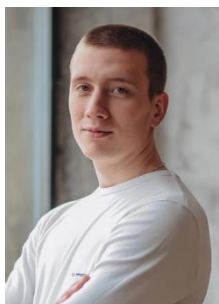


МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ



Р. А. Хизев, инженер

E-mail: rkhizev@mail.ru

АО «Интер РАО – Электрогенерация» Прегольская ТЭС

Е. Г. Семернина, инженер

E-mail: korol88katya22@mail.ru

МП «Калининградтеплосеть»



С. В. Кункевич, к.т.н., доцент

E-mail: skunkevich@mail.ru

ФГБОУ ВО «Калининградский государственный
технический университет»

В данной работе произведен расчет процесса горения метана в сосредоточенной (0-D) модели в проточном реакторе при различных начальных температурах горючей смеси и при различных коэффициентах избытка воздуха. Произведено сравнение кинетики химических реакций при различных режимах с целью обоснования необходимого режима как первого этапа (нульмерного) перед пространственным моделированием камеры сгорания. При расчете горения использовался механизм GRI Mech 3.

Ключевые слова: моделирование, метан, кинетика, горение, проточный реактор.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве топлива газовых турбин используется природный газ, который состоит в основном из метана CH_4 (70–98 % по объему), этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 , бутана C_4H_{10} , небольшой доли прочих высокомолекулярных углеводородов, а также негорючих углекислого газа CO_2 и азота N_2 . Кроме того, в природном газе отдельных месторождений в незначительном количестве могут содержаться сероводород H_2S , кислород O_2 , монооксид углерода CO и водород H_2 [3]. Поскольку практически во всех месторождениях содержание метана превышает 90–95 %, в данной работе будет исследоваться чистый метан как топливо для газовых турбин.

Метан является важным топливом для сгорания в газовых турбинах и газовых двигателях, а также наиболее распространенным топливом в фундаментальных исследованиях горения [4, 5, 7–10]. По мере того как моделирование горения с помощью вычислительной гидродинамики (CFD) приобретает все большее значение, возрастает и важность механизмов химической кинетики горения метана.

Наиболее распространенными программами, используемыми для моделирования химических реакций горения и газодинамических явлений, являются COMSOL, Fluent, Flue Gas, HSC Chemistry и CHEMKIN [1]. При численном моделировании химии процессов горения используются различные типы химических механизмов и моделей. При численных расчетах важно опираться на один конкретный механизм, чтобы избежать различий в значениях констант скорости реакции.

Существуют кинетические механизмы различной сложности. Помимо широко известного и часто используемого механизма Миллера – Боумена (М-В) существуют и другие механизмы, например механизмы Гларборга (Glarborg, 1998), Вестбука (Westbrook, 2000), Коннова (Konnov, 2009) и

многие другие, различающиеся значениями констант скорости реакции. Существует множество моделей, различающихся не только количеством реакций, соединений и химических элементов, но и значениями констант скорости реакции. Общеизвестно, что не все реакции одинаково важны, в зависимости от условий, в которых протекает процесс окисления топлива, то есть давления, температуры, а также количества и состава окислителя. Некоторые реакции являются доминирующими, а другие могут быть опущены ввиду их незначительного влияния на процесс. В литературе по этой теме представлен ряд различных моделей. Число реакций в этих моделях достигает почти 2 000 с 250 соединениями.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом данного исследования является кинетика горения метана в проточном реакторе и ее влияние на состав продуктов сгорания.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель работы – исследовать состав продуктов сгорания метана при различных начальных температурах и коэффициентах избытка воздуха горючей смеси.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- анализ литературы в области кинетики горения метана;
- создание модели горения метана в проточном реакторе в САЕ Comsol Multiphysics;
- варианты расчеты продуктов сгорания, где варьируемыми параметрами были начальная температура (от 700 до 900°С) и коэффициент избытка воздуха (от $\alpha = 0,7$ до $\alpha = 5,0$);
- построение графиков зависимости генерации окислов азота на выходе реактора, в зависимости от начальной температуры и коэффициента избытка воздуха горючей смеси.

Исходные данные

В качестве исследуемого топлива используется чистый метан. При расчете горения использовался механизм GRI Mech 3 [6]. Для инициирования воспламенения в состав горючей смеси во всех вариантах вводится формальдегид в количестве 0,15 % (об).

При расчетах приняты следующие общие параметры:

- начальное давление в реакторе 1 бар;
- объемный расход на входе в реактор 1 м³/с;
- объем реактора (жаровой трубы) 0,0707 м³;
- скорость горючей смеси на входе в реактор 14,1 м/с.

Во всех расчетах в качестве окислителя взят воздух с относительной влажностью 60 %. В таблице 1 представлен компонентный состав воздуха и объемные доли компонентов.

Таблица 1 – Состав воздуха, используемого в качестве окислителя

№№	Компоненты газовой смеси		Содержание компонента, % (объемных)
1	Азот	N ₂	77,2418
2	Кислород	O ₂	20,778
3	Вода	H ₂ O	1,01006
4	Аргон	Ar	0,9305
5	Углекислый газ	CO ₂	0,0297
6	Водород	H ₂	0,009899
	Всего:		100

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Моделирование горения

В данной работе для расчета реакций горения использовался механизм GRI-MECH 3.0, разработанный исследователями из Университета Беркли (США) [7]. GRI-MECH 3.0 представляет собой детальный кинетический механизм, состоящий из множества элементарных реакций и промежуточных продуктов, включающий в себя 53 вещества и 325 обратимых реакций.

Для расчета химических реакций горения использовался модуль «химические реакции» программы Comsol Multiphysics [2]. Базовые термодинамические свойства веществ (теплоемкость при постоянном давлении, энтальпия и энтропия) вычислены посредством полиномов в формате NASA.

$$C_{p,i} = R_g (a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4),$$
$$h_i = R_g \left(a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6 \right),$$
$$s_i = R_g \left(a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right).$$

Поскольку предполагается исследовать горение в горелках газовых турбин, в качестве типа химического реактора выбран проточный реактор или реактор идеального вытеснения (plug flow).

В таком реакторе концентрации компонентов и температура изменяются в зависимости от положения. В трубчатой конфигурации реактора (в нашем случае) идеальное вытеснение предполагает, что градиенты концентрации и температуры возникают только в осевом направлении, но не в радиальном направлении реактора. То есть рассматриваем гомогенную изотермическую (для данного сечения реактора) 0-D модель горения, предполагая идеальное перемешивание топлива с окислителем. В данном типе реактора объем реактора играет роль псевдвремени (откладывается по оси абсцисс).

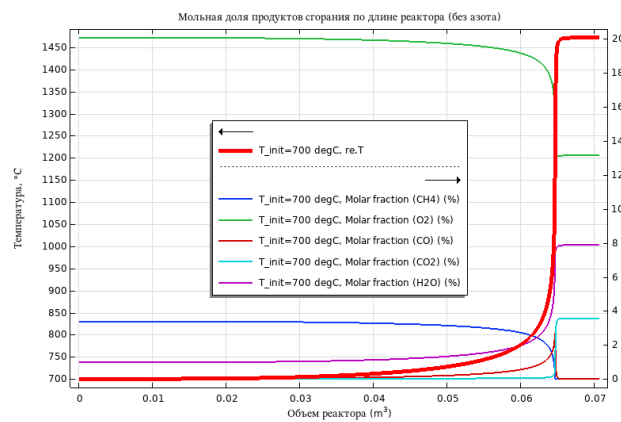
1.1. Моделирование горения при различных начальных значениях температуры горючей смеси

Для вариантных расчетов с переменной начальной температурой T_{init} горючей смеси горючая смесь представляет собой премикс топлива и воздуха с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 3$, таблица 2. Температура T_{init} имеет три фиксированных значения: 700, 800 и 900 °С.

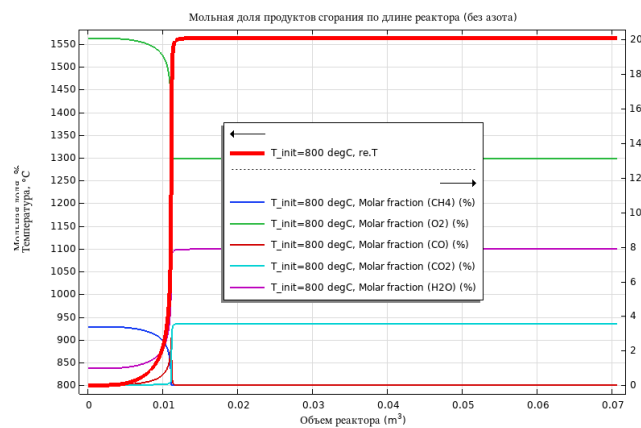
Таблица 2 – Состав горючей смеси при вариантных расчетах $T_{init} = \text{var}$

№	Компоненты газовой смеси		Содержание компонента, % (объемных)
1	Метан	CH ₄	3,3829
2	Азот	N ₂	74,479
3	Кислород	O ₂	20,075
4	Вода	H ₂ O	0,9759
5	Аргон	Ar	0,899
6	Углекислый газ	CO ₂	0,0286
7	Водород	H ₂	0,009564
8	Формальдегид	CH ₂ O	0,15
	Всего:		100

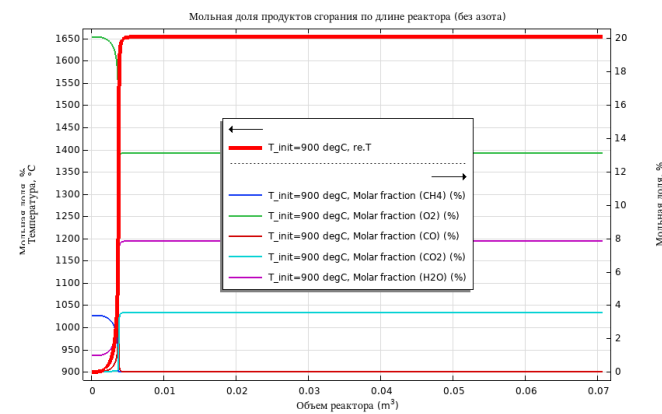
Процесс воспламенения горючей смеси моделировался за счет высокой начальной температуры смеси T_{init} , равной 700, 800 и 900 °С с добавлением в горючую смесь 0,15 % формальдегида CH₂O. Из рисунка 1 видно, что при увеличении начальной температуры горючей смеси момент воспламенения смещается от выхода реактора к его входу. Это обусловлено повышением общей температуры горения и, соответственно, увеличением скорости химических реакций горения.



a) $T_{init} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$



б) $T_{init} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$



в) $T_{init} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 1 – Мольные доли продуктов сгорания вдоль реактора при различной начальной температуре горючей смеси T_{init} .

Реакции образования основных продуктов сгорания CO_2 и H_2O завершаются полностью и не зависят от уровня начальной температуры горючей смеси. Из рисунка 2 видно, что на выходе из реактора метан CH_4 израсходован полностью, CO полностью окислился до CO_2 , а концентрация остаточного кислорода O_2 и продуктов сгорания CO_2 и H_2O не изменяются при увеличении начальной температуры горючей смеси.

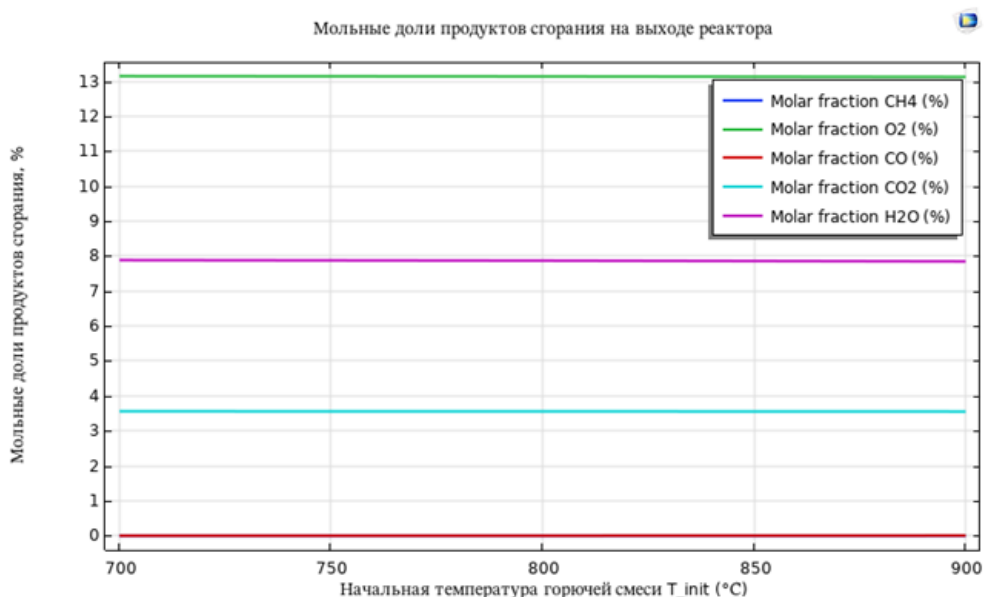


Рисунок 2 – Мольные доли продуктов сгорания на выходе реактора при различной начальной температуре горючей смеси T_{init}

В отличие от основных продуктов сгорания, концентрация окислов азота на выходе реактора увеличивается при увеличении начальной температуры горючей смеси (рисунок 3), поскольку с увеличением температуры происходит увеличение скорости эндотермических реакций окисления азота воздуха. Мольная доля окислов азота в пределах реактора изменяется в следующих пределах:

- NO увеличивается с $1,97 \cdot 10^{-4}$ до $4,41 \cdot 10^{-3}$ %;
- N_2O увеличивается с $2,16 \cdot 10^{-5}$ до $3,29 \cdot 10^{-5}$ %;
- NO_2 увеличивается с $5,89 \cdot 10^{-7}$ до $8,75 \cdot 10^{-6}$ %.

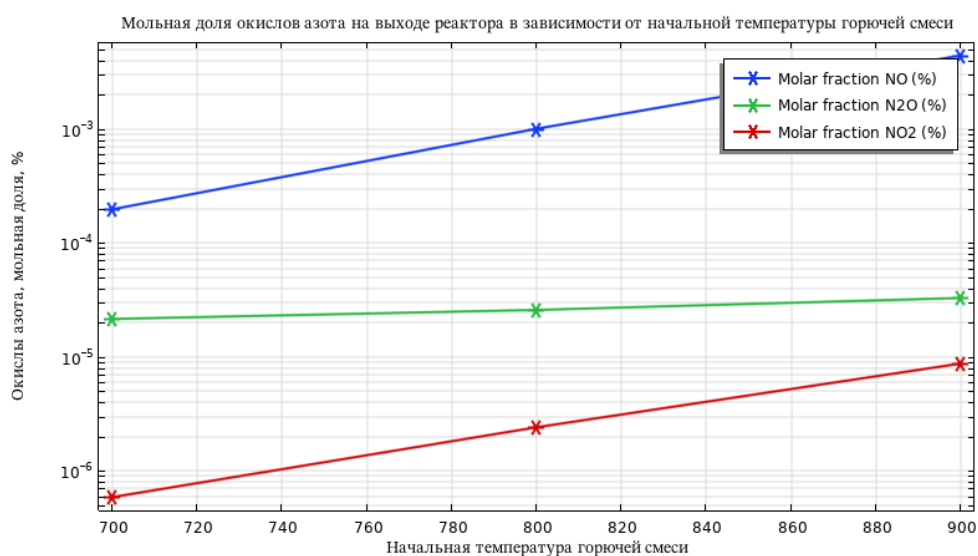


Рисунок 3 – Мольные доли окислов азота, %, при различной начальной температуре горючей смеси T_{init} (логарифмическая шкала)

Наибольшую концентрацию имеет моноокись азота NO и, как показывают расчеты, концентрация NO растет практически линейно при нахождении в зоне высоких температур реактора.

Кроме варьирования начальной температуры горючей смеси, в работе исследовалось влияние коэффициента избытка воздуха на режим горения. В таблице 3 представлены данные о составе горючей смеси (в процентах) для вариантных расчетов при различных значениях коэффициента избытка воздуха α . Исследуются режимы с коэффициентом избытка воздуха меньше 1 ($\alpha = 0,7$), что соответствует режиму топливной горелки с интенсивным смешением топлива с воздухом, также со стехиометрическим соотношением ($\alpha = 1,0$), а также режимы с избыточным окислителем ($\alpha > 1,0$).

Таблица 3 – Состав горючей смеси (в процентах) для вариантных расчетов при различных значениях коэффициента избытка воздуха α

№	Компоненты газовой смеси		$\alpha = 0,7$	$\alpha = 1,0$	$\alpha = 2,0$	$\alpha = 3,0$	$\alpha = 4,0$	$\alpha = 5,0$
1	Метан	CH ₄	13,48	9,5057	4,99	3,3829	2,5589	2,0576
2	Азот	N ₂	67,013	69,749	73,237	74,479	75,115	75,503
3	Кислород	O ₂	18,067	18,803	19,741	20,075	20,246	20,35
4	Вода	H ₂ O	0,8783	0,91405	0,95966	0,97589	0,98422	0,98928
5	Аргон	Ar	0,8091	0,84205	0,88407	0,899	0,9067	0,91136
6	Углекислый газ	CO ₂	2,5822E-2	2,6874E-2	2,8215E-2	2,8692E-2	2,8937E-2	2,9086E-2
7	Водород	H ₂	8,6074E-3	8,958E-3	9,405E-3	9,5641E-3	9,6457E-3	9,6953E-3
8	Формальдегид	CH ₂ O	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Всего:		100	100	100	100	100	100

1.2. Моделирование горения при различных коэффициентах избытка воздуха

Для вариантных расчетов с переменным коэффициентом избытка воздуха горючая смесь представляет собой премикс топлива с воздухом с начальной температурой $T_{init} = 800$ °С, состав которого представлен в таблице 3. Коэффициент избытка воздуха имеет шесть фиксированных значений: $\alpha = 0,7; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0$.

На рисунке 4 представлен график зависимости температуры продуктов сгорания метана на выходе реактора от коэффициента избытка воздуха. При $\alpha < 1,0$ топливо окисляется не полностью, что приводит к неполному выделению энергии и, соответственно, температура не достигает своего максимального значения. При стехиометрическом сжигании температура достигает максимума (полное сгорание), а при дальнейшем увеличении коэффициента избытка воздуха происходит снижение температуры на выходе реактора за счет эффекта разбавления продуктов сгорания воздухом. Такой режим используется в горелках газовых турбин для регулирования температуры горячих газов перед первой ступенью газовой турбины. Температура устанавливается в зависимости от материала, из которого изготовлены лопатки газовой турбины, наличия защитных покрытий, охлаждения и т. д.

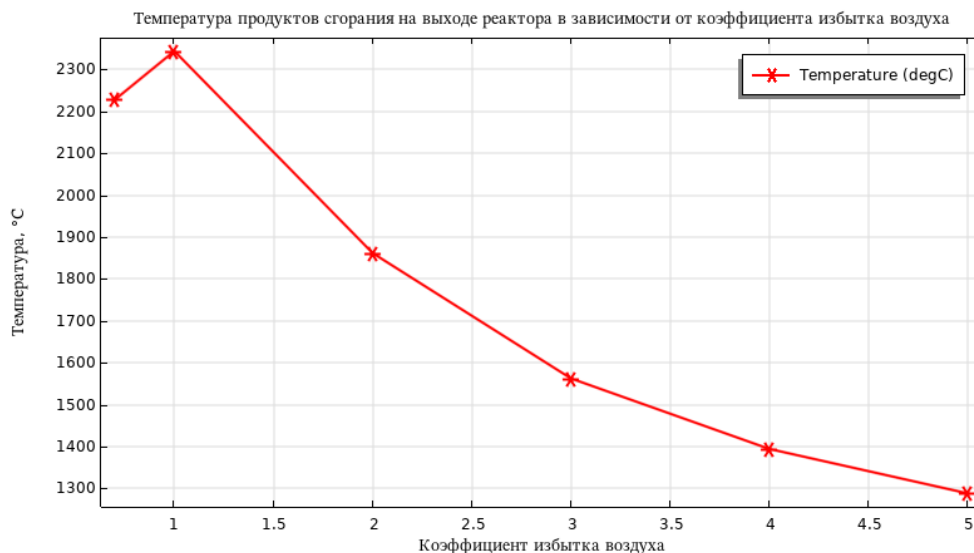


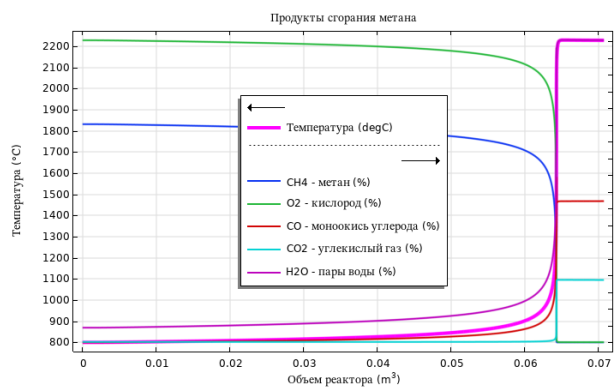
Рисунок 4 – Температура продуктов сгорания на выходе реактора в зависимости от коэффициента избытка воздуха

На рисунке 5 представлены мольные доли продуктов сгорания вдоль реактора при различных коэффициентах избытка воздуха. Из рисунка понятно, что при увеличении коэффициента избытка воздуха происходит более раннее воспламенение горючей смеси. Начало воспламенения асимптотически приближается к начальному участку реактора.

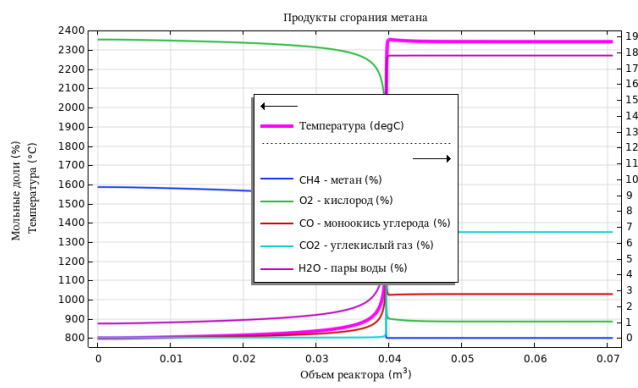
При $\alpha = 0,7$ (рисунок 5, а; рисунок 6) происходит неполное окисление топлива, при этом концентрация монооксида углерода превышает концентрацию CO_2 :

- мольная доля CO равна 8,45 %;
- мольная доля CO_2 равна 3,73 %.

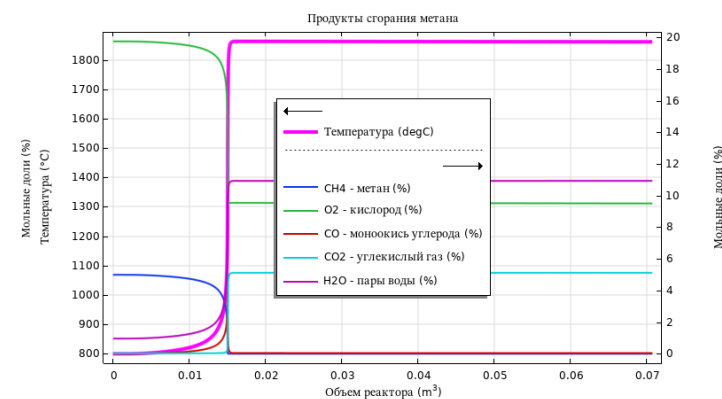
При повышении коэффициента избытка воздуха до стехиометрического и выше мольная доля CO изменяется с 2,77 до 0,0001 %, т. е. происходит полное сгорание, а мольная доля CO_2 изменяется с 6,67 до 2,24 %. Снижение концентрации CO_2 происходит за счет эффекта разбавления воздухом.



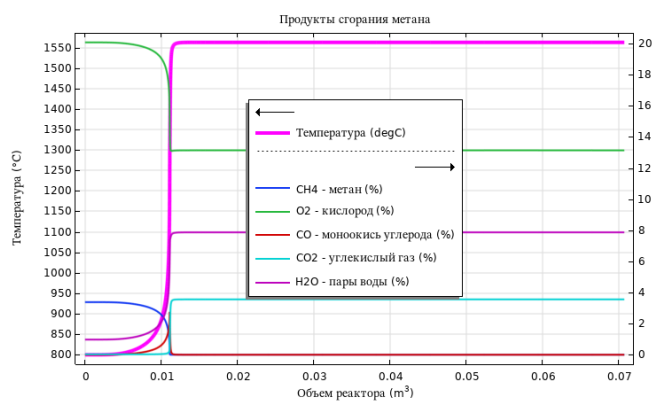
а) $\alpha = 0,7$



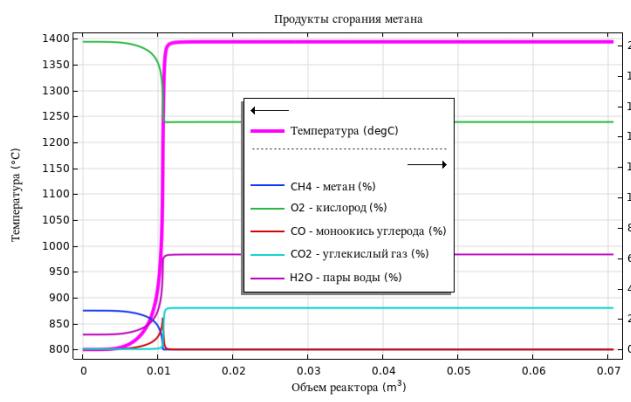
б) $\alpha = 1,0$



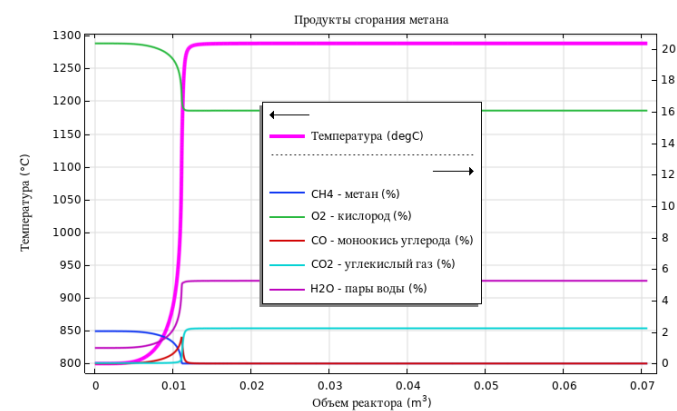
в) $\alpha = 2,0$



з) $\alpha = 3,0$



д) $\alpha = 4,0$



е) $\alpha = 5,0$

Рисунок 5 – Мольные доли продуктов сгорания вдоль реактора при различных коэффициентах избытка воздуха

Концентрация окислов азота на выходе реактора (рисунок 7) практически следует за профилем температуры продуктов сгорания (рисунок 4). Чем выше температура, тем выше концентрация окислов азота, получаемых при окислении азота воздуха (термические оксиды). Кроме того, на концентрацию окислов азота при увеличении коэффициента избытка воздуха оказывает эффект разбавления продуктов сгорания воздухом.

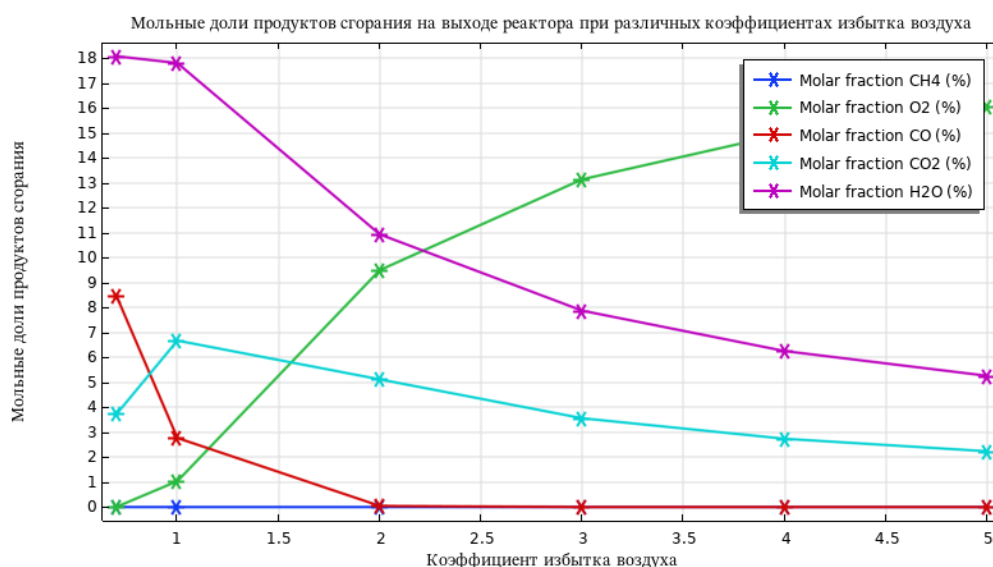


Рисунок 6 – Мольные доли продуктов сгорания, %, на выходе реактора в зависимости от коэффициента избытка воздуха

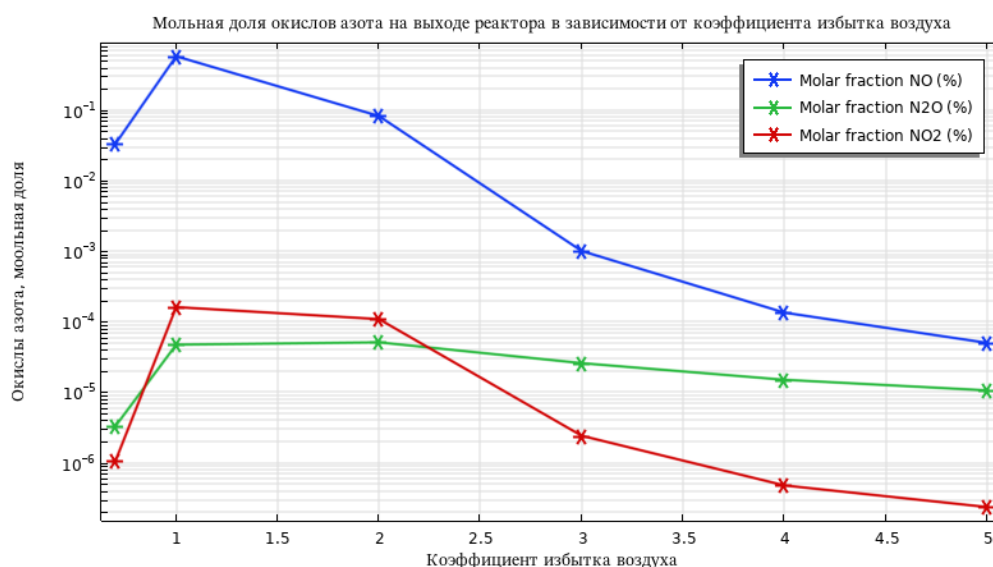


Рисунок 7 – Мольные доли окислов азота, %, на выходе реактора в зависимости от коэффициента избытка воздуха (логарифмическая шкала).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отличительной особенностью данной работы является ее практическая направленность на расчеты режимов горения газообразного топлива в газовых турбинах. Прежде чем приступать к пространственным (2D и 3D) расчетам горения топлива в газовых горелках определенной конструкции, где на ход протекания реакций горения будет влиять аэродинамика потока, условия смесеоб-

разования горючей смеси, теплообмена и т. п., первым этапом нужно провести расчет кинетики химических реакций в идеальных условиях смешения топлива и окислителя, чтобы определить некоторые граничные условия, за пределы которых нельзя выходить (например, по величине избытка воздуха в горелках газовых турбин для недопущения химического недожога). Кроме того, избыточным воздухом в газовых горелках может регулироваться температура продуктов сгорания перед первой ступенью турбины для обеспечения оптимального температурного режима металла лопаток. Все эти факторы удобно предварительно рассмотреть на модели с сосредоточенными параметрами.

В работе построена 0-D модель горения газообразного топлива и произведены вариантыные расчеты горения метана в смеси с атмосферным воздухом (премикс). В ходе исследования варьировали начальной температурой горючей смеси: $T_{init} = 700, 800$ и 900 °С при фиксированном $\alpha = 3,0$, а также изменялся коэффициент избытка воздуха со значениями $\alpha = 0,7; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0$ при фиксированной начальной температуре горючей смеси $T_{init} = 800$ °С.

Расчеты показывают, что при увеличении начальной температуры горючей смеси момент воспламенения смещается от выхода реактора к его входу. Это обусловлено повышением общей температуры горения и, соответственно, увеличением скорости химических реакций горения.

При коэффициенте избытка воздуха меньше стехиометрического ($\alpha = 0,7$) происходит неполное окисление топлива, при этом концентрация монооксида углерода превышает концентрацию CO_2 более чем в два раза. Этот режим характерен для зоны интенсивного перемешивания топлива с воздухом для горелок газовых турбин. При $\alpha = 2,0$ и более концентрация CO стремится к нулю, поэтому средний коэффициент избытка воздуха в горелках ГТУ нужно держать не ниже этого значения для устранения химического недожога.

Концентрация окислов азота на выходе реактора практически следует за профилем температуры продуктов сгорания. Чем выше температура, тем выше концентрация окислов азота, получаемых при окислении азота воздуха (термические оксиды). Кроме того, на концентрацию окислов азота при увеличении коэффициента избытка воздуха оказывает эффект разбавления продуктов сгорания воздухом (концентрация уменьшается).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zajemska, M. Application of CHEMKIN and COMSOL Programs in the Calculations of Chemical Composition of Natural Gas Combustion Products / M. Zajemska, D. Musiał, A. Poskart // *Combustion Science and Technology*. – 2014. – 186 (2). – 153–172. – URL: <https://doi.org/10.1080/00102202.2013.854206>
2. Comsol Multiphysics. Chemical Reaction Engineering Module User's Guide, 2022.
3. Системы автономного и резервного газоснабжения. Справочное руководство. – Санкт-Петербург. – ХимГазКомплект, 2009.
4. Берниковская, Н. В. Моделирование процесса окисления метана в трубчатых элементах каталитических нагревателей / Н. В. Берниковская, А. В. Часовникова, В. А. Чумаченко. – 2017. – DOI: 10.15372/KhUR20170101.
5. Лосик, Е. С. Выбор механизма химической кинетики для описания самовоспламенения метан-воздушной смеси / Е. С. Лосик, В. В. Лещевич, К. Л. Севрук, О. Г. Пенязьков. – 2012.
6. Gas Research Institute reaction mechanism (GRI Mech. version 3.0) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/> (дата доступа: 12.11.2025).
7. He, D. Model Comparisons of Flow and Chemical Kinetic Mechanisms for Methane-Air Combustion for Engineering Applications / D. He, Y. Yu, Y. Kuang, C. Wang // *Appl. Sci.* – 2021. – № 77. – 4107. – URL: <https://doi.org/10.3390/appl094107>
8. Kumar, R. S. Methane Combustion Kinetics over Palladium-Based Catalysts: Review and Modelling Guidelines / R. S. Kumar, J. P. Mmbaga, N. Semagina, R. E. Hayes // *Catalysts*. – 2024. – № 24. – P. 319. – URL: <https://doi.org/10.3390/catall4050319>
9. Zettervall, N. Evaluation of Chemical Kinetic Mechanisms for Methane Combustion: A Review from a CFD Perspective / N. Zettervall, C. Fureby, E. J. K. Nilsson // *Fuels*. – 2021. – № 2. – P. 210–240. – URL: <https://doi.org/10.3390/fuels2020013>

MODELING THE KINETICS OF METHANE COMBUSTION
IN A FLOW-THROUGH REACTOR

S. V. Kunkevich, PhD, Associate Professor
E-mail: skunkevich@mail.ru
Kaliningrad State Technical University

R. A. Khizev, Engineer
E-mail: rkhizev@mail.ru
JSC Inter RAO - Electric Power Plants, Pregolskaya TPP

E. G. Semernina, Engineer
E-mail: korol88katya22@mail.ru
MP Kaliningradskaya Teploset

This paper calculates the methane combustion process in a mixed (0-D) model in a flow-thru reactor at various initial temperatures of the combustible mixture and with various excess air ratios. Induction kinetics were calculated for various combustion modes to justify the need for a first-stage (zero-dimensional comparison) mode prior to spatial combustion chamber modeling. The GRI Mech 3 engine was used for combustion calculations.

Keywords: *modeling, methane, kinetics, combustion, flow reactor.*