



CHEKIN Formatを使った reactingFoam計算

TM



reactingFoamの概要

- 燃焼反応を伴う熱流体解析コード
- 乱れが強い乱流拡散燃焼が適用対象
- 流体モデル: 圧縮性、浮力、エネルギー方程式を考慮
- 乱流モデル: RANSモデル
- 化学反応モデル: 総括反応
($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)、**(CHEMKIN)でも利用可能**
- 乱流燃焼モデル: PaSR (Partially Stirred Reactor)

素反応

スウェーデンChalmers大学がディーゼルエンジン用に開発。燃焼反応について反応時間に対する流体混合時間の遅れを考慮。

CHEMKIN

- 1980年代に米国Sandia研究所のKeeらによって開発された燃焼反応解析用コード。CHEMKIN II までは研究者間では無償で利用。CHEMKIN IIIからはreaction Designで商用化。
- 内容は端的に言うと、素反応モデルを使った燃焼反応解析に必要な物理量を計算するサブルーチン群。

※素反応モデル燃焼解析では多数の化学種、化学反応式があるが、解析に必要な平均の熱力学関数(例えば比熱)や輸送係数(例えば粘性係数)、化学反応速度の計算が可能。

- CHEMKINを使ったソルバーとしてはeqlib(化学平衡計算)、senkin(0次元反応計算)、premix(1次元予混合火炎計算)などがある。フォーマットは商用CFDコードでも利用されている。
- 燃焼反応だけでなく、プラズマ、CVD、触媒反応など素反応が重要な役割をもつ化学反応計算に利用可能。

GRIMECH

👉 米国 Gas Research Institute (現 Gas Technology Institute) が開発した天然ガス (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) 燃焼解析用の反応メカニズムモデル → (詳しくは [Berkley Univのホームページ](#) で)

👉 ver.1.2, ver2.11, ver.3.0 がリリースされている。

👉 ver.3.0 の内容は以下の3つのファイル

① **grimech30.dat**: CHEMKIN形式の反応メカニズムと反応定数
(今回は **chem.inp**)

② **thermo30.dat**: NASA多項式定数形式の熱化学データ
(今回は **therm.dat**)

③ **transport.dat**: Sandia火炎コード形式の輸送物性値定数
(今回はない)

熱力学関数

定圧比熱 $\frac{C_p^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4$

エンタルピー $\frac{H^0}{RT} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T}$

エントロピー $\frac{S^0}{RT} = a_{1k} \ln T + a_{2k}T + \frac{a_{3k}}{2}T^2 + \frac{a_{4k}}{3}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^5 + a_{7k}$

理想気体を仮定すると熱力学関数は温度だけの関数となる。
 a_{1k} から a_{7k} の7つの定数を決めればよい。(NASA形式)

therm.dat

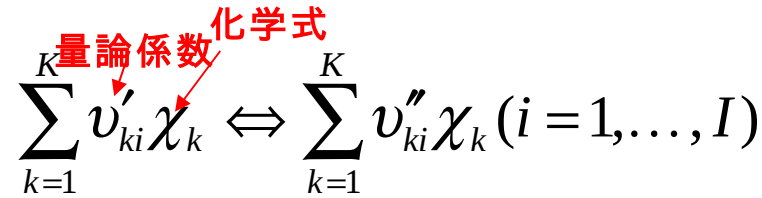
オリジナルは300だが、
OpenFoamではエラー
となるので
200に修正している。

```
THERMO ALL
  300.000 1000.000 5000.000
! GRI-Mech Version 3.0 Thermodynamics released 7/30/99
! NASA Polynomial format for CHEMKIN-II
! see README file for disclaimer
O      L 1/90O  1      G 200.000 3500.000 1000.000  1
2.56942078E+00-8.59741137E-05 4.19484589E-08-1.00177799E-11 1.22833691E-15  2
2.92175791E+04 4.78433864E+00 3.16826710E+00-3.27931884E-03 6.64306396E-06  3
-6.12806624E-09 2.11265971E-12 2.91222592E+04 2.05193346E+00  4
O2     TPIS89O  2      G 200.000 3500.000 1000.000  1
3.28253784E+00 1.48308754E-03-7.57966669E-07 2.09470555E-10-2.16717794E-14  2
-1.08845772E+03 5.45323129E+00 3.78245636E+00-2.99673416E-03 9.84730201E-06  3
-9.68129509E-09 3.24372837E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00  4
H      L 7/88H  1      G 200.000 3500.000 1000.000  1
2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22  2
2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15  3
2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01  4
```

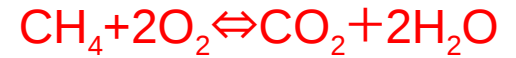
化学種	日付	原子	原子の数	状態 (Gはガス)	最低温度	最高温度	基準温度
高温用a1		高温用a2		高温用a3	高温用a4	高温用a5	
高温用a6		高温用a7		低温用a1	低温用a2	低温用a3	
低温用a4		低温用a5		低温用a6	低温用a7		

化学反応速度

化学反応式



例



k種の化学反応速度 $\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad (k = 1, \dots, K)$

$$v_{ki} = v''_{ki} - v'_{ki}$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_{ki}}$$

k種の正反応定数

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right)$$

k種の逆反応定数

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}}$$

chem.inp

! GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 CHEMKIN-II format
! See README30 file at anonymous FTP site unix.sri.com, directory gri;
! WorldWideWeb home page http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ or
! through http://www.gri.org , under 'Basic Research',
! for additional information, contacts, and disclaimer

今回使用する化学反応データセットは、GRIMECH3.0

ELEMENTS

O H C N AR
END

ELEMENTS

使用する原子の指定 (5原子)

SPECIES

H2 H O O2 OH H2O HO2 H2O2
C CH CH2 CH2(S) CH3 CH4 CO CO2
HCO CH2O CH2OH CH3O CH3OH C2H C2H2 C2H3
C2H4 C2H5 C2H6 HCCO CH2CO HCCOH N NH
NH2 NH3 NNH NO NO2 N2O HNO CN
HCN H2CN HCNN HCNO HOCN HNCO NCO N2
AR C3H7 C3H8 CH2CHO CH3CHO
END

SPECIES

使用する原子の指定 (53種)

!THERMO

! Insert GRI-Mech thermodynamics here or use in default file

!END

REACTIONS

2O+M<=>O2+M 1.200E+17 -1.000 .00
M= H2/ 2.40/ H2O/15.40/ CH4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO2/ 3.60/ C2H6/ 3.00/ AR/ .83/
O+H+M<=>OH+M 5.000E+17 -1.000 .00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+H2<=>H+OH 3.870E+04 2.700 6260.00
O+HO2<=>OH+O2 2.000E+13 .000 .00
O+H2O2<=>OH+HO2 9.630E+06 2.000 4000.00
O+CH<=>H+CO 5.700E+13 .000 .00
O+CH2<=>H+HCO 8.000E+13 .000 .00
O+CH2(S)<=>H2+CO 1.500E+13 .000 .00
O+CH2(S)<=>H+HCO 1.500E+13 .000 .00
O+CH3<=>H+CH2O 5.060E+13 .000 .00
O+CH4<=>OH+CH3 1.020E+09 1.500 8600.00
O+CO(M)<=>CO2(+M) 1.800E+10 .000 2385.00

REACTIONS

使用する化学反応の指定
(正逆反応の合計 325反応)

化学反応式 A_i β_i E_i

3体反応促進係数

2011/12/23

オーストラリアCAE初心者勉強会東海下省略

CHEMKIN Transport Properties

$$\text{純物質の粘性係数 } \eta_k = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m_k k_B T}}{\pi \sigma_k^2 \Omega^{(2,2)}}$$

$$\text{純物質の相互拡散係数 } D_{jk} = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k_B^3 T^3 / m_{jk}}}{P \pi \sigma_{jk}^2 \Omega^{(1,1)}}$$

$$\text{純物質の熱伝導率 } \lambda_k = \frac{\eta_k}{M_k} (f_{trans.} C_{v,trans.} + f_{rot.} C_{v,rot.} + f_{vib.} C_{v,vib.})$$

σ_k : Lennard – Jones 衝突直径, m_k : 分子量, k_B : ボルツマン定数, T : 温度, P : 圧力,
 $\Omega^{(2,2)} = \Omega^{(2,2)}(T_k^*, \delta_k^*)$: 衝突積分, $\Omega^{(1,1)} = \Omega^{(1,1)}(T_{jk}^*, \delta_{jk}^*)$: 衝突積分

$$T_k^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_k}, \quad T_{jk}^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{jk}} : \text{縮退温度}$$

$$\delta_k^* = \frac{1}{2} \frac{\mu_k^2}{\varepsilon_k \sigma_k^3}, \quad \delta_{jk}^* = \frac{1}{2} \mu_{jk}^{*2} : \text{縮退ダイポールモーメント}$$

$$m_{jk} = \frac{m_j m_k}{m_j + m_k}$$

C_v : モル熱容量, *trans. rot. vib.* の添え字はそれぞれ並進、回転、振動モード

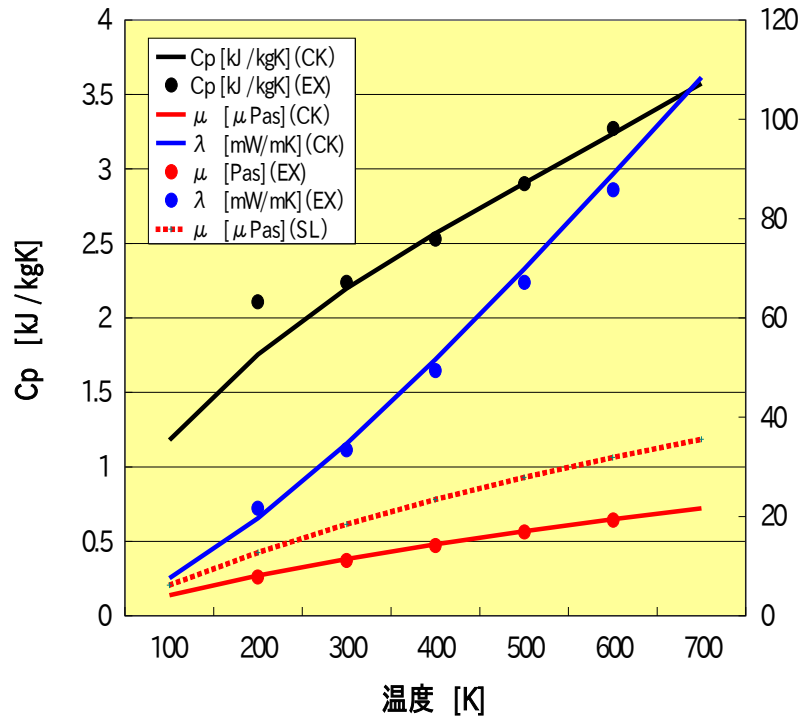
trandat

1列目 0:単原子分子 1:線形分子 2:非線形分子
2列目 Lennard-Jonesポテンシャル 井戸深さ ϵ/kb [K]
3列目 Lennard-Jonesポテンシャル 衝突直径 $\sigma[\text{\AA}]$
4列目 双極子モーメント μ [Debye]
5列目 分極率 α [\AA^3]
6列目 回転緩和衝突数(T=298K) Zrot

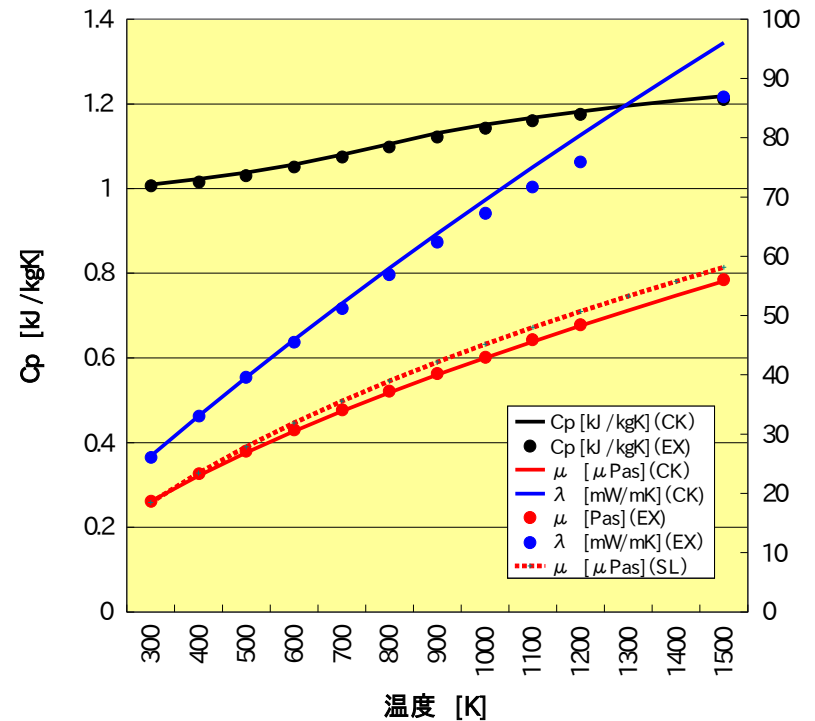
AR	0	136.500	3.330	0.000	0.000	0.000
C	0	71.400	3.298	0.000	0.000	0.000 ! *
C2	1	97.530	3.621	0.000	1.760	4.000
C2O	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 ! *
CN2	1	232.400	3.828	0.000	0.000	1.000 ! OIS
C2H	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500
C2H2	1	209.000	4.100	0.000	0.000	2.500
C2H2OH	2	224.700	4.162	0.000	0.000	1.000 ! *

輸送係数比較

メタンの輸送係数



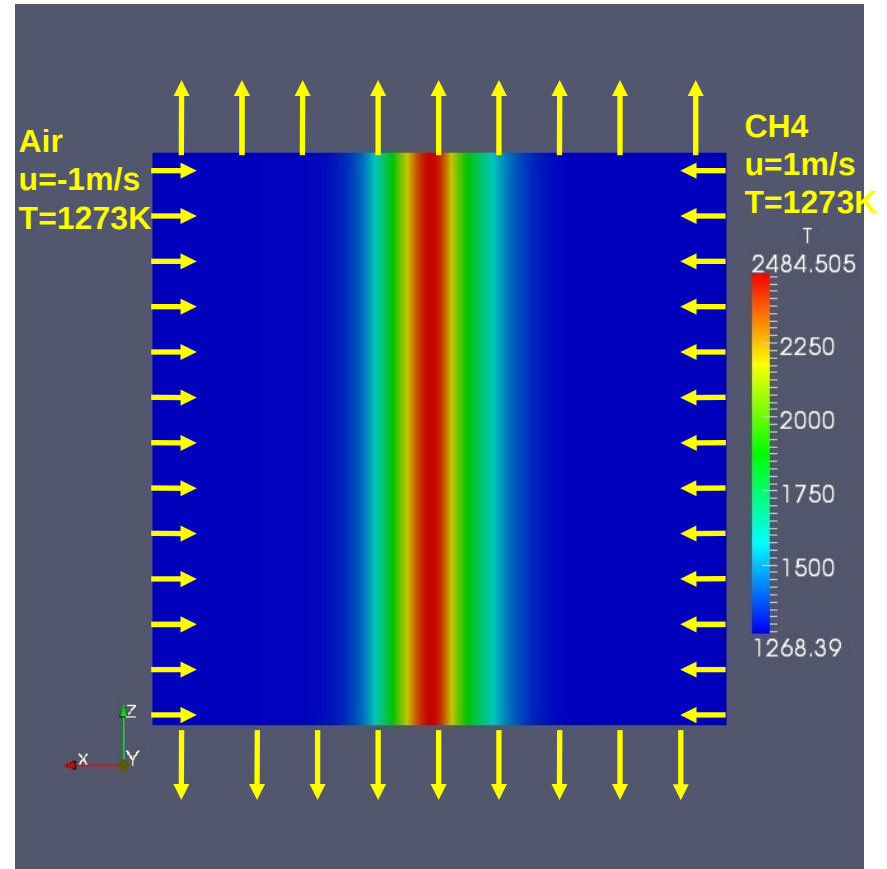
空気の輸送係数



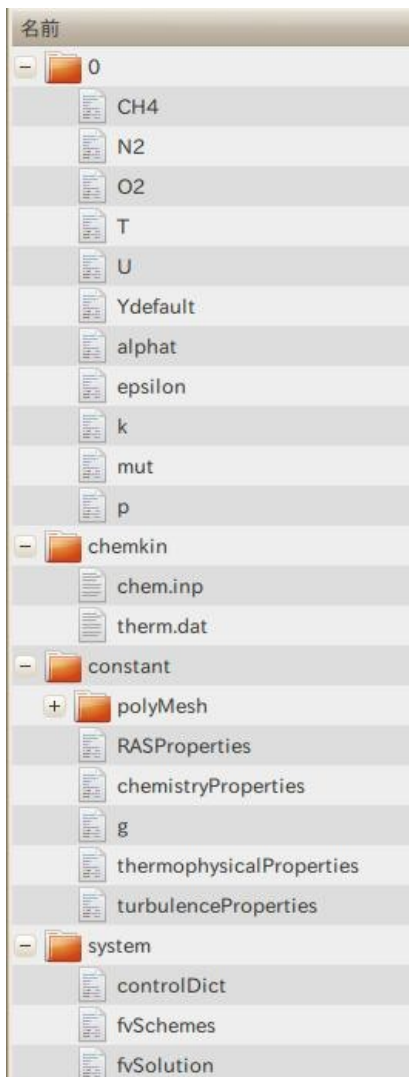
CK:CHEMKIN EX:Experiment, SL:Sutherland (OpenFOAM)

解析例題

- メタン空気2次元対向流層流火炎 (定常問題)
- / tutorial/combustion/reacting Foam/couterflowflame2Dがベース
- ベースは総括反応⇒素反応モデル **GRIMech ver3.0**
- ベースは乱流拡散炎用モデル⇒乱流燃焼モデル **off**
- ベースは $k-\epsilon$ 標準乱流モデル⇒乱流モデル **laminar**
- GRIMECHは常圧で1273K程度以上でないと燃焼反応を開始しない。流入条件を**T=1273K**に設定。



ファイル構造



t=0の初期値と境界条件のディレクトリ

- ・CH₄質量分率

モル分率でな

いので注意

- ・N₂質量分率
- ・O₂質量分率
- ・T(温度)
- ・U(速度)
- ・Ydefault(その他の化学種の質量分率)
- ・ α t(乱流熱拡散率)
- ・ ϵ (乱流エネルギー散逸率)
- ・k(乱流エネルギー)
- ・ μ t(乱流粘性係数)

chemkin形式ファイルのディレクトリ

- ・原子、化学種、化学反応式データセット **inp拡張子では表示不可なので**

注意

constantディレクトリ

- ・メッシュディレクトリ
- ・レイノルズ平均乱流モデルの選択
- ・化学反応式の解法の指定、乱流燃焼モデルの使用の有無
- ・重力の指定
- ・熱力学関数用データセット、化学反応式データセットの指定
- ・乱流モデルの選択 (RAS等)

systemディレクトリ

- ・計算条件ファイル
- ・離散化手法の選択
- ・行列式解法の選択、収束条件の設定

thermophysicalProperties

- thermoType
hsPsiMixtureThermo<reactingMixture<gasThermoPhysi
cs>>;
- inertSpecie N2;
- CHEMKINFile "\$FOAM_CASE/chemkin/chem.inp";
- CHEMKINThermoFile
"\$FOAM_CASE/chemkin/therm.dat";

chemistryProperties

```
psiChemistryModel ODEChemistryModel<gasThermoPhysics>;
chemistry          on;
chemistrySolver    ode;           →反応計算用ソルバーの指定:ode
initialChemicalTimeStep 1e-07;
turbulentReaction  off;         →乱流燃焼モデルのスイッチ
odeCoeffs          →odeのオプション
{
  solver            SIBS;        →他オプション(RK, KRR4)
  eps               0.05;        →小さい方が計算は安定化
}
Cmix               Cmix [ 0 0 0 0 0 0 0 ] 0.1; →乱流燃焼モデルの定数
                                                         0~1の値が取れる。
                                                         値が大⇒乱流混合の影響大。
                                                         今回は影響なし。
```

ODEオプション

ODEは初期値問題用の連立常微分方程式ソルバー
素反応メカニズムは時定数が反応によって大きく異なる。
一般に計算が不安定なStiff problem (硬い問題)となる。
安定した計算をするため陰解法で行う方がよい。

OpenFOAMでは以下の解法がある。

- **RK:Runge-Kutta (陽的5次精度ルンゲクッタ法)**

Non-Stiff用。Cash-Karpの方法,誤差評価によって時間ステップ制御。

- **KRR4:Kaps-Rentrop (半陰的4精度ルンゲクッタ法)**

Stiff用。Karps,Rentrop,Rosenbrockの方法。誤差評価によって時間ステップ制御。

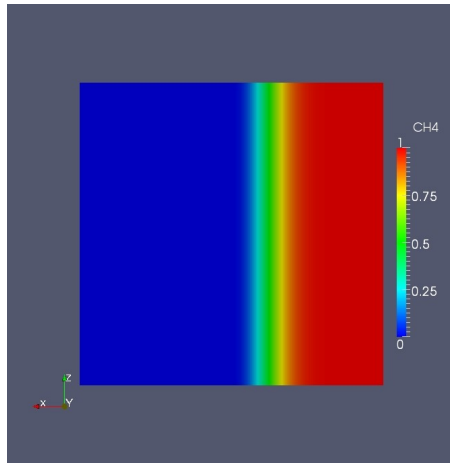
- **SIBS:Semi-Implicit Bulirsh-Stoer (半陰的ブリルシュ・ストア法)**

2011/12/23 Stiff用。リチャードソン補外法の種類。一般的に高速。
オープンCAE初心者勉強会東海 10

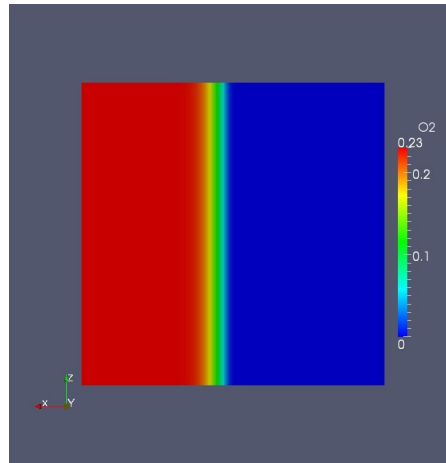
controlDict

- application reactingFoam;
- startFrom latestTime;
- startTime 0;
- stopAt endTime;
- endTime 0.3;
- deltaT 1e-3;
- adjustTimeStep yes; 発散まではnoとすると計算量が減。
- maxCo 0.1; クーラン数→発散したら、小さくする。

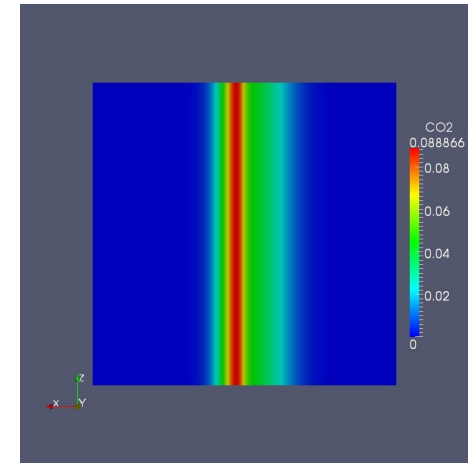
解析結果



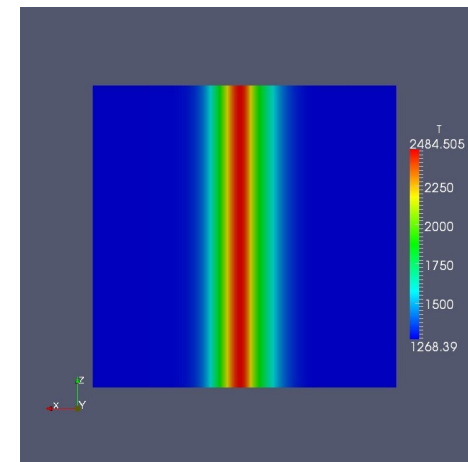
CH4質量分率



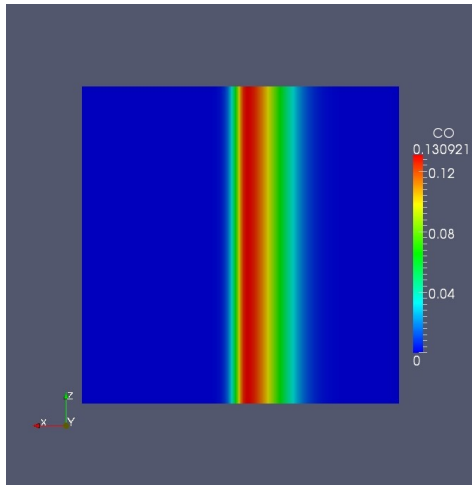
O2質量分率



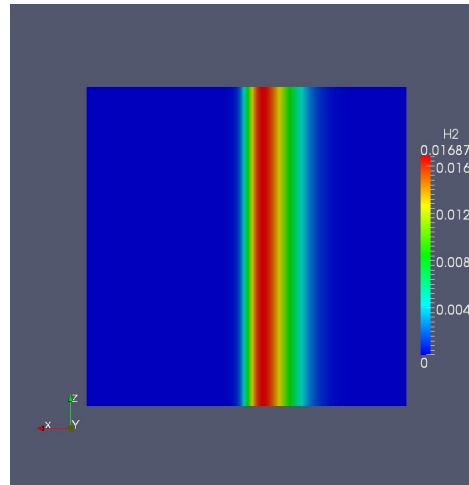
CO2質量分率



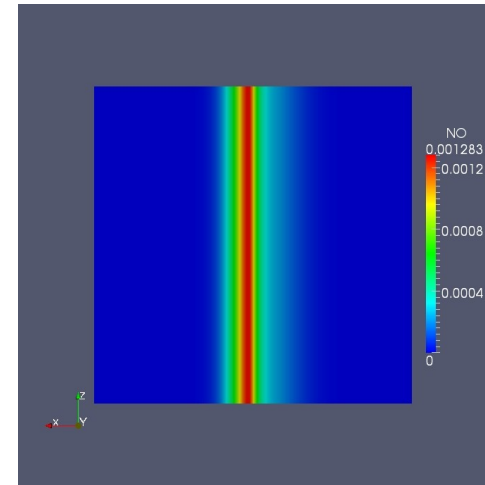
解析結果



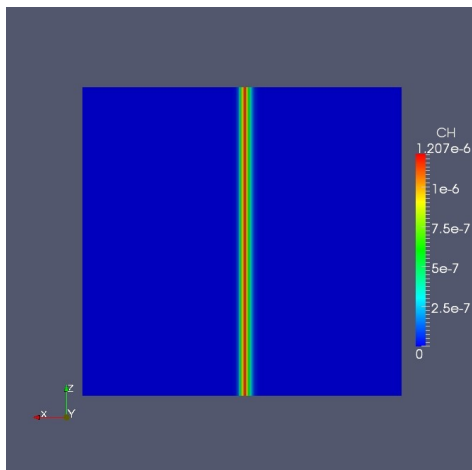
CO質量分率



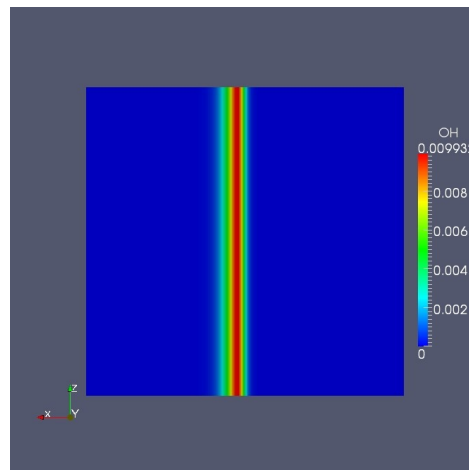
H2質量分率



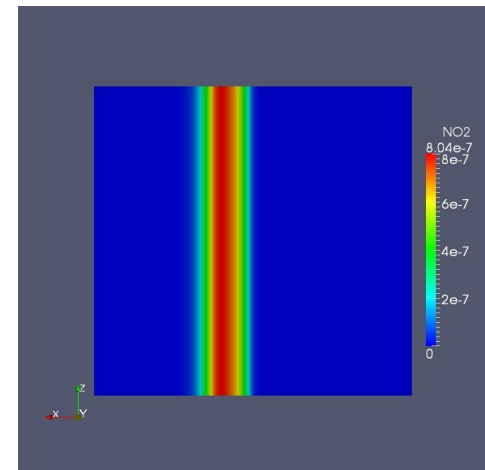
NO質量分率



2011/12 CH質量分率

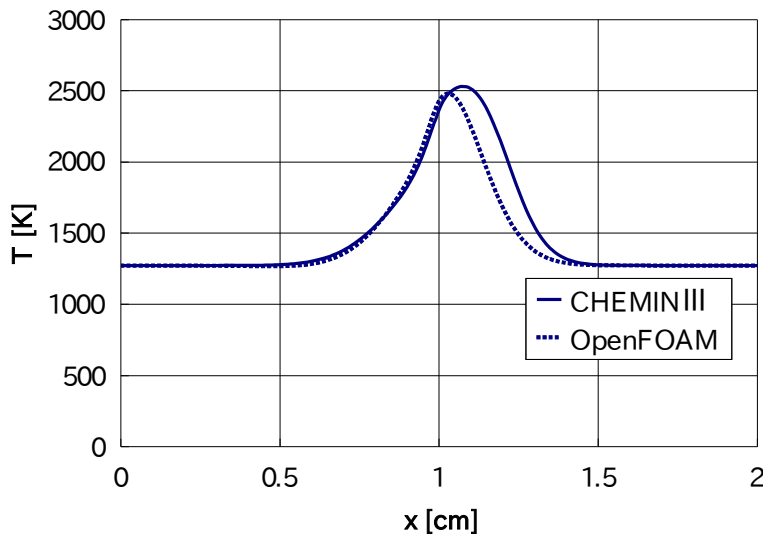


オープンCOA種目分率勉強会東海 NO2質量分率

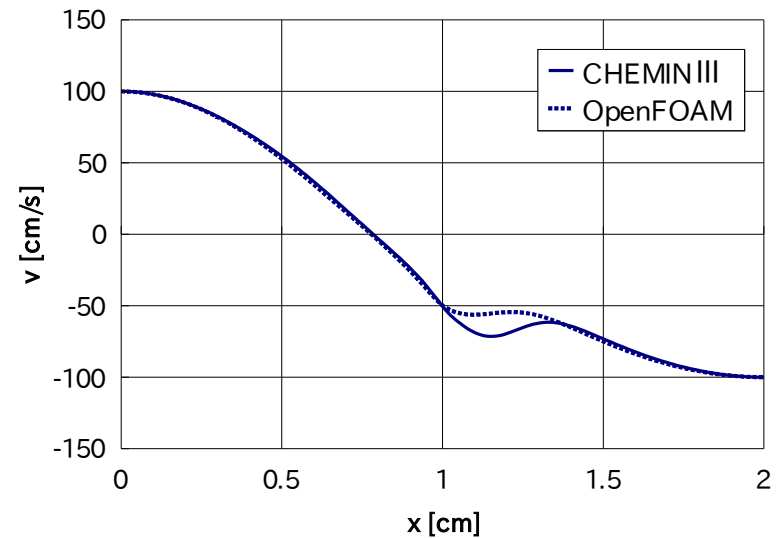


CHEMKIN III との比較

CH4-Air拡散火炎の構造



CH4-Air拡散火炎の構造

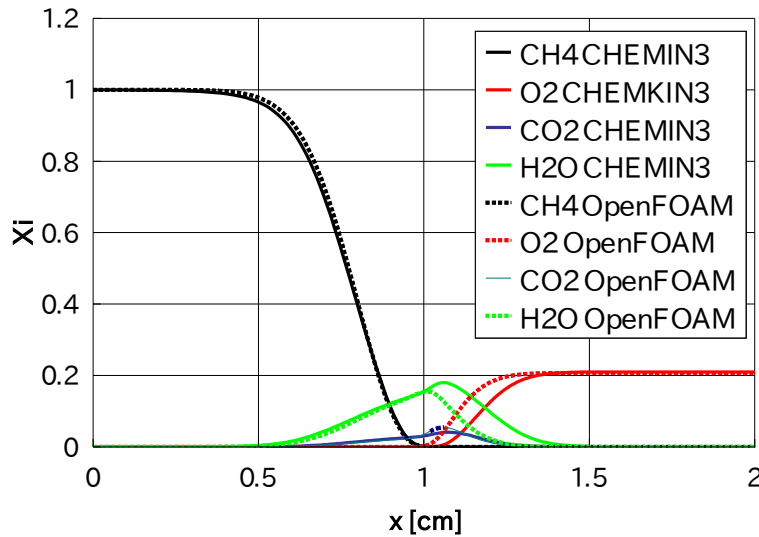


CHEMKIN III (reaction DESIGNの商用コード)のOPPDIFFの計算結果と比較。

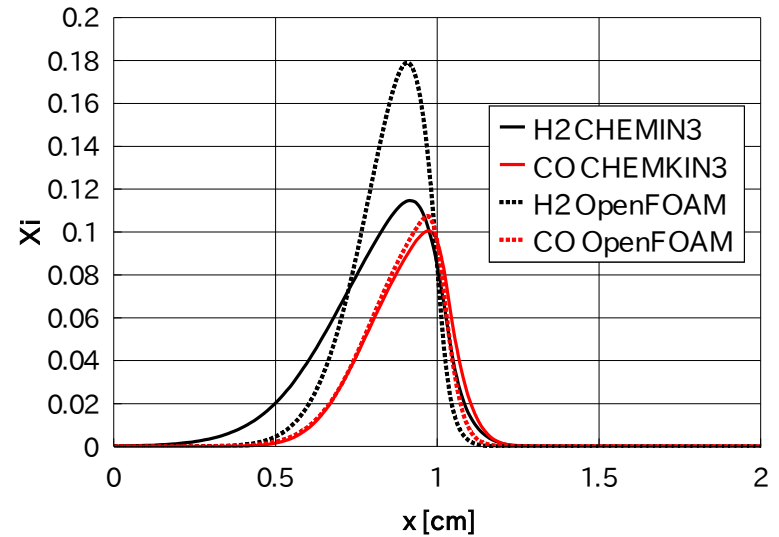
CH4側の火炎温度が低く火炎帯が薄い。火炎温度が低い部分が流速が小さい。

CHEMKIN III との比較

CH4-Air拡散火炎の構造



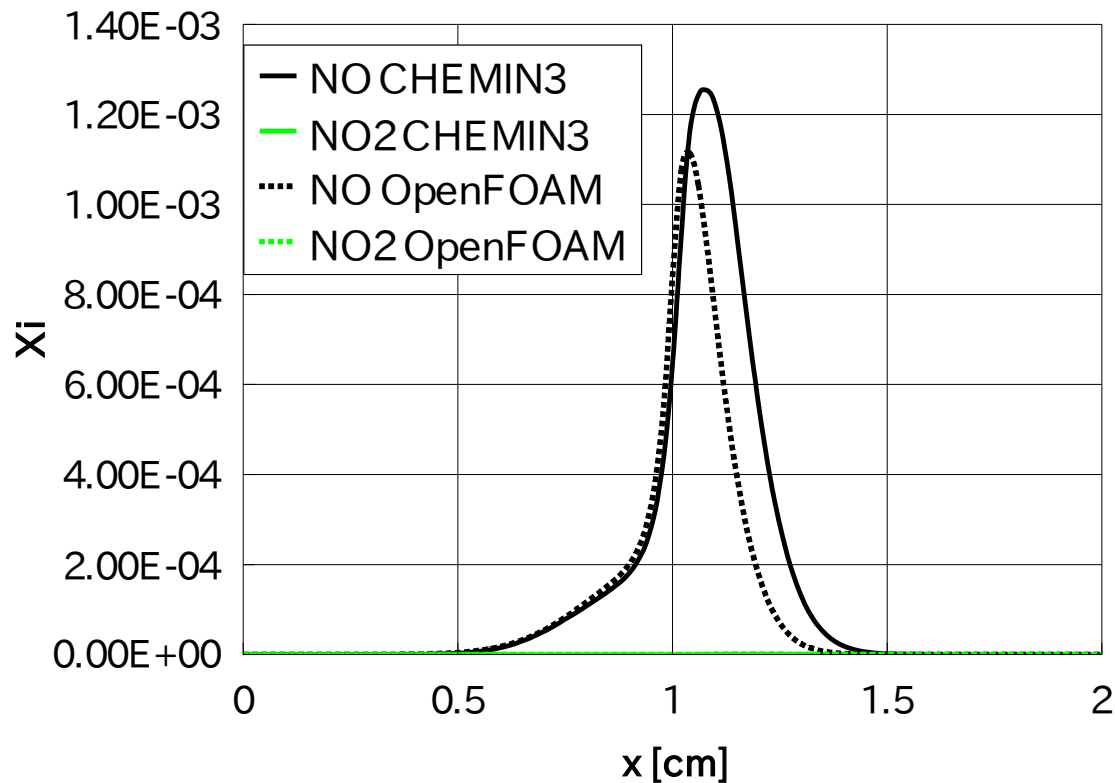
CH4-Air拡散火炎の構造



火炎帯が薄い。特にH2モル分率は1.5倍大きい。

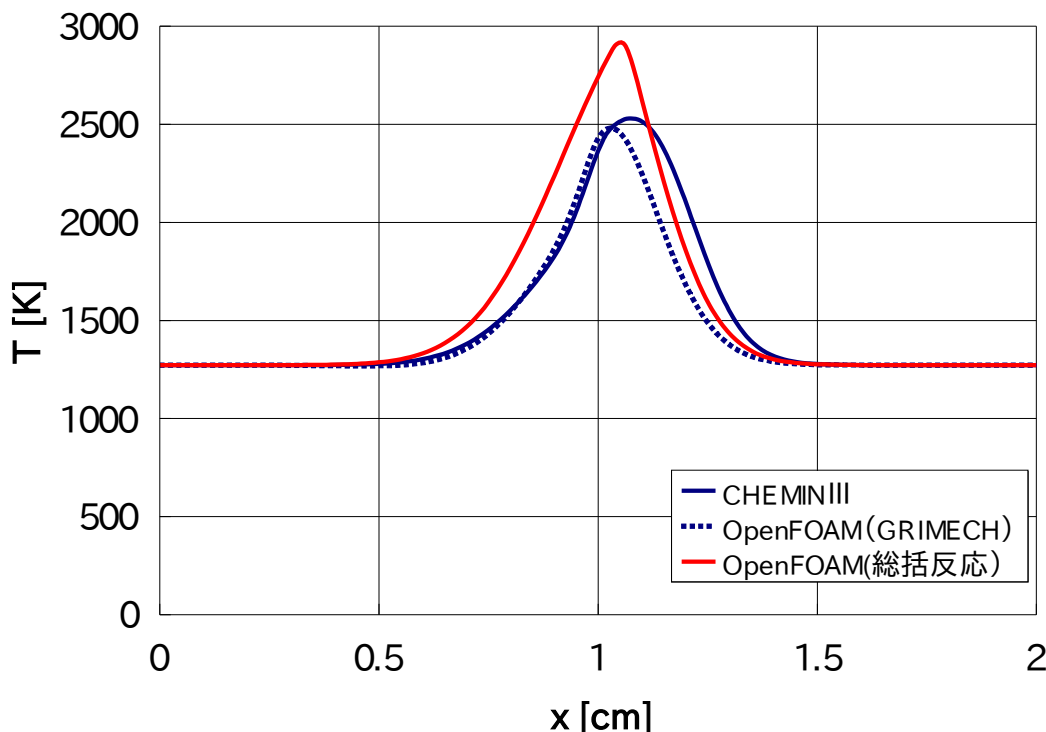
CHEMKIN III との比較

CH4-Air拡散火炎の構造



総括反応との比較

CH₄-Air拡散火炎の構造



チュートリアル of 総括反応
を使って計算を実施。

火炎温度や火炎帯厚みが
全く異なる。

<最高火炎温度>
断熱火炎温度

2650K

CHEMKIN III

2530K

OpenFOAM+GRIMech 2477K

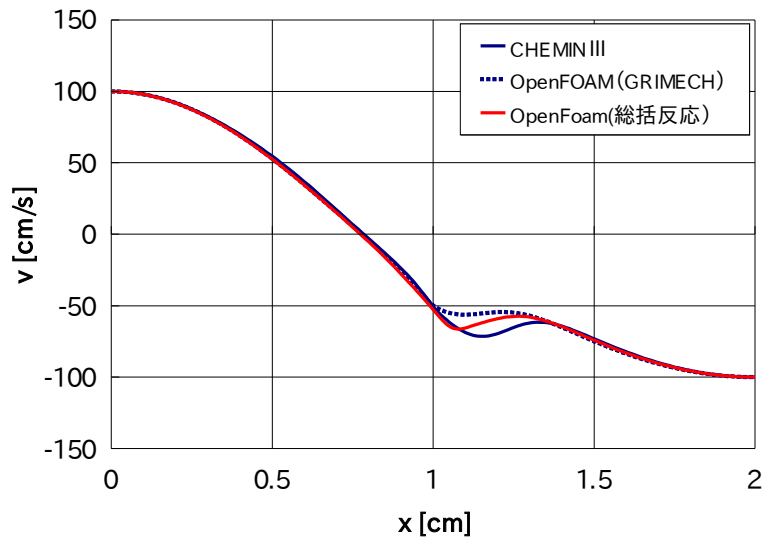
OpenFOAM (総括反応) 2900K

火炎温度が2900Kはありえない。

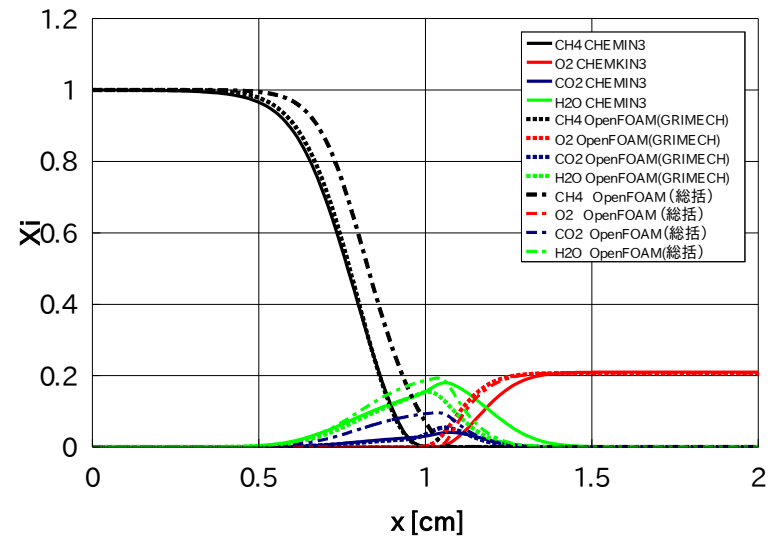
⇒素反応モデルを使う意義がここにある。

総括反応との比較

CH4-Air拡散火炎の構造



CH4-Air拡散火炎の構造



まとめ

- / tutorial/combustion/reactingFoam/couterflowflame2Dにおいて燃焼モデルをGRIMECH ver.3.0使ってメタン空気2次元対向流層流拡散火炎の計算を実施した。
- CHEMKIN IIIと比較すると火炎帯の薄くなり、輸送係数(粘性係数、熱伝導率、拡散係数)のモデル異なるものと推測される。
- 課題1: 輸送係数(粘性係数、熱伝導率、拡散係数)の多成分効果や温度依存性をどのように組み入れるか?
- 課題2: 上流での流体温度が低い場合の着火方法?

参考文献

- ✦ <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
- ✦ CHEMKIN-III: A FORTRAN CHEMICAL KINETICS PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GASPHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS
Robert J. Kee, Fran M. Rupley, and Ellen Meeks (Thermal and Plasma Processes Department) and James A. Miller (Combustion Chemistry Department) Sandia National Laboratories

補足：1.7.xと2.0との相違

	1.7.x	2.0.1
fvSolution	PISO	PIMPLE
fvscheme	$\text{div}((\mu\text{Eff}*\text{dev2}(\text{grad}(\text{U}).\text{T}()))$ Gauss linear;	$\text{div}((\mu\text{Eff}*\text{dev2}(\text{T}(\text{grad}(\text{U}))))$ Gauss linear;
chemistry properties	ODESolver SIBS;	solver SIBS;