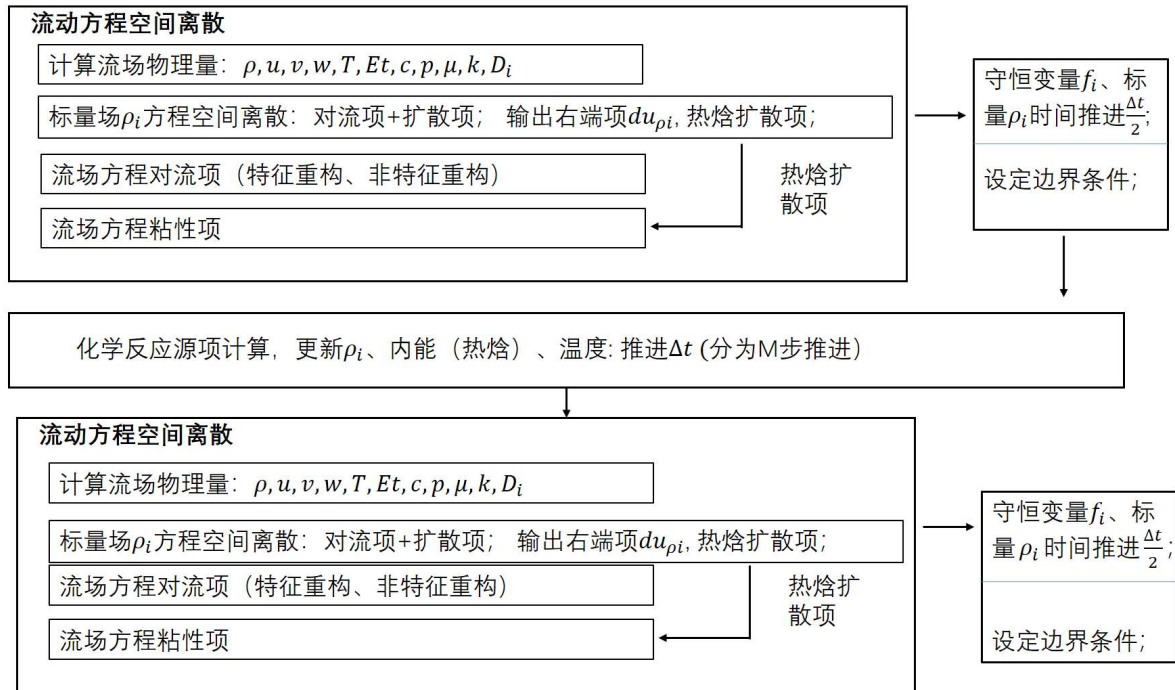
该输运量在能量方程计算中将会使用。为了节约计算量，在能量方程中不需重复计算该量。

#### 3. 标量校正

理论上  $\rho = \sum \rho_i$ 。但实际上，由于  $\rho$  和  $\rho_i$  分别由各自方程独立计算，由于数值误差，难以严格保障  $\rho = \sum \rho_i$ 。因而需要在每个时间步进行校正。校正方法：

1) 令  $\rho_N = \rho - \sum_{i=1}^{N-1} \rho_i$ 。该方法通常在第  $N$  组分（最后一个组分）占比较多的情况使用（例如第  $N$  组分为空气中的氮气）。如第  $N$  组分占比较少，由于数值误差存在，该公式有可能导致其密度为负。

$$2) \text{ 令 } \rho_i^{new} = \rho \frac{\rho_i}{\sum \rho_i}$$



## 二、数据结构

### (一) 全局变量:

#### 1. 守恒变量

- $f(nx, ny, nz, 5)$ : 5 个守恒变量 (质量密度、动量密度、能量密度), 其中能量密度为内能 (不含化学反应能) + 动能。
- $fn(nx, ny, nz, 5)$ : n 时刻的 5 个守恒变量 (Runge-Kutta 方法中使用)。
- $di(1-LAP:nx+LAP, 1-LAP:ny+LAP, 1-LAP:nz+LAP, N\_SPEC)$ : 组分密度  $\rho_i$ , 共  $N\_SPEC$  个。该变量在对流项计算中需要使用, 因而数组定义包含了缓冲区, 供 MPI 交换数据使用。
- $din(nx, ny, nz, N\_SPEC)$ : n 时刻的组分密度。

#### 2. 时间导数量 (即空间离散后的值)

- $du(nx, ny, nz, 5)$ : 5 个方程的时间导数量  $df/dt=du$

#### 3. 流场量

$dimension(1-LAP:nx+LAP, 1-LAP:ny+LAP, 1-LAP:nz+LAP):: d, u, v, w, T, cc, p, Et$   
密度、三个方向的速度分量、温度、声速、压力, 内能 (不含反应焓)

$Amu(nx, ny, nz)$ : 粘性系数

$Amk(nx, ny, nz)$ : 热导系数

$AmD(nx, ny, nz, N\_SPEC)$ : 扩散系数 ( $N\_SPEC$  个组分, 每个组分有自己的扩散

系数)

#### 4. 其它变量

**Rhybrid** (1-LAP:nx+LAP,1-LAP:ny+LAP,1-LAP:nz+LAP): 供混合格式使用 (当 Scheme%Scheme\_Invis == OCFD\_Scheme\_Hybrid 时开辟该数组)

#### (二) 局部变量

无粘项、粘性项 以及标量方程计算中使用各自的临时变量。

注:

1) opencfd-comb 2 的参数文件格式基本上兼容 OpenCFD-SC 2

2) 边界层扰动中, 扰动基频 (**beta**) 单位为 **Hz** (不再是圆频率, 而是频率)