

Разработка адаптивных алгоритмов и программных комплексов автоматизированной генерации кинетических механизмов для предсказательного многомасштабного моделирования многофазных неравновесных процессов в энергетике и авиакосмической промышленности

Ковалев* В.Л., Ветчинкин*[§] А.С., Адамсон[†] С.О.

** МГУ им. М.В. Ломоносова, механико-математический ф-т, Институт механики МГУ, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия*

[†] МГУ им. М.В. Ломоносова, химический ф-т, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия

[§] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Косыгина 4, Москва 119991, Россия

Одной из важнейших фундаментальных задач является создание многоуровневых моделей и соответствующих программных средств их реализации для исследования неравновесных физико-химических процессов, в частности, в перспективных авиационных двигателях и энергетических установках. На основе проведенных фундаментальных исследований нами созданы высокопроизводительный программный модуль ChemPhysRate автоматизированной генерации и редукции кинетических механизмов физико-химических процессов и начата разработка технологии его применения на суперкомпьютерах совместно с высокопроизводительным вычислительным комплексом ЛОГОС и другими вычислительными системами. Нами созданы программные блоки, автоматически определяющие ключевые реакции из набора элементарных стадий на основе оценок чувствительности коэффициентов скоростей и сравнения результатов расчетов модельных неравновесных течений с имеющимися экспериментальными данными.

Программный комплекс ChemPhysRate проверялся на основе расчетов горения авиационного топлива в потоке воздуха, что находит практическое применение для создания новых авиационных турбин, использующих коммерческие виды авиационного керосина. Нами моделировалось горение в камере сгорания перспективного авиационного двигателя ТРД-500 при помощи многомасштабного моделирования. Такой многоуровневый подход предполагает серию исследований как физики элементарного акта реакции, так и моделирования горения потока в камере. На основе выполненных нами расчетов ab initio коэффициентов скоростей элементарных стадий реакции было выполнено редуцирование кинетического механизма и проведено сравнение результатов с существующими экспериментальными данными.

Использовались методы теории строения и динамики молекулярных систем –

квантовой химии, квантовой и классической динамики молекулярных столкновений, статистические методы теории абсолютных скоростей реакций и вероятностей распада реакционных интермедиатов. Нами исследована связь связи скоростей элементарных стадий процессов, которые определяются квантово-механическими данными интермедиатов, и макроскопическими параметрами в задачах течения многофазных сред с химическими и физическими превращениями при отсутствии термодинамического равновесия. В таких процессах описание химических превращений через статистически усредненные константы скоростей реакций представляется недостоверным и необходимо детальное рассмотрение динамики столкновений с детальным квантово-механическим определением скоростей элементарных стадий для неравновесной среды. С этой целью нами разработан новый метод расчета столкновений со стохастической итерацией. Этот метод не только позволит вычислить кинетические параметры в условиях, недостижимых для лабораторного эксперимента или для экспериментально не наблюдаемых элементарных стадий, но и учесть отклонения локальных макроскопических условий от равновесия, описываемого распределением Максвелла-Больцмана.

Для расчета кинетических коэффициентов нами разработан численный алгоритм на основе статистического приближения и квантовомеханических вычислений. Применялся также метод квазистационарного равновесия и выделение основных реакций на основе анализа чувствительности. Вычисление параметров реагентов и переходных состояний осуществлялось с помощью современных неэмпирических методов квантовой химии. Применена двухстадийная схема оценки энергий системы в экстремальных точках поверхности потенциальной энергии (энергии исходных соединений, продуктов реакции и переходных состояний). На первом шаге оценка проводилась в приближении функционала плотности, что гарантирует достаточную точность геометрических параметров и разумную оценку энергий экстремумов. На втором шаге давалось уточнение результатов для экстремальных точек в повторной серии расчетов с использованием метода связанных кластеров и многоконфигурационных подходов. В качестве базового метода расчета экстремальных точек поверхности потенциальной энергии, отвечающих стабильным изомерам состава C_2H_3O и седловым точкам был использован метод функционала плотности. Для выбора оптимальной методики были проведены расчеты экстремальных точек реакции ацетилена с гидроксильным радикалом, а также равновесной геометрической конфигурации симметричного (C_{2v}) ван-дер-ваальсова комплекса $HC=CH..OH$ ($C1$) с использованием гибридного функционала B3LYP, а также мета функционалов класса M06 (M06 и M06-2x) (рис. 1).

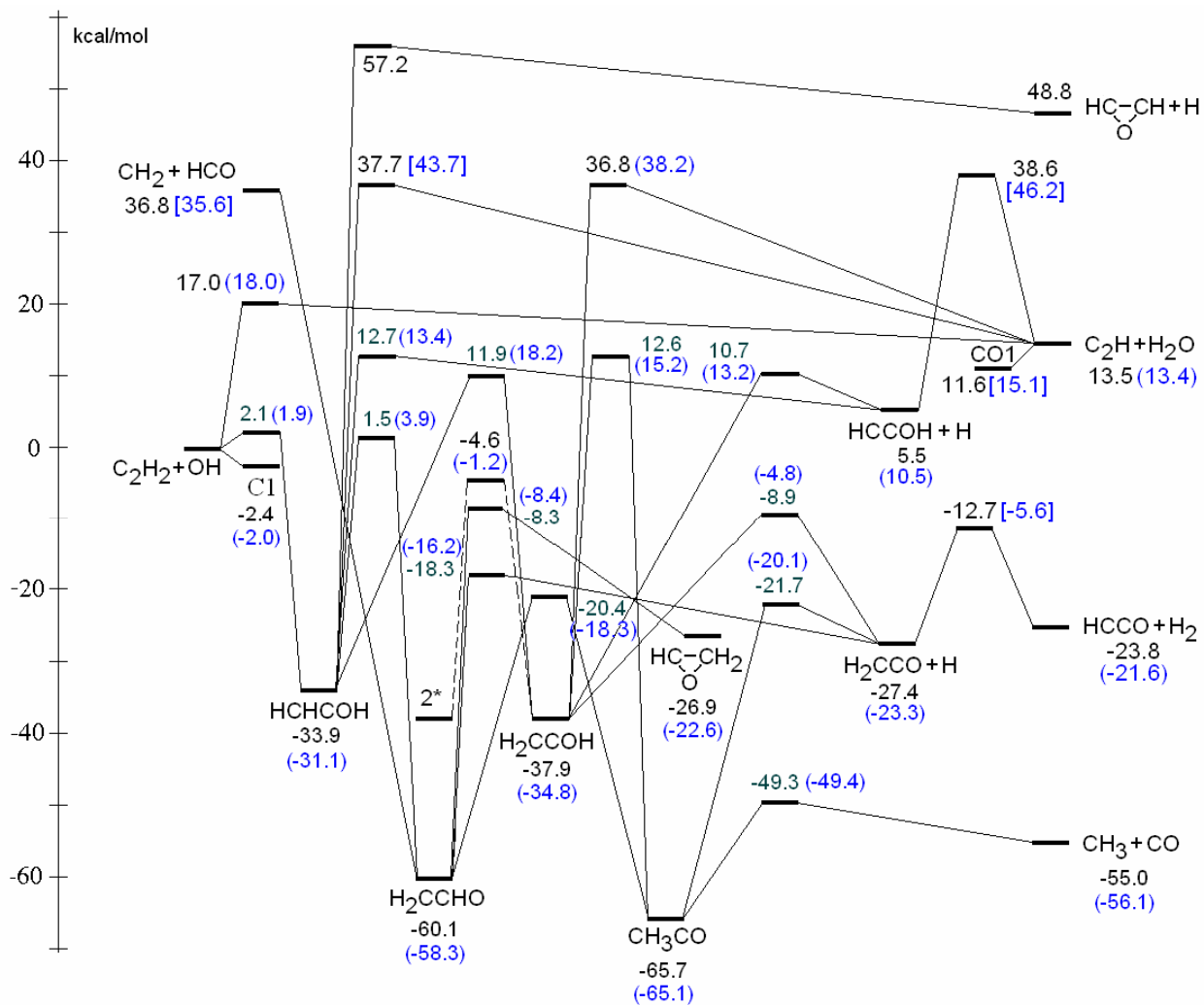


Рис.1. Детальная схема реакции $C_2H_2 + OH$. Приближение DFT/M06-2x. Результаты из Yi-hong Ding, Xiang Zhang, Ze-sheng Li, Xu-gi Huang, and Chia-chung Sun. 2001. *J. Phys. Chem. A*. **105**:8206-8215 даны в квадратных скобках, результаты из Senosiain J. P., S. J. Klippenstein, J. A. Miller. 2005. *J. Phys. Chem. A*. **109**:6045-6055 приведены в круглых скобках. Все энергии приведены в ккал/моль.

В качестве примера горения суррогата топлива в воздухе, нами было проведено численное моделирование горения авиационного керосина в камере сгорания ТРД-500. Расчет выполнялся с использованием улучшенного редуцированного кинетического механизма, константы были рассчитаны на нашем комплексе ChemPhysRate.

Нами использовался, созданный с помощью программного комплекса ChemPhysRate, улучшенный редуцированный механизм, состоящий из 43 веществ и 90 обратимых реакций. Суррогат топлива состоял из $C_{10}H_{22}$ $1.64e-2$, C_6H_{14} $1.24e-3$, C_6H_6 $2.2e-3$, O_2 $2.2e-1$ мольных долей. Полное давление было около 9 атм. Выход по массе составлял 0.1 кг/с. Расчеты выполнялись на программы ANSYS CFX 12.1, использовалось 192 ядра. Количество элементов было около 56 млн., узлов – 26 млн. Производительность кластера была равна

1690 Гфлопс. Результаты представлены на рис. 2. Рассчитанный выход продукта хорошо согласуется с экспериментальными данными. Получено, что радикал ОН играет ключевую роль в скорости процесса, установления распределения температуры и скорости образования продуктов горения, особенно CO, см. рис.2.

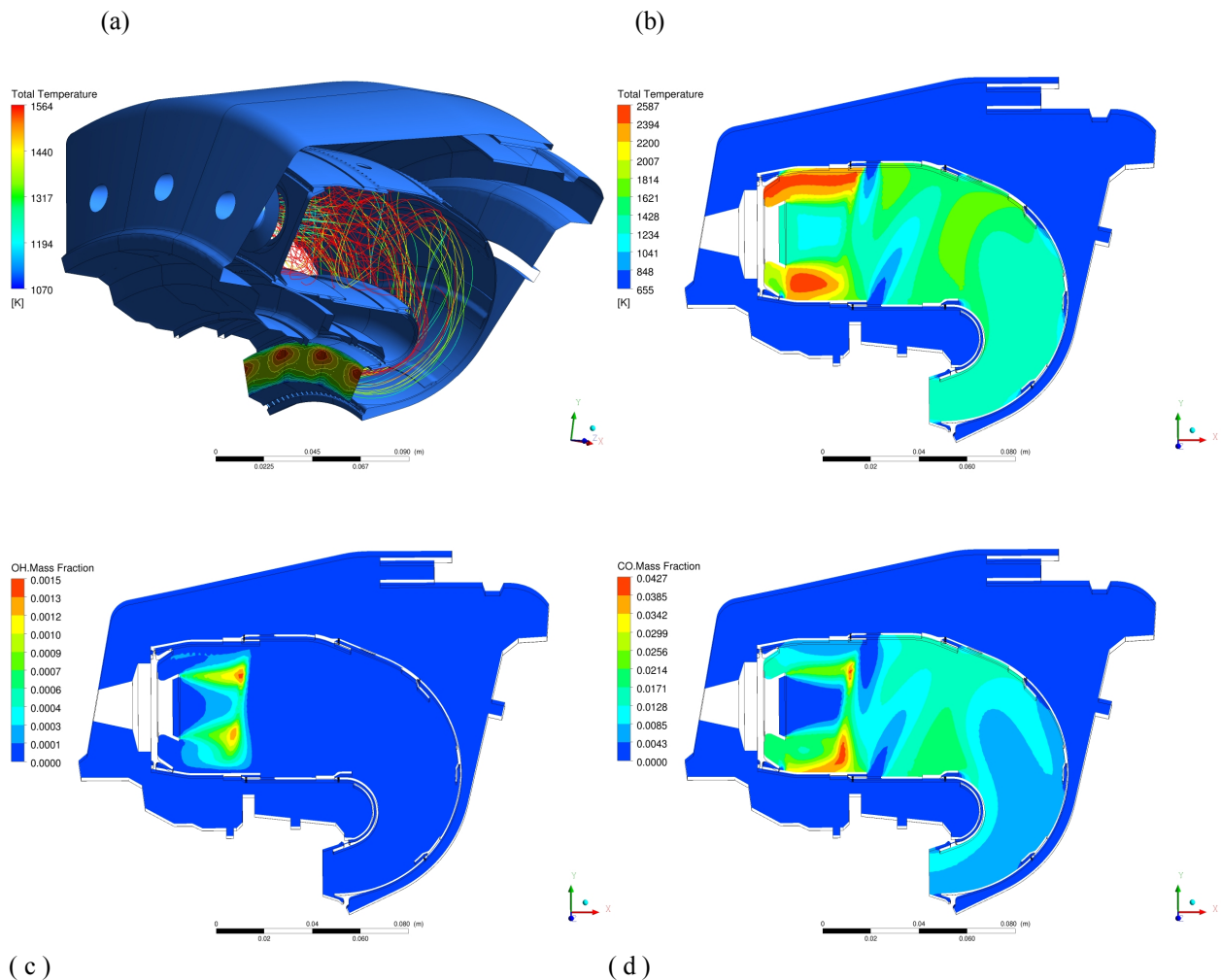


Рис. 2. Сегмент камеры сгорания ТРД-500. Рис. (а) показывает распределение скоростей потока, (b) дает распределение температуры, К, (с) – распределение концентраций радикала ОН (в нормализованных массовых долях) и (d) дает выход CO (в нормализованных массовых долях).

Проведенное моделирование позволило дать рекомендации по улучшению конструкции камеры сгорания ТРД-500 и показала эффективность использования комплекса ChemPhysRate. Ближайшей задачей является интеграция комплекса ChemPhysRate с системой ЛОГОС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-01-12091 офи_м).

Литература

1. Vetchinkin A.S., Kovalev V.L. Reduced kinetic mechanism of the n-butane combustion in air at $T=1000\text{K} - 2200\text{K}$ and $P=1-10\text{ atm}$. Proceeding of the III International Conference "Atmosphere, Ionosphere, Safety" (AIS-2012) Kaliningrad, Russia, June 24-30, 2012, annotated edition, ed. by G.V.Golubkov. p. 45
2. S.O. Adamson, E. R. , Sayfutyarova., A. A. Buchachenko, A. S. Vetchinkin, V. L. Kovalev. Ab Initio Study of the Acetylene - Hydroxyl-radical Reaction. Proceeding of the III International Conference "Atmosphere, Ionosphere, Safety" (AIS-2012) Kaliningrad, Russia, June 24-30, 2012, annotated edition, ed. by G.V.Golubkov., p.203.
3. Vetchinkin A.S., Kovalev V.L. Modeling of the acetylene autoignition by the shock waves. Proceeding of the III International Conference "Atmosphere, Ionosphere, Safety" (AIS-2012) Kaliningrad, Russia, June 24-30, 2012, annotated edition, ed. by G.V.Golubkov., p. 43
4. Вагнер А.В., Ветчинкин А. С., Ковалев В.Л. Моделирование воспламенения авиационного керосина ударной волной. Вестник Московского университета. Серия 1, Математика. Механика. 2013.№6.
5. Ветчинкин А. С., Ковалев В.Л. Моделирование воспламенения n-бутана ударной волной. Девятая Международная конференция по Неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ'2012), г. Алушта (Крым), 25-31.05.2012 г., Сб. тезисов докладов
6. Адамсон С.О., Ветчинкин А.С.; Ковалев В.Л.; Ab Initio Study of kinetic of the Acetylene - Hydroxyl-radical Reaction. // Combustion and Flame. 2013. v.161
7. Ковалев В.Л., А.С Ветчинкин, А.В. Вагнер, С.О. Адамсон// Разработка теоретических основ, эффективных численных алгоритмов и программных комплексов для многомасштабного моделирования процессов горения углеводородных топлив в турбинах авиационных двигателей. Наука и общество. Наука и прогресс человечества: тезисы секционных докладов Санкт-Петербургского научного форума. 2012. С.110-113. Из-во Политехнического университет, СПб