

ПАРОВЫЕ КОТЛЫ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО,
ГОРЕЛОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА
И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОТЛОВ

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ
МЕТАНОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ: КРАТКИЙ ОБЗОР И ИХ ВАЛИДАЦИЯ¹

© 2022 г. А. С. Семенихин^а, С. С. Матвеев^а, И. В. Четч^а, С. Г. Матвеев^а, Д. В. Идрисов^а,
Н. И. Гураков^{а, *}, Д. В. Радин^а, С. С. Новичкова^а, Н. И. Фокин^б,
Н. О. Симин^б, А. А. Ивановский^б, Д. С. Тарасов^б

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
Московское шоссе, д. 34, г. Самара, 443086 Россия

^бАО «Силовые машины», ул. Ватутина, д. 3, Лит. А, Санкт-Петербург, 195009 Россия

*e-mail: nkgurakov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 30.01.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Представлен краткий обзор кинетических моделей горения водорода и метановодородных смесей. Для численного моделирования концентраций оксида азота NO в камерах сгорания при горении метановодородных смесей были исследованы девять кинетических моделей [три модели Konnov-2019, включающие 51, 74 и 128 компонентов², две модели Stagni, включающие 55 и 59 компонентов, CRECK-2020, Wang-2018, NUIGMech1.0 и GRI 3.0] и проведена оценка их прогностической способности по экспериментальным данным ведущих лабораторий мира. Модели были валидированы по времени задержки воспламенения, нормальной скорости распространения пламени и распределению концентраций NO над горелкой. Валидация показала, что использование моделей Konnov-2019 (128 компонентов), Konnov-2019 (74 компонента) и NUIGMech1.0 требует подбора параметров решателя или предварительного редуцирования. Модель GRI 3.0 значительно занижает время высокотемпературного воспламенения в диапазоне 1100–1450 К. Редуцированная модель Konnov-2019 (51 компонент) демонстрирует точные прогнозы скорости распространения пламени, однако не позволяет проводить прогнозы концентраций NO для богатых топливовоздушных смесей. Модель CRECK-2020 (CH₄) занижает значения концентраций NO для стехиометрических смесей. Модели Stagni показывают заниженные концентрации NO и имеют существенное отклонение нормальной скорости распространения пламени для смесей с высоким содержанием водорода (50%). Модель Wang-2018 хорошо согласуется с экспериментальными данными для нормальной скорости распространения пламени. Эта модель демонстрирует наилучшие прогнозы концентраций NO и является наиболее подходящей для численного моделирования проектируемых камер сгорания.

Ключевые слова: кинетические модели, метановодородная смесь, время задержки воспламенения, оксиды азота, скорость ламинарного распространения пламени

DOI: 10.56304/S0040363622100071

Интенсификация процессов воспламенения и стимулирование горения бедных смесей различных топлив является актуальной задачей для создания эффективных камер сгорания энергетических установок. Наиболее широкое распространение получили исследования влияния добавки водорода к различным углеводородным топливам, что отражено в довольно обширной литературе. Воспламенение бедной (коэффициент избытка топлива $\varphi = 0.5$) метановодородной смеси с объемной долей водорода 20% протекает на 60% быстрее чистого

метана при температуре 1400–1800 К и давлении 0.5–2.0 МПа [1]. При этом скорость нормального распространения пламени ($\varphi = 0.6–1.4$) увеличивается в среднем на 20%, как показано в [2]. Увеличение доли водорода в смеси с углеводородным топливом также является одним из решений таких экологических проблем, как уменьшение углеродного следа и снижение эмиссии оксидов азота. Таким образом, проектирование новых камер сгорания потребует точных кинетических прогнозов для различных метановодородных смесей, что, в свою очередь, приведет к необходимости выбрать достоверную кинетическую модель горения.

Редуцированные модели, как правило, достоверны при определенных режимах, для которых они были разработаны. В детальных моделях учи-

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10205).

² Компоненты – это химические вещества, включенные в кинетическую модель.

тываются практически все возможные элементарные химические реакции и такие модели могут быть использованы для описания горения смесей в широком диапазоне начальных условий. При этом расчеты с применением детальных моделей могут оказаться весьма ресурсоемкими, поэтому оптимальным является баланс между точностью и размером модели (количество веществ и реакций в модели). В некоторые опубликованные модели не включены отдельные вещества и соответствующие стадии реакций, однако определенная иерархия кинетических моделей позволяет расширять их путем слияния субмоделей, поэтому выявление точных, исключительно водородных моделей также представляет интерес для будущих исследований.

Целями данной работы являются:

определение перспективных кинетических моделей горения водорода и метановодородных смесей для будущего анализа кинетических данных и разработки новых моделей путем слияния и замещения отдельных субмеханизмов;

валидация существующих моделей горения метановодородных смесей, способных к прогнозированию концентраций оксидов азота, и выбор модели для численного моделирования проектируемых камер сгорания.

В данной работе представлен краткий обзор перспективных водородных и метановодородных кинетических моделей горения. Скорости реакций в моделях получены при проведении различных теоретических и экспериментальных исследований разной точности. Из-за широкого разнообразия учитываемых взаимодействий, значения многих скоростей реакций и свойств веществ могли быть назначены авторами по аналогии с подобными процессами. Данные, используемые в моделях, также могли быть изменены для повышения прогностической эффективности моделей. По этой причине уточнение отдельных скоростей реакций или свойств веществ не всегда ведет к улучшению прогнозов. Поэтому данные, применяемые в моделях, в настоящей работе не сравниваются, рассматриваются только результаты прогнозов.

Для численного моделирования камер сгорания выбраны шесть моделей, включающие свойства веществ и данные для реакции образования оксидов азота, которые были валидированы по экспериментальным данным, полученным в различных ведущих лабораториях мира. Из-за большой теплоты сгорания и высоких скоростей распространения пламени водорода большинство экспериментов проводилось со значительным разбавлением смесей аргоном или азотом. В настоящей работе рассматриваются эксперименты исключительно для неразбавленных метановодно-воздушных смесей.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ МЕТАНОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Подробный анализ механизмов горения водорода проведен в [3] для 12 кинетических моделей. В этой работе экспериментально определялось время задержки воспламенения водорода в ударных трубах при давлении 0.12–1.6 МПа с погрешностью 15%. Соответствующее численное исследование показало, что все 12 моделей способны довольно хорошо описывать воспламенение для давлений, близких к атмосферному, но только четыре модели, а именно O'Conaire-2004 [4], CRECK-2012 [5], Kéromnès-2013 [6] и Varga-2015 [7], могут хорошо предсказывать данные для повышенного давления (1.6 МПа). Стоит отметить, что три общепризнанных механизма (GRI 3.0 [8], SanDiego-2011 [9] и Li-2004 [10]), которые широко используются для моделирования горения водорода, значительно завышают время воспламенения при повышенном давлении.

В недавних исследованиях [11, 12] авторы предположили, что химически тримолекулярные реакции $H + O_2 + M$ [M – еще одна молекула, которой может быть N_2 , Ar, He и др.] могут существенно влиять на механизмы реакций окисления в обычных условиях горения, что требует дополнительного тщательного анализа. Эти работы послужили поводом к пересмотру кинетического механизма горения водорода, и в 2019 г. А. Конновым была предложена модель [13], включающая в себя результаты последних исследований: уточненные значения скоростей реакций и данные переноса. В модели горения водорода А. Коннова содержится 70 реакций, в ней учитывается взаимодействие с озоном и возбужденными радикалами. Это наиболее детальный кинетический механизм горения водорода на данный момент. В работе [13] проводится валидация разработанной модели Konnov-2019 и моделей Kéromnès-2013 [6] и Konnov-2015 [14].

Для моделирования горения водорода может быть использована модель Zhang-2017, разработанная для синтез-газа в [15]. Модель включает в себя механизмы образования оксидов азота и удовлетворительно описывает воспламенение при давлении до 1.2 МПа и температуре от 1100 до 2000 К.

Модель CRECK-2012 [5] была уточнена и в настоящее время представлена в нескольких вариантах на сайте CRECK Modeling group Миланского политехнического университета (Version 2003, CRECK-2020) [16]. Предлагаемые модели позволяют решать несколько задач, в том числе прогнозировать концентрацию NO в продуктах сгорания природного газа.

Детальная модель NUIGMech1.0 [17] состоит из 2747 компонентов и содержит реакции образования оксидов азота. Применение данной модели

для горения метановодородных смесей требует предварительного редуцирования.

Авторы [18] проанализировали влияние добавки водорода к метану с помощью скелетных и редуцированных моделей. Рассмотрены 10 моделей, полученных в результате редуцирования моделей GRI 3.0 [8], Aramco [19, 20], POLIMI (CRECK Modeling group [16]) и модели А. Коннова 2018 г. [21]. В результате анализа моделей авторы [18] выбрали для исследования две редуцированные модели, основанные на механизмах А. Коннова и Aramco 2.0.

В [22] исследовано формирование оксидов азота при диффузионном горении метановодородных смесей с добавлением аммиака. В этой работе был проведен эксперимент по определению нормальной скорости распространения пламени и разработана кинетическая модель из 128 компонентов и 957 реакций [Konnov-2019 (128)]. Модель была успешно редуцирована сначала до 74 компонентов и 634 реакций [Konnov-2019 (74)], затем до 51 компонента и 420 реакций [Konnov-2019 (51)]. Полученная модель может быть использована для расчетов времени задержки воспламенения смесей при $\phi = 0.5\text{--}2.0$, 1000–2000 К и давлении до 5 МПа. Новые модели были успешно применены в двумерном CFD RANS-расчете. Использование редуцированных моделей позволило сократить время расчета на 20%.

В недавней работе [23] автор представил результаты прогнозирования нормальной скорости распространения пламени³ метановодородных топливных смесей с помощью трех различных моделей и показал, что модель FFCM 1.0 [24] наиболее точно описывает горение водорода.

Модели Aramco [19, 20], А. Коннова 2018 г. [21] и их редуцированные версии из [18], а также механизм FFCM 1.0 [24] могут быть успешно применены для моделирования горения метановодородных топливных смесей, однако для прогнозирования концентраций оксидов азота эти модели должны быть расширены. Реакции образования NO могут быть взяты из других моделей, представленных в таблице. Для уточнения субмеханизмов образования NO могут быть использованы данные из работы [15].

Среди других моделей, способных прогнозировать концентрации NO при сжигании метановодородных топлив, стоит отметить модели Stagni-2016 [25] и Wang-2018 [26].

Редуцированные модели Stagni-2016 из 55 и 59 компонентов получены в результате упрощения модели POLIMI V1412 (CRECK Modeling group)

[27]. Редуцированные механизмы применялись при CFD-моделировании и при кинетическом реакторном прогнозировании⁴ концентрации NO. Полученные результаты показали удовлетворительное соответствие экспериментально определенным концентрациям NO в пламени метановоздушной предварительно подготовленной смеси с $\phi = 1.2$. Однако для стехиометрических и бедных смесей отклонение модели от экспериментальных данных было значительным [25].

Модель Wang-2018 [26] получена при редуцировании автоматически сгенерированного механизма. Эта модель из 48 компонентов продемонстрировала удовлетворительный результат при описании воспламенения метановодородных смесей при давлении 0.1–4.0 МПа и $\phi = 0.6\text{--}1.4$. Прогнозы концентраций NO вдоль оси горелки неплохо воспроизводят эксперимент для стабилизированного при стандартных условиях (0.1 МПа, 298.15 К) пламени предварительно подготовленной стехиометрической метановодородно-воздушной смеси [28].

Рассмотренные в данной работе модели представлены в таблице. Выполненный обзор позволил выявить модели, перспективные для дальнейших вычислений и разработки новых моделей горения. Для численного моделирования камер сгорания в настоящее время могут быть использованы модели Konnov-2019 [22], CRECK-2020 [16], Stagni-2016 [25], Wang-2018 [26], NUIGMech 1.0 [17] и GRI 3.0 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ВАЛИДАЦИИ NO-СОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ

Все вычисления, проведенные для валидации моделей, выполнены в программе Chemkin пакета ANSYS 18.2. Настройки решателя приняты по умолчанию [29].

Валидация по нормальной скорости распространения пламени

Способность выбранных кинетических моделей прогнозировать значения нормальной скорости распространения пламени метановодородных топливных смесей оценивалась по экспериментальным данным для стандартных условий из работ [30–32], где были исследованы смеси с долей водорода в топливе до 50%. В [30] для определения скорости распространения пламени использовался метод нулевого теплового потока (метод Heat Flux).

Метод нулевого теплового потока позволяет получать одномерное плоское адиабатическое

³ Нормальная скорость распространения пламени (НСРП) – скорость распространения фронта химической реакции горения относительно свежей смеси, измеренная по нормали к фронту.

⁴ Кинетическое реакторное прогнозирование – моделирование химических процессов с использованием математической модели (химического реактора) и данных выбранной кинетической модели.

Перспективные кинетические модели горения водорода и метановодородных топливных смесей

Модель	Источник	NO**	Примечание
<i>Модели горения водорода</i>			
O'Conaire-2004	[4]	–	Механизмы для прогнозирования воспламенения водорода из обзора [3]
Kéromnès-2013	[6]	–	
Varga-2015	[7]	–	
Zhang-2017	[15]	+	Модель прогнозирования концентраций NO _x при сжигании синтез-газа
Konnov-2019 (H ₂)	[13]	–	Детальный кинетический механизм горения водорода
<i>Модели горения метановодородных смесей</i>			
Aramco 2.0-2016 Aramco 3.0-2018	[19, 20]	–	Модели горения углеводородных топлив с числом атомов углерода в молекуле от 1 до 5
Konnov-2018	[21]	–	
R. Li-2019 (Konnov)	[18]	–	Редуцированная модель Коннова для метановодородных смесей
R. Li-2019 (Aramco)	[18]	–	Редуцированная модель Aramco для метановодородных смесей
FFCM-1	[24]	–	Модель горения углеводородных топлив с числом атомов углерода в молекуле от 1 до 2
<i>Модели для прогнозирования концентрации оксидов азота при сжигании метановодородно-воздушных смесей</i>			
Konnov-2019 (128)* Konnov-2019 (74) Konnov-2019 (51)	[22]	+	Детальная и две редуцированные модели горения смесей NH ₃ /H ₂ /CH ₄
CRECK-2020	[16, 27]	+	
Stagni-2016 (55) Stagni-2016 (59)	[25]	+	
Wang-2018	[26]	+	Скелетный механизм из 48 компонентов
NUIGMech1.0	[17]	+	Последняя версия механизмов NUI Galway (Aramco), требуется редуцирование
GRI 3.0-1999	[8]	+	Механизм горения природного газа. Неточен при повышенных давлениях

* В скобках указано количество компонентов.

** Модель позволяет/не позволяет (+/–) рассчитывать эмиссию NO.

пламя благодаря нулевому суммарному теплообмену между истекающим газом и горелкой. Тепловые потери пламени в горелку компенсируются подогревом непрореагировавшей смеси при прохождении ее через перфорированную пластину горелки. Адиабатическое состояние регистрируется термопарами, установленными на пластине (однородное распределение температуры на пластине возможно лишь при отсутствии тепловых потерь). Таким образом, путем регулирования суммарного объемного расхода смеси значение теплового потока варьируется до момента, когда все термодары будут иметь одинаковую температуру, тогда нормальная скорость распространения пламени будет равна скорости истечения топливоздушной смеси из горелочного устройства. Погрешности метода тепловых потоков были рассмотрены в работе [33]; точность экспериментальных значений [30] можно оценить как

± 0.8 см/с для скорости распространения пламени и 1.47% для коэффициента избытка топлива [28].

В эксперименте [31] проводилось наблюдение воспламенения подготовленной смеси в сферическом сосуде. Начальная температура топливоздушной смеси в эксперименте была несколько выше соответствующей стандартным условиям и составляла 303 К. Максимальное отклонение экспериментальных значений нормальной скорости распространения пламени оценивается в 8.6%. В аналогичном эксперименте [32] ошибка оптического измерения оценена в 6.0%. Таким образом, в [30] используется наиболее совершенная методика, а рассматриваемые эксперименты должны хорошо согласовываться между собой.

Результаты экспериментальных работ [30–32] отображены точками на рис. 1, а. Результаты численного исследования авторов настоящей работы с помощью кинетического реакторного прогно-

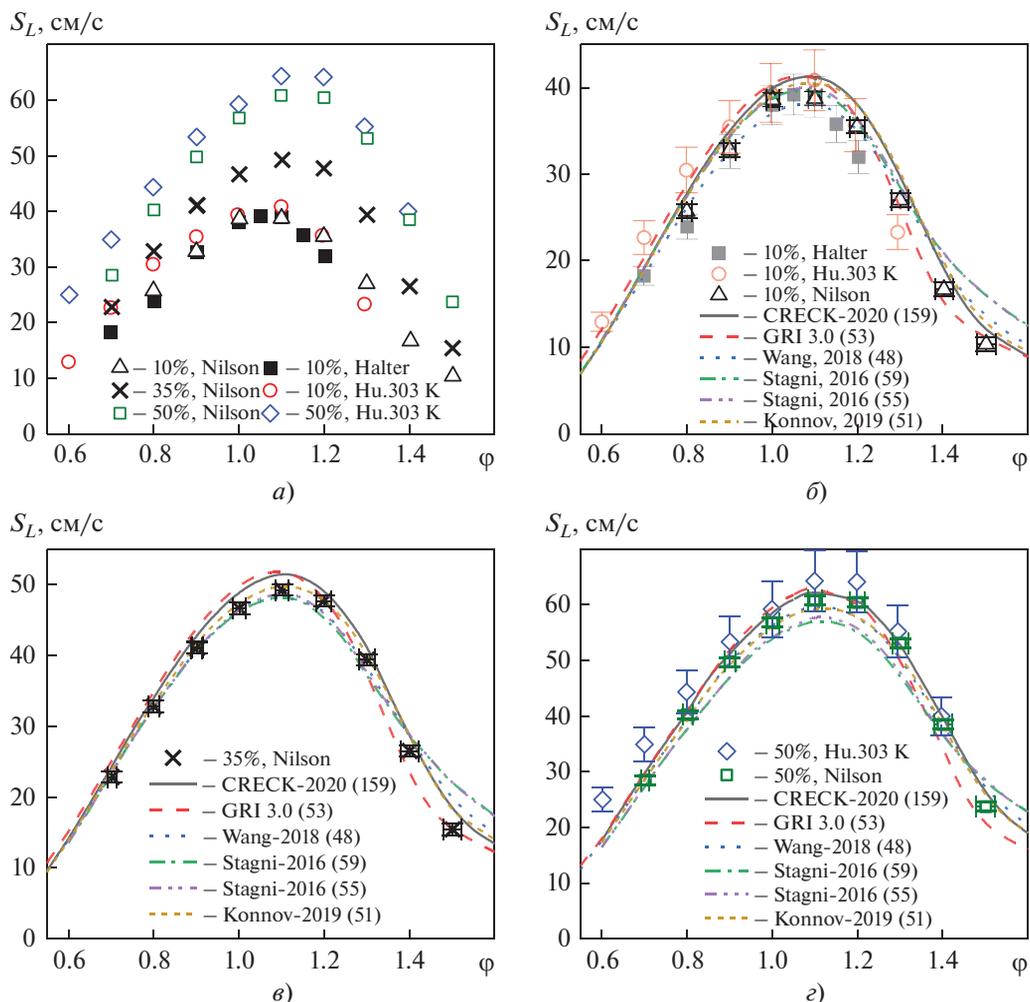


Рис. 1. Валидация кинетических моделей по данным для нормальной скорости распространения ламинарного пламени S_L . Символы отображают экспериментальные данные [30–32], линии – результаты моделирования. Количество компонентов кинетической модели указано в скобках.

Доля водорода в топливе, %: *a* – 10–50; *b* – 10; *c* – 35; *d* – 50

зирования нормальной скорости распространения пламени подготовленных смесей (Premixed Laminar Flame-Speed Calculation) представлены линиями на рис. 1, *b–d* для доли водорода в топливе 10, 35 и 50% соответственно.

На рис. 1 видно, что прогнозы моделей для бедных и стехиометрических смесей отклоняются не более чем на 10% от экспериментальных данных. Модели Stagni-2016 завышают скорость распространения пламени богатых смесей с $\phi = 1.6$ более чем на 50%. Наиболее близкий прогноз к данным [30] при разной добавке водорода демонстрируют редуцированная модель Konnov-2019, содержащая 51 компонент, и модель Wang-2018. Расчеты с использованием моделей Konnov-2019 (128 компонент) и Konnov-2019 (74 компонента) требуют точной настройки решателя для исследуемых режимов и на графиках не представлены, так как рассматривались прогнозы только со стандартными настройками реакторов. Мо-

дель NUIG на графиках также не приведена, так как она оказалась слишком громоздкой и ее применение для вычислений требует редуцирования.

Валидация по времени задержки воспламенения

Экспериментальные исследования в ударных трубах позволили выделить определенные закономерности высокотемпературного воспламенения метановодородных смесей. В работах [1, 34, 35] были описаны три характерных режима воспламенения, зависящих от состава топлива.

1. MCDI (methane chemistry dominating ignition) system – режим (система), в котором воспламенение определяется кинетикой метана и мольная доля водорода в топливе не превышает 40%. При проведении анализа чувствительности выявлено, что стимулирование воспламенения добавкой водорода во многом определяется реакцией водорода с молекулярным кислородом ($H + O_2 =$

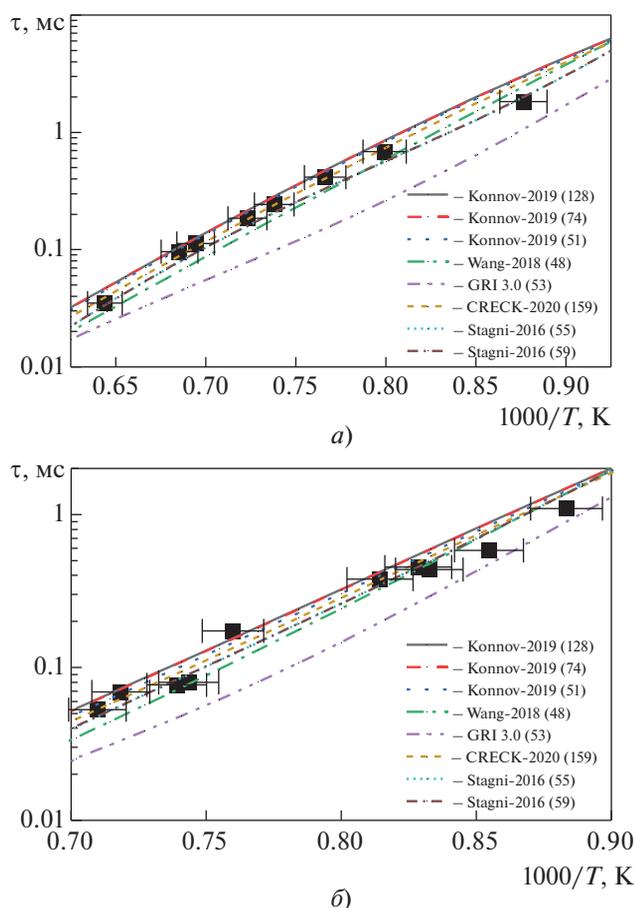


Рис. 2. Валидация кинетических моделей по времени задержки воспламенения τ при коэффициенте избытка топлива $\phi = 0.5$ и давлении 2.1 (а) и 2.4 МПа (б). Символы отображают экспериментальные данные [42], линии – результаты моделирования. Количество компонентов кинетической модели указано в скобках. Состав топливовоздушной смеси: а – 80% CH_4 /20% H_2 + воздух; б – 60% CH_4 /40% H_2 + воздух

= O + OH), поэтому для смесей данной системы с увеличением коэффициента избытка топлива скорость воспламенения снижается.

2. HCDI (hydrogen chemistry dominating ignition) system – система, в которой воспламенение определяется кинетикой водорода и его мольная доля в топливе превышает 80%. Наблюдается типичная для водорода сложная зависимость времени задержки воспламенения от давления и коэффициента избытка топлива. При переходе в область низких температур (примерно 1100 К) задержка воспламенения больше связана с вкладом конкурирующих реакций водорода ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{HO}_2 + \text{H}_2$) и метил-радикала ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ и $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2$).

3. CCMHDI (combined chemistry of methane and hydrogen dominating ignition) system – система, характер воспламенения смеси в которой не соответствует MCDI- и HCDI-системам. Мольная доля водорода составляет 60%. Воспламенение смеси не определяется ни кинетикой водорода, ни кинетикой метана. При увеличении коэффициента избытка топлива пероксид водорода H_2O_2 , образующийся в результате тримолекулярной реакции $\text{OH} + \text{OH}(\text{M}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{M})$, увеличивает одновременно как скорость реакции $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2$, стимулирующей воспламенение, так и скорость реакции подавления воспламенения: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, что приводит к сбалансированному влиянию коэффициента избытка топлива на время задержки воспламенения при температуре около 930 К.

Расчетно-экспериментальные исследования авторов [36, 37] низкотемпературного воспламенения пропан-водородных смесей показали возможное влияние добавки водорода на участок отрицательного температурного коэффициента NTC (negative temperature coefficient), где наблюдается уменьшение времени воспламенения при температурах примерно 900 К. Добавка водорода (4–46%) способствовала увеличению времени задержки воспламенения пропана в 2–3 раза при атмосферном давлении и начальной температуре топливовоздушной смеси до 900 К. В этих работах также представлена эффективная кинетическая модель, которая была использована для метановодородной и пропан-водородной смесей, однако прогноз, сделанный для чистого метана [36], завышает значение скорости распространения пламени более чем на 10% по сравнению со значениями этого параметра, полученными экспериментально в последние десятилетия в работах, обзоре которых в [38].

Низкотемпературное воспламенение метановодородной смеси исследовалось экспериментально в ударных трубах и машинах быстрого сжатия при температурах 850–1500 К и повышенном давлении 0.12–2.0 МПа [39, 40]. В этих работах зависимости времени задержки воспламенения от температуры описываются двумя экспоненциальными функциями: для высокотемпературной (более 1100 К) и низкотемпературной (менее 900 К) областей. Участка NTC при этом не наблюдалось.

Недавние экспериментальные исследования для метана в проточном реакторе [41] ($2 \leq \phi \leq 20$, $T = 700\text{--}1000$ К, $p = 0.1\text{--}2.0$ МПа) показали, что NTC может наблюдаться при повышенных давлениях (0.1–2.0 МПа) только для смесей с $\phi = 10\text{--}20$ и при температурах примерно от 823 до 973 К. Таким образом, описанное авторами [36, 37] влияние добавки водорода на низкотемпературное воспламенение возможно лишь для очень богатых смесей.

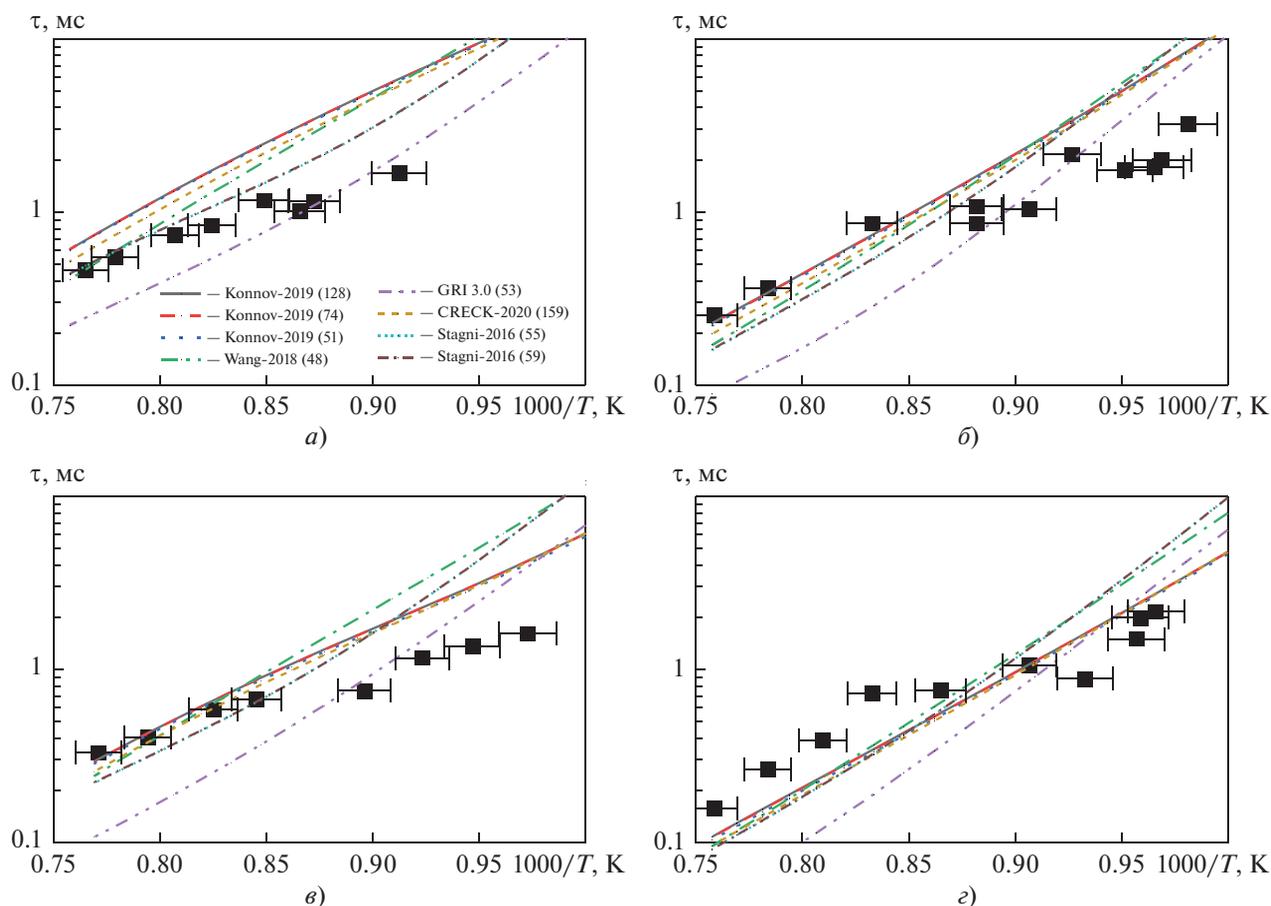


Рис. 3. Валидация кинетических моделей по времени задержки воспламенения τ при коэффициенте избытка топлива $\phi = 1.0$ и давлении 1.6 (*a*, *б*) и 4.0 МПа (*в*, *з*). Символы отображают экспериментальные данные [43], линии – результаты моделирования. Количество компонентов кинетической модели указано в скобках. Состав топливовоздушной смеси: *a* – 84.9% $\text{CH}_4/15.1\% \text{H}_2 + \text{воздух}$; *б* – 66.1% $\text{CH}_4/33.9\% \text{H}_2 + \text{воздух}$; *в* – 84.9% $\text{CH}_4/15.1\% \text{H}_2 + \text{воздух}$; *з* – 66.1% $\text{CH}_4/33.9\% \text{H}_2 + \text{воздух}$. Условные обозначения моделей на рис. *б–з* такие же, как на рис. *а*

Выбранные авторами настоящего исследования модели были валидированы по экспериментальным данным для воспламенения бедных ($\phi = 0.5$) [42] и стехиометрических [43] метановодородно-воздушных смесей, где температуры воспламенения были определены с точностью 15 К. Рассматривались добавки водорода в MCDI-режиме с мольной долей водорода от 15 до 40%. Результаты кинетического моделирования в закрытом гомогенном реакторе (Closed Homogeneous Batch Reactor) представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 видно, что прогнозы, получаемые по рассматриваемым моделям, за исключением GRI 3.0, лежат в пределах экспериментальной погрешности воспламенения бедных смесей ($\phi = 0.5$) при температуре 1200–1700 К. Согласно модели GRI 3.0 воспламенение при этом наступает примерно в 2.6 раза быстрее, чем рассчитанное по другим моделям.

Результаты моделирования воспламенения стехиометрических смесей отображены на рис. 3. На этом рисунке видно, что модель GRI 3.0 согласуется с экспериментальными данными в диапазоне температур 1100–1200 К и многократно занижает время для более высоких температур. Остальные модели, наоборот, довольно хорошо описывают время воспламенения в области свыше 1200 К и в разы завышают его прогнозы для температур 1000–1200 К. Для рассмотренных режимов лучшее соответствие экспериментальным данным демонстрируют модели Stagni-2016 и Wang-2018. Прогнозы моделей Konnov-2019 и CRECK-2020 завышают время при добавке водорода 15% и давлении 1.6 МПа.

Дополнительная валидация кинетических моделей для богатых смесей и составов с долей водорода в топливе свыше 60% может быть выполнена только для разбавленных метановодородно-кислородных смесей по данным работ [34, 35] и др.

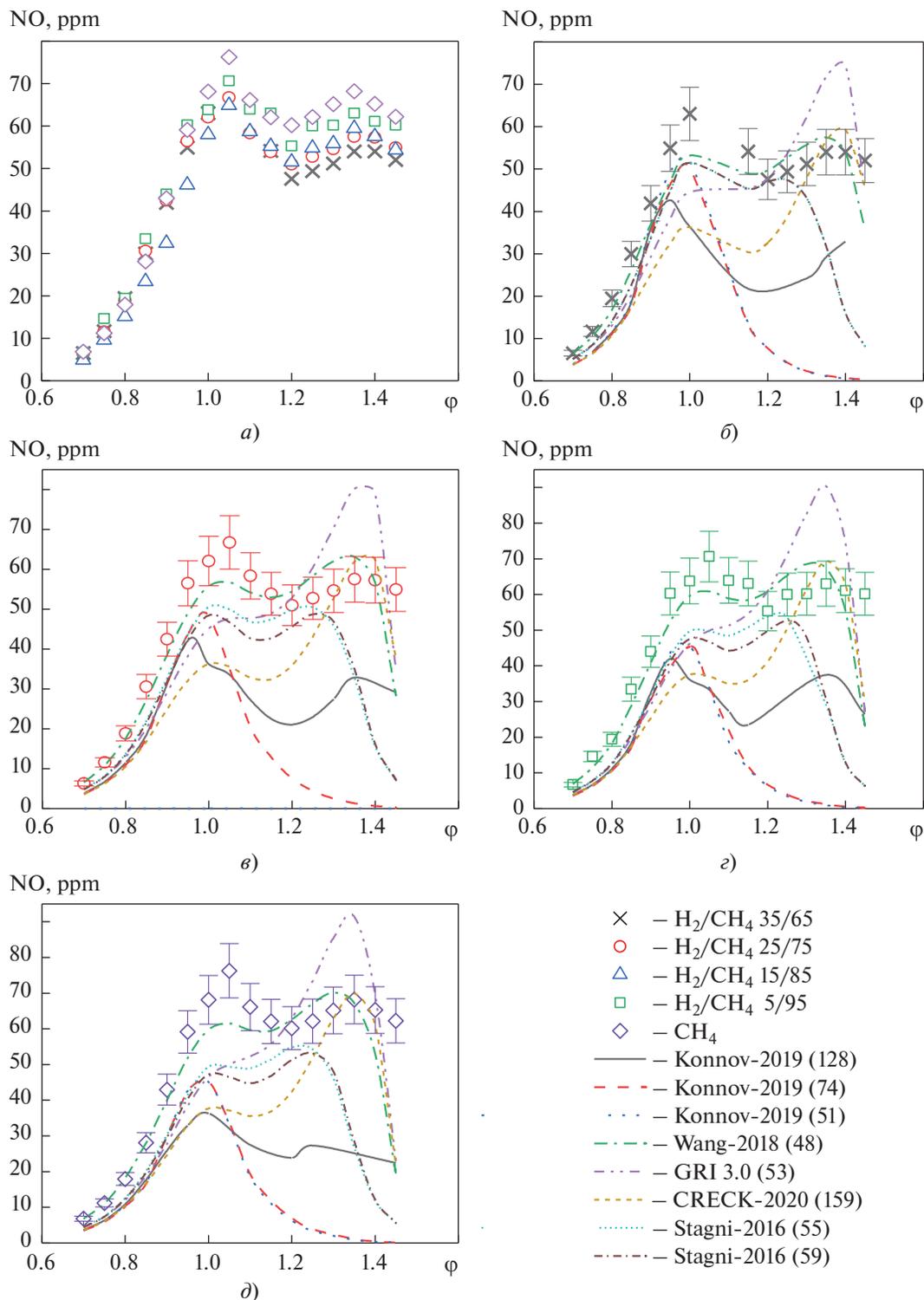


Рис. 4. Валидация кинетических моделей по распределению концентрации NO над горелкой. Символы отображают экспериментальные данные [28], линии — результаты моделирования. Количество компонентов кинетической модели указано в скобках.

Доля водорода в топливе, %: а — 0–35; б — 35; в — 25; г — 5%; д — 0

Валидация по эмиссии NO

В [28] было изучено влияние добавки водорода на концентрацию NO и скорость распространения пламени смесей при нормальных условиях.

Концентрация NO измерялась для стабилизированного пламени на горелке, в которой реализован метод нулевого теплового потока (Heat Flux). Пробы отбирались кварцевым пробоотборником

в точке на оси горелки на высоте 10 мм от плиты и анализировались хемиллюминесцентным анализатором. Суммарная погрешность газового анализа оценивается в пределах 10%. Результаты анализа и соответствующие прогнозы представлены на рис. 4. На этом рисунке видны два максимума концентрации NO: в стехиометрических смесях они обусловлены термическим механизмом Зельдовича, в богатых смесях при коэффициенте избытка топлива около $\phi = 1.3$ – быстрым механизмом Фенимора. В пламени бедных смесей обогащение водородом мало влияет на концентрацию NO, в то время как в пламени богатых смесей концентрация NO значительно уменьшается.

Результаты моделирования показывают, что модели Коннова не описывают достоверно механизм быстрого роста NO. Модель GRI 3.0 завышает концентрации для $\phi = 1.3$ до 40%, второй максимум при этом отсутствует, значения концентрации для $\phi = 1.0$ занижены примерно на 30%. Модель CRECK-2020 указывает на существенно более низкие концентрации NO по механизму Зельдовича. Для топливных смесей с содержанием водорода свыше 25% довольно хороший результат демонстрируют модели Stagni-2016 и Wang-2018. При меньшей добавке водорода модели Stagni-2016 занижают концентрации NO до 36% для стехиометрических смесей. Наилучшее соответствие экспериментальным данным демонстрирует модель Wang-2018 для смесей с $\phi = 0.7$ –1.4, наибольшее завышение составляет около 20% для стехиометрических смесей.

ВЫВОДЫ

1. Обзор и валидация кинетических моделей выявили слабые и сильные стороны представленных моделей. В целом, все модели могут быть успешно применены для описания горения водорода и метановодородных смесей, а также для разработки новых механизмов горения. Окончательный выбор модели зависит от решаемых задач.

2. Валидация кинетических механизмов показала низкую оптимизацию моделей Konnov-2019 (128 компонентов), Konnov-2019 (74 компонента) и NUIGMech1.0. Расчеты с использованием этих моделей требуют значительно большего времени, поэтому для их применения необходимы редуцирование или подбор параметров решателя. Прогнозы модели GRI 3.0 значительно завышают время воспламенения чистого водорода при температуре 1000–1350 К, однако для метановодородных смесей модель ускоряет воспламенение ($T = 1100$ –1450 К). Редуцированная модель Konnov-2019 (51 компонент) демонстрирует точные прогнозы скорости распространения пламени, однако слабо описывает быстрый механизм роста NO. Модель CRECK-2020 (CH₄) занижает значения концентраций NO для стехиометриче-

ских смесей и замедляет воспламенение при небольшой добавке водорода и давлении 1.6 МПа. Модели Stagni показывают заниженные концентрации NO и заметное отклонение нормальной скорости распространения пламени для смесей с высоким содержанием водорода (50%). Модель Wang-2018 хорошо согласуется с экспериментальными данными для нормальной скорости распространения пламени. Данный механизм демонстрирует наилучшие прогнозы концентраций NO и является наиболее подходящим для численного моделирования процессов горения внутри камер сгорания силовых установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Experimental** and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures / Y. Zhang, Z. Huang, L. Wei, J. Zhang, C.K. Law // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. Is. 3. P. 918–931. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.09.010>
2. **Yu G., Law C.K., Wu C.K.** Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition // *Combust. Flame*. 1986. V. 63. Is. 3. P. 339–347. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(86\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(86)90003-9)
3. **Shock** tube study on ignition delay of hydrogen and evaluation of various kinetic models / E. Hu, L. Pan, Z. Gao, X. Lu, X. Meng, Z. Huang // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. Is. 30. P. 13261–13280. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.118>
4. **A comprehensive** modeling study of hydrogen oxidation / M. O'Conaire, H.J. Curran, J.M. Simmie, W.J. Pitz, C.J. Westbrook // *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. V. 36. Is. 11. P. 603–622. <https://doi.org/10.1002/kin.20036>
5. **A numerical** study on RCCI engine fueled by biodiesel/methanol / D.Z. Zhou, W.M. Yang, H. An, J. Li, C. Shu // *Energy Convers. Manage.* 2015. V. 89. P. 798–807. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.10.054>
6. **An experimental** and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures / A. Kéromnès, W.K. Metcalfe, K.A. Heufer, N. Donohoe, A.K. Das, C.-J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M.C. Krejci, E.L. Petersen, W.J. Pitz, H.J. Curran // *Combust. Flame*. 2013. V. 160. Is. 6. P. 995–1011. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>
7. **Optimization** of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements / T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I.G. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserhádi, H.J. Curran, T. Turányi // *Proc. Combust. Inst.* 2015. V. 35. Is. 1. P. 589–596. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.071>
8. **GRI-Mech 3.0.** / G.P. Smith, D.M. Golden, F. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner, Jr., V.V. Lissianski, Z. Qin. [Электрон. ресурс.] <http://www.me.berkeley.edu/grimech/> (Дата обращения 05.09.2018.)
9. **Numerical** study on the combustion and emission characteristics of a methanol/diesel reactivity controlled

- compression ignition (RCCI) engine / Y. Li, M. Jia, Y. Liu, M. Xie // *Appl. Energy*. 2013. V. 106. P. 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.058>
10. **An updated** comprehensive kinetic model of hydrogen combustion / J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, F.L. Dryer // *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. V. 36. Is. 10. P. 566–575. <https://doi.org/10.1002/kin.20026>
 11. **Klippenstein S.J.** From theoretical reaction dynamics to chemical modeling of combustion // *Proc. Combust. Inst.* 2017. V. 36. Is. 1. P. 77–111. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.100>
 12. **Burke M.P., Klippenstein S.J.** Ephemeral collision complexes mediate chemically termolecular transformations that affect system chemistry // *Nat. Chem.* 2017. V. 9. P. 1078–1082. <https://doi.org/10.1038/nchem.2842>
 13. **Konnov A.A.** Yet another kinetic mechanism for hydrogen combustion // *Combust. Flame*. 2019. V. 203. P. 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.032>
 14. **Konnov A.A.** On the role of excited species in hydrogen combustion // *Combust. Flame*. 2015. V. 162. Is. 162. P. 3755–3772. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.07.014>
 15. **Assessing** the predictions of a NO_x kinetic mechanism on recent hydrogen and syngas experimental data / Y. Zhang, O. Mathieu, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran // *Combust. Flame*. 2017. V. 182. P. 122–141. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.03.019>
 16. **The CRECK Modeling Group.** [Электрон. ресурс.] <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms> (дата обращения: 17.10.2020)
 17. **An experimental** and kinetic modeling study of the ignition delay characteristics of binary blends of ethane/propane and ethylene/propane in multiple shock tubes and rapid compression machines over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution / S. Martinez, M. Baigmohammadi, V. Patel, S. Panigrahy, A.B. Sahu, S.S. Nagaraja, A. Ramalingam, A. Abd El-Sabor Mohamed, K.P. Somers, K.A. Heufer, A. Pekalski, H.J. Curran // *Combust. Flame*. 2021. V. 228. P. 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.009>
 18. **Comparative** analysis of detailed and reduced kinetic models for $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ combustion / R. Li, G. He, F. Qin, C. Pichler, A. Konnov // *Fuel*. 2019. V. 246. P. 244–258. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.132>
 19. **A comprehensive** experimental and modeling study of isobutene oxidation / C.W. Zhou, Y. Li, E. O'Connor, K.P. Somers, S. Thion, C. Keese, O. Mathieu, E.L. Petersen, T.A. DeVerter, M.A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C.-J. Sung, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq et al. // *Combust. Flame*. 2016. V. 167. P. 167. P. 353–379. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.021>
 20. **An experimental** and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements / W. Zhou, Y. Li, U. Burke, C. Banyon, K.P. Somers, S. Khan, J.W. Hargis, T. Sikes, E.L. Petersen, M. AlAbbad, A. Farooq, Y. Pan, Y. Zhang, Z. Huang, J. Lopez et al. // *Combust. Flame*. 2018. V. 197. P. 423–438. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.006>
 21. **Capriolo G., Alekseev V.A., Konnov A.A.** An experimental and kinetic study of propanal oxidation // *Combust. Flame*. 2018. V. 197. P. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.07.004>
 22. **Chemical** mechanism development and reduction for combustion of $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{CH}_4$ mixtures / R. Li, A. Konnov, G. He, F. Qin, D. Zhang // *Fuel*. 2019. V. 257. P. 116059. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116059>
 23. **A chemical** kinetic investigation of laminar premixed burning characteristics for methane-hydrogen-air mixtures at elevated pressures / Y. Zhang, J. Fu, J. Shu, M. Xie, J. Liu // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2020. V. 111. P. 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.04.013>
 24. **Smith G.P., Tao Y., Wang H.** Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1). [Электрон. ресурс.] <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1> (Дата обращения 17.10. 2020.)
 25. **Skeletal** mechanism reduction through species-targeted sensitivity analysis / A. Stagni, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, E. Ranzi // *Combust. Flame*. 2016. V. 163. P. 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.10.013>
 26. **Automatic** generation of a kinetic skeletal mechanism for methane-hydrogen blends with nitrogen chemistry / T. Wang, X. Zhang, J. Zhang, X. Hou // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. Is. 6. P. 3330–3341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.116>
 27. **Hierarchical** and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels / E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A.P. Kelley, C.K. Law // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012. V. 38. P. 468–501.
 28. **Coppens F.H.V., Ruyck J.D., Konnov A.A.** Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane + air flames // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2007. V. 31. Is. 5. P. 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2006.04.012>
 29. **ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0 (15151).** Reaction Design. San Diego, 2015.
 30. **The comparative** and combined effects of hydrogen addition on the laminar burning velocities of methane and its blends with ethane and propane / J.K. Nilsson, A. van Sprang, J. Larfeldt, A.A. Konnov // *Fuel*. 2017. V. 189. P. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.103>
 31. **Experimental** and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane–hydrogen–air flames / E.J. Hu, Z.H. Huang, J.J. He, C. Jin, J.J. Zheng // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009 V. 34. P. 4876–4888. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.058>
 32. **Characterization** of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane–hydrogen–air mixtures / F. Halter, C. Chauveau, N. Djebaili-Chaumeix, I. Gökalp // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. Is. 1. P. 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.195>
 33. **Experimental** uncertainties of the heat flux method for measuring burning velocities / V.A. Alekseev, J.D. Nauder, M. Cristensen, E.J.K. Nilsson, E.N. Volkov, L.P.H. de Goey, A.A. Konnov // *Combust. Sci. Tech.*

- nol. 2016. V. 188. Is. 6. P. 853–894.
<https://doi.org/10.1080/00102202.2015.1125348>
34. **Experimental** and modeling study on auto-ignition characteristics of methane/hydrogen blends under engine relevant pressure / Y. Zhang, X. Jiang, L. Wei, J. Zhang, C. Tang, Z. Huang // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. Is. 24. P. 19168–19176.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.056>
35. **Zhang Y.** Experimental and modeling study on auto-ignition of methane/hydrogen blends at elevated pressures // *SAE Tech. Pap. Ser.* 2014. 2014-01-1335.
<https://doi.org/10.4271/2014-01-1335>
36. **The features** of ignition and combustion of composite propane-hydrogen fuel: Modeling study / N.S. Titova, P.S. Kuleshov, O.N. Favorskii, A.M. Starik // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. Is. 12. P. 6764–6773.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.211>
37. **Об особенностях** воспламенения и горения пропана с добавкой водорода / П.С. Кулешов, Н.С. Титова, А.М. Старик, В.В. Наумов, В.А. Жовтянский // *Горение и взрыв*. 2014. Т. 7. Вып. 7. С. 22–29.
38. **Laminar** flame speed correlations for methane, ethane, propane and their mixtures, and natural gas and gasoline for spark-ignition engine simulations / R. Amirante, E. Distaso, P. Tamburrano, R.D. Reitz // *Int. J. Engine Res.* 2017. V. 18. Is. 9. P. 951–970.
<https://doi.org/10.1177/1468087417720018>
39. **Shock** tube study on ignition delay of hydrogen and evaluation of various kinetic models / E. Hu, L. Pan, Z. Gao, X. Lu, X. Meng, Z. Huang // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. Is. 30. P. 13261–13280.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.118>
40. **A rapid** compression machine study of autoignition, spark-ignition and flame propagation characteristics of H₂/CH₄/CO/air mixtures / C. Liu, H. Song, P. Zhang, Z. Wang, S.W. Margaret, H. Xin, G. Suo // *Combust. Flame*. 2018. V. 188. P. 150–161.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.031>
41. **The influence** of pressure and equivalence ratio on the NTC behavior of methane / D. Kaczmarek, S. Shaqiri, B. Atakan, T. Kasper // *Proc. Combust. Inst.* 2020. V. 38. Is. 1. P. 233–241.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.112>
42. **Ignition** of lean methane-based fuel blends at gas turbine pressures / E.L. Petersen, J.M. Hall, S.D. Smith, J. Vries, A.R. Amadio, M.W. Crofton // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2007. V. 129. Is. 4. P. 937–944.
<https://doi.org/10.1115/1.2720543>
43. **Experimental** and kinetic study of shock initiated ignition in homogeneous methane–hydrogen–air mixtures at engine relevant conditions / J. Huang, W.K. Bushe, P.G. Hill, S.R. Munshi // *Int. J. Chem. Kinet.* 2006. V. 38. Is. 4. P. 221–233.
<https://doi.org/10.1002/kin.20157>

Kinetic Models of Methane-Hydrogen Mixture Combustion: Brief Review and Validation

A. S. Semenikhin^a, S. S. Matveev^a, I. V. Chechet^a, S. G. Matveev^a, D. V. Idrisov^a, N. I. Gurakov^{a,*},
D. V. Radin^a, S. S. Novichkova^a, N. I. Fokin^b, N. O. Simin^b, A. A. Ivanovskii^b, and D. S. Tarasov^b

^a *Korolev Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

^b *AO Power Machines, St. Petersburg, 195009 Russia*

**e-mail: nkgurakov@gmail.com*

Abstract—A brief review is presented of kinetic models of combustion of hydrogen and methane-hydrogen mixtures. For numerical simulation of nitrogen oxide concentrations during combustion of methane-hydrogen in combustion chambers, nine kinetic models were studied (three Konnov-2019 models with 51, 74, and 128 components two Stagni models with 55 and 59 components; CRECK-2020; Wang-2018; NUIGMech1.0; and GRI 3.0), and predictions by these models were verified against the experimental data of the world leading laboratories. The models were verified against the ignition delay time, normal flame propagation velocity, and distribution of NO concentration above the burner. The verification has revealed that the Konnov-2019 (128 components), Konnov-2019 (74 components), and NUIGMech1.0 models require proper selection of the solver parameters or preliminary reduction. The GRI 3.0 model considerably underestimates the high-temperature ignition time in the range of 1100–1450 K. The reduced Konnov-2019 model (51 components) accurately predicts the flame propagation velocity; however, it cannot predict NO concentrations for rich air-fuel mixtures. The CRECK 2020 (CH₄) model underestimates NO concentrations for stoichiometric mixtures. The predictions by the Stagni models underestimate NO concentrations and feature a considerable deviation from the normal flame propagation velocity for mixtures with a high hydrogen content (50%). The Wang-2018 model agrees well with the experimental data on the normal flame propagation velocity. This model yields the best predictions of NO concentrations and is most suitable for numerical simulation of designed combustion chambers.

Keywords: kinetic models, methane-hydrogen mixture, ignition delay time, nitrogen oxides, laminar flame propagation velocity