

УДК 004.421

Бейсенбекова Г.Ж.*, Урмашев Б.А., Макашев Е.П.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: gulnazbeisenbekova.gb@gmail.com

Моделирование процесса горения метана (CH_4) в программном комплексе PrIME

Моделирование горения метана в воздухе осуществлялось в среде моделирования химических процессов программный комплекс Process Informatics Model (PrIME). Для исследования горения метана в воздухе в программе PrIME был выбран механизм GRI 3.0, который описывает горение метана и других углеводородов (ацетилен, пропан). Кинетический механизм GRI 3.0 описывают реакции происходящие на молекулярном уровне, в котором рассматриваются в каком порядке разрываются или формируются связи. Механизм, выбранный из базы программы PrIME, состоит из 309 реакции и 53 реагентов, а так же для моделирования горения был выбран Plug Flow Reactor (PFR), реактор идеального вытеснения, стехиометрическая смесь горения метана в воздухе. Входе моделирования горения метана в воздухе при низком давления можно увидеть, что химические реакции почти не протекают, а с ростом температуры реакции протекают быстрее, так же при пиролизе топлива содержащий радикалов азота приводит к образованию азот оксидов NO_x .

Ключевые слова: метан, программный комплекс PrIME, горение, механизм, стехиометрия, скорость горения.

Beisenbekova G.Zh., Urmashhev B.A., Makashev E.P.

Modelling of the combustion process of methane (CH_4) in the software package PrIME

Modeling of methane combustion in air carried out in environment modeling of chemical processes software package Process Informatics Model (PrIME). To investigate the methane combustion in air in a program PrIME was chosen mechanism GRI 3.0, which describes burning of methane and other hydrocarbons (acetylene, propane). Kinetic mechanism GRI 3.0 describe the reactions taking place at the molecular level, which deals with the order in which communications are broken or formed. The mechanism chosen from base of the PrIME program consists of the 309th reaction and 53 reagents, and also for modeling of burning Plug Flow Reactor (PFR), the reactor of ideal replacement, has been chosen stoichiometric mix of burning of methane in air. Modeling methane inlet combustion air at a low pressure can be seen that almost no chemical reactions occur, but with increasing temperature the reaction proceed faster also can be seen that the fuel in the pyrolysis of nitrogen containing radicals leads to the formation of nitrogen oxides NO_x .

Key words: methane, PrIME software system, combustion mechanism, stoichiometry, combustion rate.

Бейсенбекова Г.Ж., Урмашев Б.А., Макашев Е.П.

Метанның (CH_4) жану процесін PrIME бағдарламалық кешенінде моделдеу

Метанның ауада жануын зерттеу химиялық процесстерді модельдеуге арналған Process Informatics Model (PrIME) бағдарламалық кешенінде жүргізілді. Модельдеу үшін метанның ауада жануын сипаттайтын механизм таңдалып алынады. Механизм бағдарламаның деректер қорындағы табиғи газдың жануын сипаттайтын 309 реакция, 53 реагенттен тұратын GRI 3.0 механизмі алынды. GRI 3.0 кинетикалық механизмі байланыстардың қандай тәртіппен үзіліп немесе құрылатындығын молекулярлық деңгейде сипаттайды, сонымен қатар модельдеу Plug Flow Reaktor (PFR) реакторында, метанның ауада жануының стехиометриялық қоспасымен жүргізілді. Метанның ауада жануын модельдеу барысында қысым төмен болғанда реакцияның жүрмейтіндігін, ал температура артқан сайын реакция тез жүретінін байқауға болады. Сонымен қатар құрамында азот радикалдары бар отындардың пиролизінің нәтижесі азот оксидтерінің NO_x түзілуіне алып келетінін көреміз.

Түйін сөздер: метан, жану, PrIME бағдарламалық кешені, механизм, стехиометрия, жану жылдамдығы.

1 Введение

Современные методы моделирования горения топлив разработаны для определения высокой эффективности сгорания и минимального выброса загрязняющих веществ в атмосферу. Они широко используются в проектировании и оптимизаций практических систем сгорания, так как, по сравнению с экспериментальным тестированием и макетированием затраты на разработку математического и компьютерного моделирования очень низкие. На сегодняшний день никакие реальные прогрессы в разработке или оптимизации не могут обойтись без численного или компьютерного моделирования.

Важность сжигания топлив в различных приложениях показывают, что эта область исследований остается своевременной и полезной. Горение играет важную роль в следующих областях: 1. выработка электроэнергии (например, частицы угля сжигаются в топках электростанций при производстве пара для приведения в движение турбин с целью выработки электроэнергии), транспорт (двигатели внутреннего сгорания в автомобилях). 2. производство конструкционных материалов в перерабатывающей промышленности (например, производство железа, стали, стекла, очищенного топлива и т.д., посредством процессов термического нагрева). 3. бытового и промышленного отопления (например, систем отопления домов, заводов, офисов, больниц, школ и других типов зданий). 4. защита безопасности от нежелательного горения (например, предотвращение пожара лесов и строительства, сокращение промышленных взрывов) [1].

В данной статье рассматривается: механизм реакции – полный набор элементарных реакций вместе с их коэффициентом скорости, которая входит в раздел химической кинетики; среда моделирования химических процессов в программном комплексе PrIme (Process Informatics Model); влияние температуры и давления на образования вредных веществ при моделировании горения метана. Практическая значимость предсказательного моделирования процессов горения непрерывно возрастает. Влияние давления на химию горения, как известно, проявляется в том, что концентрация веществ с ростом давления увеличивается, что, соответственно, приводит к росту скоростей реакций, а также в том, что константы скорости многих реакций зависят от давления и температуры. В этой статье рассматривается задача моделирования горения метана при низкой давлений.

2 Химическая кинетика

Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором изучаются закономерности протекания во времени химических реакций и их механизмов. Механизмы описывают реакций происходящие на молекулярном уровне, в котором рассматриваются в каком порядке разрываются или формируются связи. Таким образом, понимание свойств реагентов и продуктов является обязательным.

В состав химического механизма входит термодинамические и транспортные свойства реакции. Состав данных кинетического механизма показано в рисунке 1. Для каждой химической реакций определяется A - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (характеризует частоту столкновений реагирующих молекул), E_a - энергия активации.

$$k_j(T) = A_j T^{n_j} \exp(-E_{a,j} / RT)$$

REACTIONS	MOLES	KELVINS	A_j	n_j	$E_{a,j}$
1 H2+CH2(S) = CH3+H			7.230E+13	.0000	.00
2 CH4+O2 = CH3+HO2			3.970E+13	.0000	28631.22
3 CH4+C = CH+CH3			5.000E+13	.0000	12085.64
4 CH4+H = CH3+H2			6.600E+08	1.6000	5420.00
5 CH4+CH = C2H4+H			3.010E+13	.0000	-199.66
6 CH4+CH2 = 2CH3			4.300E+12	.0000	5051.72
7 CH4+CH2(S) = 2CH3			7.000E+13	.0000	.00

Рисунок 1 – Кинетический механизм: реакции и их скорости

На рисунке 2 показаны термодинамические данные. В термодинамическом свойстве механизма приводятся данные: имя реагента, элементы, диапазон температуры, переходная температура между высокой и низкой температуры, а также соответственные данные для высоких и низких температур.

Name	Elements	Temperature range	Junction
N2	0N 2C 0H 0O 0G	0300.00 5000.00 1000.00	1
		1.0097040E-10 -6.7533509E-15	2
		1.4082399E-03 -3.9632218E-06	3
		3.9503720E+00	4

High temperature coefficients (points to the 2nd and 3rd columns of the table)

Low temperature coefficients (points to the 4th column of the table)

Рисунок 2 – Описание термодинамического свойства реагентов

На рисунке 3 приведены транспортные данные кинетического механизма. Транспортные данные включают в себя: имя реагента (имя должно быть идентичным с именем реагента в термодинамическом файле), индекс указывающий на геометрическую конфигурацию реагента, глубина потенциальной ямы (потенциальная яма—область пространства, где присутствует локальный минимум потенциальной энергии частицы), диаметр столкновения, дипольный момент (дипольный момент связи (m)—векторная величина, характеризующая полярность связи: $|m| = l * q$, где l—длина связи, q—эффективный заряд, который приобретают атомы при смещении электронной плотности. Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному), поляризуемость, вращательное число столкновений релаксации при 298 К [2].

H2	1	38.000	2.920	0.000	0.790	280.000
HE	0	10.200	2.576	0.000	0.000	0.000
C6H6	2	468.500	5.230	0.000	10.30	1.000
H2O	2	572.400	2.605	1.844	0.000	4.000

Name of the species (must be the same reported in the thermodynamic and kinetic files)
 An index indicating the geometrical configuration. If the index is 0, the molecule is a single atom. If the index is 1 it is linear, and if it is 2, the molecule is nonlinear.
 The potential well depth (in K).
 The collision diameter (in angstroms)
 The dipole moment (in Debye)
 The polarizability (in cubic angstroms)
 The rotational relaxation collision number at 298 K

Рисунок 3 – Транспортные данные кинетического механизма

Во многих случаях результаты моделирования позволяют не только понять основные особенности химических процессов, но и могут также иметь существенное практическое значение. Из базы данных программного комплекса PrIme выбирается механизм GRI-Mech 3.0, так как наиболее популярным на сегодняшний день является механизм окисления метана, разработанный командой Университета Беркли (США). Механизм GRI-Mech был опубликован в нескольких электронных версиях, и создавался, в первую очередь, для описания горения метана и природного газа. Достоверность данного механизма приводятся во многих исследовательских работах [3-5]. GRI-Mech 3.0 представляет собой оптимизированный механизм, предназначенный для моделирования горения природного газа, в том числе образования NO_x и повторного горения. Поскольку природный газ содержит пропан (и некоторые высшие углеводороды), то в минимальный набор кинетики входит пропан, в виде незначительной составляющей [6].

3 Рабочая среда программного комплекса PrIme (Process Informatics Model)

Среда моделирования химических процессов программном комплексе PrIme - новая парадигма для построения моделей сложных химических реакций. Инструмент анализа модели разработан профессором М.Френкляхом и его коллегами. Он сочетает в себе:

- экспериментальные данные с моделями неопределенности;
- основные численные задачи для наилучшей согласованности механизма оптимизации;
- оптимизация с ограничениями;
- методы решения;
- надежная теория управления;
- анализ всех доступных данных;
- гарантирует непротиворечивость набора данных;
- динамическая генерация прогнозирующих моделей на основе всего набора данных.

Анализ согласованности данных механизма определяет его достоверность и целостность, экспериментальные цели или параметров модели, которые приводят к непоследовательности данных. Этот анализ повышает качество экспериментальных данных,

принятых для оптимизации параметров модели на области допустимых значений параметра пространства. Рабочая среда программы показано на рисунке 4. На рисунке 5 показана визуализация выходных параметров, т.е. результаты моделирования.

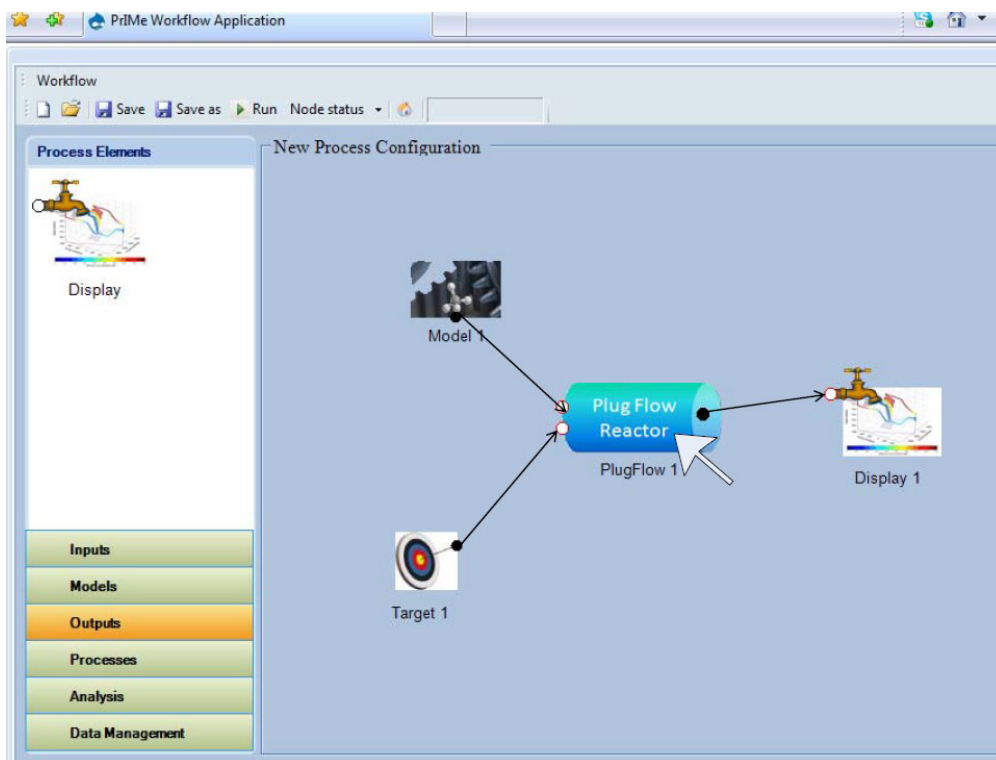


Рисунок 4 – Рабочая среда программы PrIme

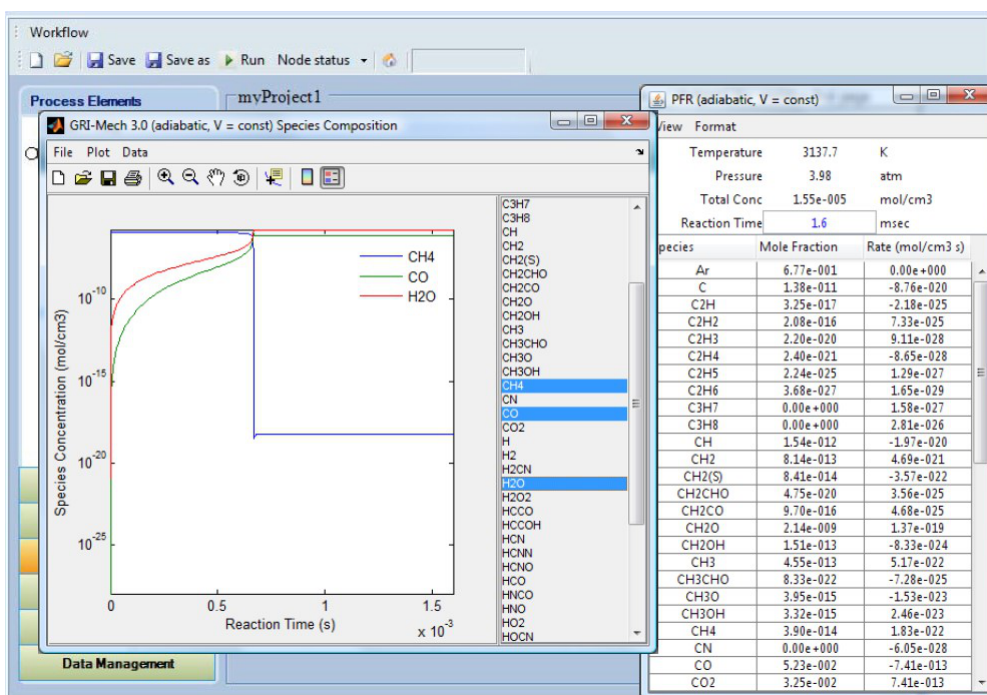
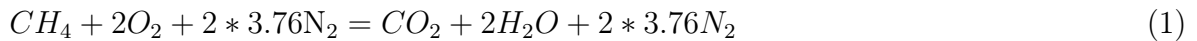


Рисунок 5 – Визуализация выходных данных в программе PrIme

4 Моделирование процесса горения метана (CH_4) в программном комплексе PrIme

Для моделирования процесса горения метана в программе PrIme был выбран реактор "Plug Flow Reactor" (PFR) из группы "Kinetic reactor", т.е. стехиометрическая смесь горения метана в воздухе:



PFR модель позволяет описать эволюцию состава смеси и параметров (температура, скорость, давление) по длине реактора в одном или квази-одномерном приближении. PFR используется очень часто, для того, чтобы изучить такие важные процессы, как выделение тепла и процесс плазмы в химических реакциях в быстрых потоках газа. Можно также смоделировать процессы при постоянном давлении или температуре. Исходные данные и параметры для этой модели являются: массовый расход, температура, давление, химический состав, удельные потери тепла на единицу длины реактора. Во многих случаях результаты моделирования позволяют не только понять основные особенности химических процессов, но и имеют существенное практическое значение. Пожалуй, наиболее подробно было исследовано горение метана-водородных смесей. Это связано с тем, что из-за относительно низкой реакционной способности метана, он имеет довольно узкие пределы воспламенения, что не позволяет использовать его в режиме горения бедных смесей [6]. Как было показано, добавка водорода к метан-воздушной смеси позволяет расширить пределы его воспламенения, и тем самым повысить эффективность использования топлива и снизить уровень экологически вредных выбросов [7]. Входные данные для моделирования: 1. состав стехиометрической смеси: $CH_4 = 3.33\%$, $O_2 = 6.66\%$, $N_2 = 90\%$, с учетом что 1 моль = 100%; 2. начальная температура $T = 1688$ К; 3. давление $p = 0,39$ bar, 4. время пребывания в реакторе $t = 3$ s.

В результате мы получаем скорости прямой и обратной реакций, так же можем увидеть концентрацию и скорости образования каждого реагента, образования углеводородов и расходования метана в зависимости от температуры.

Скорость реакций как основная характеристика химической кинетики зависит не только от концентрации (давления) частиц и температуры, но и от катализаторов, формы и размеров сосуда, материалов и состояния стенок. Под скоростью реакций обычно понимают изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции, в единицу времени в единице объема:

$$\omega = \pm \frac{1}{V} * \frac{dn}{dt} \quad (2)$$

Скорость большинства химических реакции растет с повышением температуры. Химические реакции протекают быстрее, чем при низких температурах. При повышении температуры на 10^0C скорость реакции возрастает 2-4 раза.

Основное влияние температуры на скорость реакции осуществляется через изменение константы скорости реакций. Константа скоростей хорошо выражается законом Аррениуса:

$$\kappa = A * T^n * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Скорости некоторых прямых и обратных реакции можно увидеть в следующей таблице 1.

Таблица 1 – Скорости некоторых реакции (прямая и обратная скорость)

Реакции	Прямая скорость	Обратная скорость
$CH + O \rightleftharpoons CO + H$	2.66e-16	1.94e-17
$O + CH_2 \rightleftharpoons HCO + H$	2.21e-16	2.56e-16
$O + CH_2^* \rightleftharpoons H_2 + CO$	3.37e-18	1.39e-19
$CH_3 + O \rightleftharpoons CH_2O + H$	2.33e-16	1.52e-16
$CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + OH$	6.29e-18	5.42e-18
$CO + O \rightleftharpoons CO_2$	3.92e-07	1.30e-08

Механизм образования сажи (дисперсного углерода) при горении реактивного топлива и в общем случае при химических превращениях углеродсодержащих веществ изучен еще недостаточно. Исследователи основную роль отводят полимеризации или цепным разветвленным реакциям. Частицы сажи, в зависимости от аэродинамики потоков в топке, могут находиться в факеле или вне его. Частицы сажи, выпавшие из факела и попавшие в зону температур ниже $800^\circ C$, не сгорают и выносятся за пределы топочной камеры, а находящиеся в факеле, продолжают гореть до тех пор, пока температура продуктов горения под действием экранных поверхностей нагрева не упадет. На рисунке 6 показано образование вредных веществ. Весь процесс горения происходит в зависимости от температуры в промежутке времени $1 - 1.5 \cdot 10^{-3}$.

На рисунке 7 показана изменение концентрации метана. Здесь можно увидеть расхождение метана в зависимости от температуры и по времени.

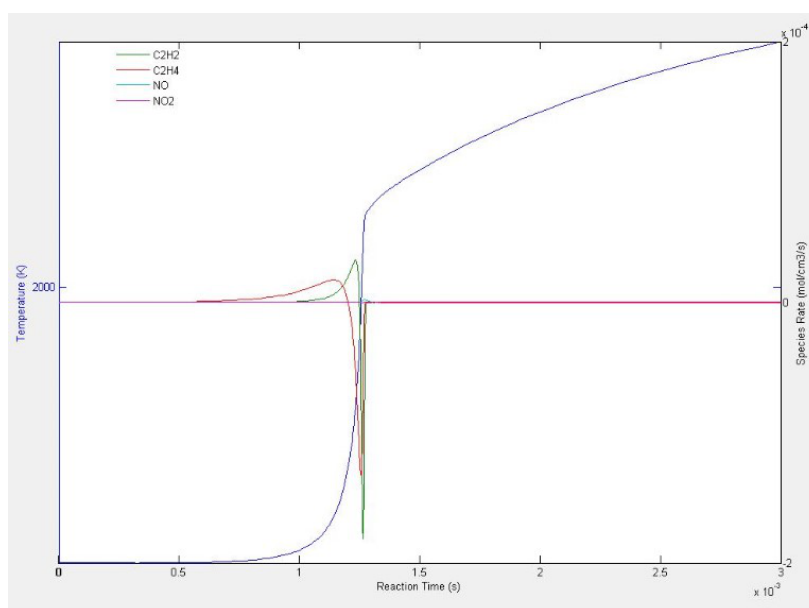


Рисунок 6 – Образование загрязняющих веществ

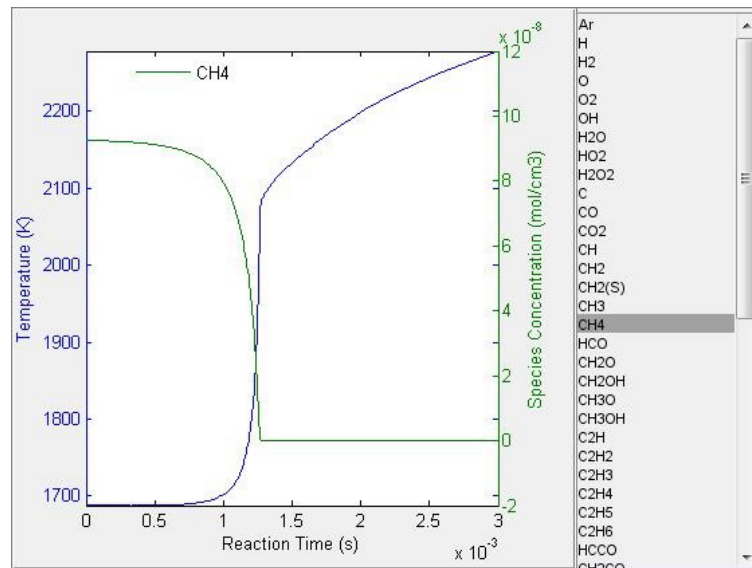


Рисунок 7 – Концентрация метана CH_4

Так же имеются другие загрязняющие вещества, которые образуются при процессе горения. В зоне реакции процесс образования NO_x зависит от скорости расщепления активных частиц и кислорода. На рисунке 8 показаны реакции образования NO_x .

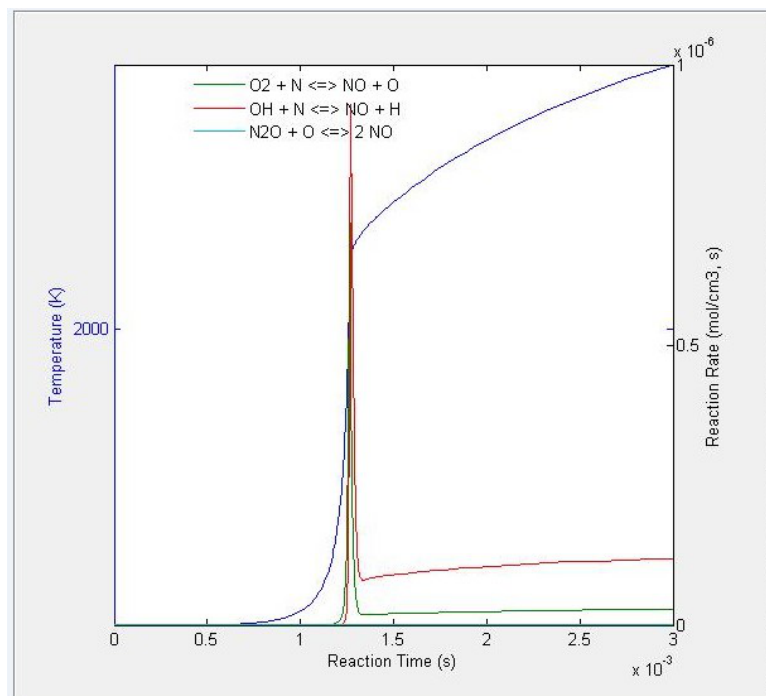


Рисунок 8 – Образования NO_x

Взаимодействие образующихся в результате пиролиза топлива атомов и радикалов с азотом, содержащимся в метано-воздушной смеси (МВС), приводит в конечном итоге к образованию NO_x . Скорость подобных превращений зависит от ряда факторов:

концентрации азота в зоне реакции, скорости сгорания топливовоздушной смеси, скорости конкурирующих реакций активных центров и кислорода. В температурном уровне менее 1500 К, где имеется недостаток окислителя азота воздуха, кроме столкновения молекул азота с молекулами кислорода происходит взаимодействие молекулярного азота с углеводородными фрагментами, образующимися в результате пиролиза молекулы CH_4 . При этом, в качестве промежуточных продуктов выступают соединения типа HCN и CN, участвующие в последующем цепном механизме образования NO [8].

5 Заключение

В результате проведенного моделирования можно сделать выводы:

- при горении метана (углеводорода) образовывается достаточное количество вредных веществ;
- в результате пиролиза топлива атомов и радикалов с азотом, содержащимся в метано-воздушной смеси (МВС), приводит в конечном итоге к образованию NO_x ;
- скорость большинства химических реакции растёт с повышением температуры;
- при низких температурах химические реакции почти не протекают.

Литература

- [1] *Kuo Kenneth K.* Principles of Combustion. - Hoboken New Jersey, 2nd Edition, 2005.
- [2] *Левтеров А.М., Левтерова Л.И.* "Анализ математических моделей механизма сажеобразования при сжигании углеводородных топлив". - ISSN 2222-0631. Вісник НТУ «ХПІ». 2013. №5 (979)
- [3] *Peterson E.L., Davidson D.F., Rohrig M., Hanson R.K., Bowman C.T.* High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves // Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. – 1996. – P. 799–806.
- [4] *Sausa R.C.* Detailed structure of a low pressure, stoichiometric H₂/N₂O/Ar flame //Combustion and Flame. – 1993. – V. 94. – P. 407–425.
- [5] *Dean A.M.* Profiles of CH₂O in CH₂O-O₂-Ar mixture //Combustion and Flame. – 1980. – V.37. – P.41.
- [6] *Chen Q.* Effect of Pressure on the Oxidative Coupling of Methane in the Absence of Catalyst//AIChE journal. – 1994. – V. 40. – № 3. – P. 521–535.
- [7] *Gersen S.* Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine // International journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V.
- [8] *Лопатин О. П.* Химизм процесса образования оксидов азота в цилиндре газодизеля с турбонаддувом //Молодой ученый. – 2015. – №9. – С. 265-268.

References

- [1] *Kuo Kenneth K.* Principles of Combustion. - Hoboken New Jersey, 2nd Edition, 2005.
- [2] *Levterov A.M., Levterova M.I.* "Analiz matematicheskikh modelei mehanizma sazheobrazovaniya pri szhiganiu uglevodородnyh topliv" //ISSN 2222-0631. Visnik NTU «ХПІ». 2013. №5 (979)
- [3] *Peterson E.L., Davidson D.F., Rohrig M., Hanson R.K., Bowman C.T.* High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves // Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. – 1996. – P. 799–806.
- [4] *Sausa R.C.* Detailed structure of a low pressure, stoichiometric H₂/N₂O/Ar flame //Combustion and Flame. – 1993. – V. 94. – P. 407–425.

- [5] *Dean A.M.* Profiles of CH₂O in CH₂O-O₂-Ar mixture //Combustion and Flame. – 1980. – V.37. – P.41.
- [6] *Chen Q.* Effect of Pressure on the Oxidative Coupling of Methane in the Absence of Catalyst//AIChE journal. – 1994. – V. 40. – № 3. – P. 521–535.
- [7] *Gersen S.* Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine // International journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V.
- [8] *Lopatin O. P.* . Chemism of process of formation of nitrogen oxides in the gas-diesel cylinder with a turbo-supercharging//the Young scientist. – 2015. – No. 9. – Page 265-268.