

УДК 536.46+662.12

СОКРАЩЕННАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ ПЛАМЕН МЕТАНА

I. Lytras, P. Koutmos, E. Dogkas

Университет Патр, Патры, 26504 Греция, koutmos@mech.upatras.gr

Описана разработка сокращенных кинетических моделей высокотемпературного горения метана, применимых для моделирования многомерных турбулентных пламен. Формальное сокращение детального механизма USC Mech II для углеводородов C1–C4 методом упрощения графа прямых связей приводит к 31-компонентной модели, применимой для бедных и стехиометрических условий. Дальнейшее исключение соединений, основанное на анализе чувствительности и временного масштаба, позволило сократить механизм до 22 соединений. Кинетические параметры объединенных реакций имеют вид уравнения Аррениуса без нелинейных алгебраических членов, содержащих константы и концентрации исключенных стадий и соединений. Точности предсказания добивались путем варьирования предэкспоненциальных множителей глобальных выражений для скорости реакций при расчете «выбранных характеристик». Более компактная глобальная модель, содержащая 14 компонентов, была создана путем последовательного моделирования расщепления горючего до метильных радикалов и затем их окислением до CH_2 и CO при взаимодействии с O и OH . При этом в механизме полностью сохранена схема $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Образование этана путем рекомбинации CH_3 и образование ацетилена также сохранены в обоих механизмах. Равновесные, предварительно перемешанные пламена в нуль- и одномерном приближении, а также осесимметричные приподнятые струйные ламинарные пламена моделировались в процессе итерационной проверки применимости механизмов. Для оптимизации механизмов использованы результаты моделирования по механизму USC Mech II и доступные экспериментальные данные. Сопоставление показало удовлетворительную работу механизмов в заданных условиях.

Ключевые слова: сокращенная химия горения, окисление метана, ламинарные пламена, механизмы химических реакций.

DOI 10.15372/FGV20190202

ВВЕДЕНИЕ

Достижение гибкости в применении топлива и борьба с загрязнением атмосферы представляют собой первоочередные цели при конструировании и эксплуатации современных горелок. Потребность в углубленном понимании процессов горения и уменьшении времени их оптимизации стимулировала моделирование методом больших вихрей как в лабораторном [1–3], так и в промышленном масштабе [4–6].

Данная методология требует рассмотрения множества гидродинамических и химических параметров, а также описания химических эффектов, в том числе выбросов загрязняющих веществ, скорости распространения пламени, явлений проскока и срыва пламени [1, 6].

Для этого требуются модели с учетом достаточно детальной химии и достоверными транспортными свойствами [1, 5], что создает проблему при моделировании турбулентности с учетом химии горения. Альтернативой могут быть сокращенные механизмы реакций, которые применимы для решения задач методом больших вихрей со сложной конфигурацией и обеспечивают реалистичное описание термодинамических параметров [5–7].

Для упрощения детальных механизмов предлагаются различные методы. Из всеобъемлющего набора реакций [8] на первом уровне упрощения удаляются дублирующие и избыточные реакции и соединения, что достигается анализом чувствительности [9] или анализом графа прямых связей (метод ГПС) [1]. Затем проводятся сокращения с использованием приближения квазистационарного состояния соединений и частичного равновесия реакций (метод ПКСС) [10, 11], метода расчет-

ного сингулярного возмущения [12] или подхода предопределенных низкоразмерных множеств. Эти алгоритмы позволяют не только сокращать механизмы, но и варьировать степень сокращения по соединениям и реакциям, что определяется противоречивыми требованиями к точности предсказания и компактности.

Наиболее широко используются скелетные механизмы среднего размера, состоящие из $120 \div 150$ реакций с участием $17 \div 25$ компонентов [13–16], предложенные в том числе и для метана. Методом ПКСС в работах [9, 17] получены механизмы из $10 \div 15$ реакций с участием $10 \div 12$ компонентов. Для горения метана разработаны еще более компактные механизмы из $5 \div 7$ глобальных реакций с участием $6 \div 8$ соединений (см., например, [10, 11]). В таких механизмах скорости реакций ясно выражены как сложные алгебраические уравнения скоростей исключенных элементарных реакций, в то время как концентрации исключенных соединений, необходимые в этих выражениях, получены из исходного детального механизма с помощью стационарных соотношений [9, 10].

С другой стороны, существуют полуглобальные схемы [4], в которых, например, сохраняются полный механизм для системы $\text{H}_2\text{—O}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ и одна или несколько глобальных стадий расщепления горючего с подогнанными кинетическими параметрами. Такие модели весьма привлекательны эффективностью своего применения в моделировании. Однако дальнейшее упрощение может привести к глобальным моделям окисления, которые содержат ограниченное число компонентов и стадий со скоростями, подогнанными таким образом, чтобы воспроизводить только некоторые заранее определенные параметры пламени [17–19].

В настоящей работе предложено два кинетических механизма горения метана: схема, включающая в себя 22 компонента, и полуглобальная схема, включающая в себя 14 соединений. Цель настоящей работы — заполнить пробел между большими сокращенными механизмами со значительным количеством стадий и компонентов [12, 14–16] и глобальными моделями, в которых рассматриваются $4 \div 6$ реакций и $6 \div 8$ соединений [7, 8, 19]. Мы старались избегать кинетических параметров реакций, которые выражены через комплексные нелинейные связанные алгебраические зависимости и концентрации стационарных компонентов, как это часто практикуется в работах (см., напри-

мер, [10, 11, 17]). Такой подход обычно приводит к увеличению затрат на вычисления, к затруднениям в применении таких моделей и к потере точности в обычно усеченных выражениях для концентраций конкретных радикалов, важных для описания параметров пламени. Если реакции исключены или объединены, то лучше отдавать предпочтение константам скорости, выраженным уравнениями Аррениуса с предэкспоненциальными множителями, полученными калибровкой по «целевым данным» подобно тому, как это делается при разработке полуглобальных схем. Другая особенность наших модельных схем состоит в том, что основные, второстепенные соединения и радикалы, оставленные в каждом механизме, специально нацелены на предсказание температуры и эмиссии загрязняющих веществ, локальное гашение и повторное зажигание. Существенно также, что они дают возможность рассчитывать тепловыделение и хемилюминесцентные компоненты посредством последующей обработки данных моделирования [1].

Метан часто используется в качестве модельного топлива, при изучении которого можно извлечь качественную информацию, относящуюся к горению реальных топлив [5, 6, 17]. Настоящая работа непосредственно связана с проводящимися исследованиями бедных стратифицированных пламен, стабилизированных на плохо обтекаемом теле [3]. Задача заключается в удобном применении сокращенных кинетических моделей для моделирования больших вихревых пламен.

Проведено нульмерное и одномерное моделирование свободно распространяющихся пламен, предварительно перемешанных пламен на противотоках и двумерное моделирование приподнятых ламинарных струйных пламен со спутным потоком. Проверка применимости моделей подтвердила возможность расширения данного подхода на более сложные углеводороды и представляющие практический интерес альтернативные топлива.

ПРОЦЕДУРА СОКРАЩЕНИЯ МЕХАНИЗМА

В качестве основы для моделирования использовался детальный механизм USC Mech II для компонентов C1–C4 [8]. Из него путем упрощения методом ГПС в работе [20] был разработан скелетный механизм для бедных смесей метан — воздух, состоящий из 192 реакций с участием 31 соединения. Хорошее согласие с

Число соединений	Соединения
31	H, O, OH, HO ₂ , H ₂ , H ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ , HCO, CH ₂ O, C, CH, CH ₂ , CH ₂ [*] , CH ₃ , CH ₄ , CH ₃ O, CH ₂ OH, CH ₃ OH, C ₂ O, C ₂ H ₂ , H ₂ CC, C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₆ , HCCO, CH ₂ CO, CH ₂ CHO, N ₂
22	H, O, OH, HO ₂ , H ₂ , H ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ , HCO, CH ₂ O, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , CH ₂ OH, C ₂ O, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₆ , N ₂
14	H ₂ , H, O, O ₂ , OH, H ₂ O, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , N ₂

расчетами по полной модели USC Mech II обеспечили ему применение во многих расчетах, в том числе для ламинарных бунзеновских пламен [21]. Этот механизм был нами упрощен до 22-компонентной и далее до квазиглобальной 14-компонентной модели. Оба механизма в формате CHEMKIN приведены в приложении, а список соответствующих соединений — в таблице.

В 31-компонентную схему не были включены соединения C3 и C4, так как основная часть метана (при низком давлении) реагирует с радикалами H, O, OH, HO₂ с образованием большого числа метильных радикалов, которые быстро превращаются в CH₃O, CH₃OH, CH₃O₂H, CH₂O, CH и CH₂ при взаимодействии с радикалами и H₂. Затем реакции роста цепи C1 уменьшают размер частично окисленных молекул, например, от CH₃O вниз по цепи до CH₂O, HCO, CO и CO₂. Реакция рекомбинации метильных радикалов 2CH₃(+M) ↔ C₂H₆(+M) включена в модель с последующими стадиями превращения C2 в C₂H₅, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, CH₂ и CO. Более того, сохранение в схеме соединений CH, CH₂ и CH₂^{*} (как и реакций их образования и окисления) позволи-

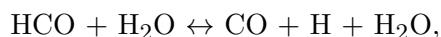
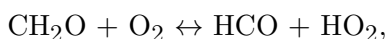
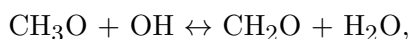
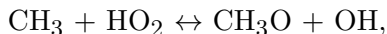
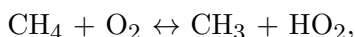
ло в богатых условиях более точно предсказывать скорость распространения пламени и концентрации CO и CO₂.

Дополнительное сокращение 31-компонентного механизма методом ГПС привело к значительным ошибкам в предсказании ключевых характеристик пламени. Можно было бы выполнить сокращение путем выражения квазистационарных компонентов пламени через систему нелинейных алгебраических уравнений. Однако их итерационное решение увеличило бы время расчета, а сокращение массовых долей соединений, предложенное для упрощения решения задачи, привело бы к дальнейшим неточностям в решении [5, 12, 13]. При упрощении или комбинировании реакций использование глобальных скоростей с простыми кинетическими параметрами при полном исключении промежуточных элементарных скоростей в выражениях для скоростей реакций дает явное преимущество в уменьшении жесткости механизма, увеличении скорости расчета и возможности применения в крупномасштабных вычислениях. Константы скорости соединенных реакций были подогнаны путем сравнения действия механизма с «объектными данными». Этот подход уже применялся рядом исследователей [4, 5, 7, 18].

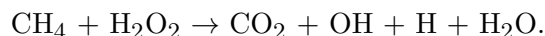
При удалении соединений из 31-компонентного механизма руководствовались также результатами сокращения, представленного в работе [22]. Для исключения соединений исходя из их значимости, чувствительности и времени жизни использовались совокупная чувствительность и идентификация масштаба времени (уровень важности) с помощью метода ПКСС. Как уже говорилось выше, сохранение соединений в моделях в данной работе выполнялось с целью облегчить сравнение результатов трехмерных расчетов турбулентных пламен и данных экспериментальной визуализации. Например, основные и второстепенные соединения, относящиеся к алгебраическим моделям, которые получены методом ПКСС, используются для расчетов или хемилюминесценции соединений типа C₂H₂ (относятся к цепи C2) и CH₂, или тепловыделения. Соединения CHO, CH₂O [3] специально сохранены в модели с 22 компонентами и частично в модели с 14 компонентами. Совместное применение специально предназначенного сокращенного механизма с алгебраической моделью хемилюминесцентных соединений, по-видимому, расширит диа-

пазон прямых сравнений результатов экспериментальной визуализации с данными расчетов. Такая способность этих моделей, в частности, привлекательна для сложного моделирования экспериментальных данных.

22-компонентная модель (см. приложение) получена исключением соединений H_2O_2 , C , CH , CH_3O , CH_3OH , H_2CC , HCCO , CH_2CO , CH_2CHO и реакций с их участием из схемы, включающей в себя 31 компонент. Кроме того, предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции метильного радикала с OH (стадия 51, $\text{CH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) был увеличен на порядок, чтобы добиться согласия по скорости пламени и задержке самовоспламенения в богатых смесях. Такие соединения, как C_2H_2 (C_2H_6) и CH_2 , ответственные за моделирование хемилюминесценции, оставлены в механизме. Для описания расходования горючего при его взаимодействии с O_2 и более правильного предсказания характеристик самовоспламенения в 22-компонентном механизме реакции



заменены глобальной реакцией [23]

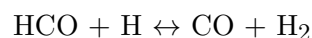
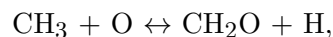


Константа ее скорости была подобрана таким образом, чтобы воспроизводить задержку самовоспламенения во всем диапазоне условий.

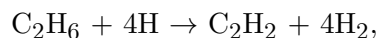
Далее исходя из результатов анализа чувствительности и определения уровня важности [22] были исключены соединения HO_2 , HCO , CH_2O , CH_2OH , C_2O , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , и в результате получена компактная 14-компонентная модель. При этом расходование метана путем его взаимодействия с носителями цепи (H , O , OH) и образование метильных радикалов были сохранены в модели. Цепь превращений C1 продолжена двумя стадиями реагирования метильных радикалов с O и OH . Эти превращения представлены глобальной реакцией



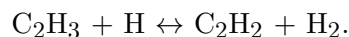
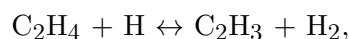
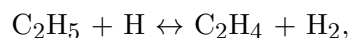
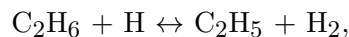
(стадия 20 в 14-компонентной модели, см. приложение), которая получена заменой элементарных реакций



и подгонкой предэкспоненциального множителя константы скорости. Метильный радикал также реагирует с гидроксидом с образованием CH_2 , который затем взаимодействует с O и O_2 с образованием CO . В этой квазиглобальной модели наиболее важная кинетика $\text{H}_2\text{—O}_2/\text{CO—CO}_2$ сохранена в виде 12 элементарных реакций. Сохранены также превращения углеводородов C_2 , включающие в себя рекомбинацию метильных радикалов с образованием этана, с целью оценки концентрации ацетилена C_2H_2 . Окисление этана до ацетилена моделируется глобальной реакцией 23



полученной слиянием следующих стадий исходного механизма:



Окисление ацетилена происходит в основном благодаря атаке атома кислорода по реакции 22



В конечном счете для описания расходования горючего, инициированного реакцией с O_2 , использована глобальная стадия



Выполненные упрощения неблагоприятным образом повлияли на предсказательную способность полученных кинетических схем, что было исправлено путем целевой подгонки предэкспоненциальных множителей выбранных реакций.

ПРОВЕРКА ПРИМЕНИМОСТИ СОКРАЩЕННЫХ МЕХАНИЗМОВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сокращенные механизмы были оптимизированы путем моделирования «выбранных пламен», а их применимость проверена путем сравнения таких ключевых характеристик, как адиабатическая температура, скорость пламен, распределение концентраций компонентов и задержка самовоспламенения. Сравнения проводились с результатами расчетов по механизму USC и с другими известными расчетами, а также с экспериментальными данными. Нульмерное и одномерное моделирование предварительно перемешанных распространяющихся пламен проводилось при различных условиях. Моделировались также более практические случаи, такие как частично перемешанные струйные пламена на противотоках, охватывающие бедные и очень бедные пламена, пламена с высокой степенью растяжения, двумерные осесимметричные пламена со спутным потоком, приподнятые пламена и ламинарные струйные пламена.

Принятый итерационный неавтоматизированный регрессивный процесс является разрешимым при тестировании двух упрощенных схем (коэффициент избытка горючего $\phi = 0.7 \div 1.45$, давление $p = 1$ атм, начальная температура реагентов $T_0 = 300 \div 650$ К). Настройка 22-компонентной схемы включала в себя изменение предэкспоненциального множителя константы скорости реакции 51 и реакции 68 (взаимодействие метана с O_2). В 14-компонентной схеме предэкспоненциальные множители скоростей реакций 18–20, 22 (образование и расходование CH_2 , CH_3 , C_2H_2 и C_2H_6), а также реакции 28 (взаимодействие горючего с O_2) подобраны таким образом, чтобы предсказывать задержку самовоспламенения, скорость пламени и профили концентраций компонентов в указанном диапазоне ϕ при $T_0 = 300 \div 650$ К.

Нуль- и одномерное моделирование «отобранных пламен» выполнено с применением программного обеспечения CHEMKIN II [24]. Для расчетов выбраны осесимметричные струйные пламена в спутном потоке, исследованные ранее в [25, 26]. Подача горючего осуществлялась по трубке диаметром 4 мм с толщиной стенки 0.4 мм, установленной по оси спутного потока воздуха (диаметр 50 мм). Топливная смесь, состоящая из 65 % метана и 35 % азота (пламя 65/35) или из 40 % ме-

тана и 60 % азота (пламя 40/60), и спутный поток воздуха подавались со скоростью 35 см/с. Для проведения двумерных расчетов выбрана программа ANSYS 18 [27], поскольку цель состояла в применении разработанных кинетических моделей для моделирования трехмерных турбулентных реагирующих потоков именно этой программой. Были использованы детальные молекулярные транспортные свойства, оптически тонкая модель излучения и схема MUSCL третьего порядка, при этом для всех вычислений использовались жесткая химическая схема и прямая кинетическая программа. Область расчетов (схема горелки показана ниже на рис. 8,2) состояла из 250 000 точек, распространялась от сопла подачи топлива на 25 диаметров вниз по потоку, чтобы охватить приподнятое пламя, а диаметр области расчета равнялся 8 диаметрам горелки. Постоянные значения переменных взяты из экспериментов [25, 26] и соответствуют входному сечению. На оси и открытых границах радиальная скорость и градиент принимались равными нулю для аксиальной скорости, температуры и концентраций компонентов. На выходе также задавался нулевой градиент.

Любые значительные расхождения, замеченные в двумерных расчетах, удалось убрать перенастройкой параметров скорости горючего. Эти изменения, в свою очередь, сказались на калибровочных одномерных расчетах. Такой итерационный цикл позволил получить окончательный набор кинетических параметров, приведенный в приложении.

Равновесные расчеты сначала были выполнены с помощью механизма USC, 22- и 14-компонентных моделей, а затем была проверена базовая способность воспроизведения температуры и составов пламен в адиабатических условиях при начальной нормальной температуре и атмосферном давлении. Для краткости такие данные не приведены в статье. Известно, что некоторые упрощенные механизмы не оправдали себя в этом отношении [5, 11], и только включение радикалов и промежуточных продуктов, а также полной схемы $H_2/O_2/CO/CO_2$ позволило улучшить точность 14-компонентной схемы.

Упрощенные механизмы были применены для расчета задержки самовоспламенения метановоздушных смесей при атмосферном давлении ($\phi = 0.7 \div 1.3$, $T_0 = 1000 \div 2500$ К). На рис. 1 показаны результаты экспериментов [28]

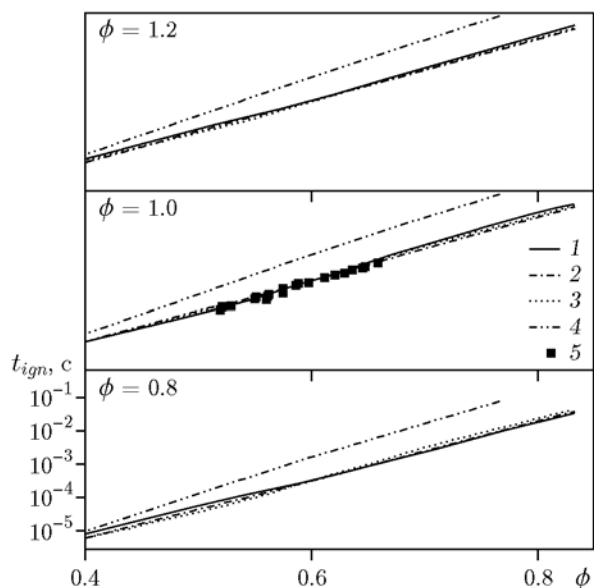


Рис. 1. Задержки самовоспламенения, предсказанные по разным кинетическим механизмам ($\phi = 0.8, 1.0, 1.2$):

1 — USC, 2 — 22-компонентный механизм, 3 — 14-компонентный механизм, 4 — 17-компонентная модель [12], 5 — эксперимент [28] при $\phi = 1.0$

и расчетов с использованием механизма USC, 22-, 14- и 17-компонентных [12] схем для смесей с $\phi = 0.8, 1.0, 1.2$. Успешное предсказание времени задержки самовоспламенения непосредственно связано с возможностью любого механизма предсказывать неравновесное и нестационарное горение, такое как самовоспламенение и гашение. Это неизбежно влечет за собой потребность правильного учета ключевых радикалов (H, O, OH, NO₂ и H₂O₂ [1, 4, 7]), что полностью учтено в 22-компонентной модели и только частично в 14-компонентной. Сравнение показывает, что данные механизмы удовлетворительно предсказывают закономерности «отобранных пламен». Также наблюдается удовлетворительное согласие с предсказаниями модели [12] (17 компонентов).

Была проверена применимость двух механизмов путем расчета скорости ламинарных пламен с нулевым растяжением, а также профилей температур и концентраций компонентов в предварительно подогретых одномерных пламенах. Полученные результаты сопоставлены с данными экспериментов [28–30] и расчетов с использованием 17-компонентной модели [12] и детального механизма USC. Поскольку скорость пламени зависит от коэффи-

циента диффузии, экзотермичности и реакционной способности смеси, ее точное предсказание в диапазоне коэффициентов чувствительности представляет собой самую строгую проверку применимости механизмов.

На рис. 2 показаны скорости распространения пламен v в зависимости от начальной температуры. Бедная и стехиометрическая части этой зависимости (при $T_0 = 300$ К максимальное значение 0.382 м/с) удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями (0.365 ÷ 0.387 м/с). Оба предложенных сокращенных механизма с приемлемой точностью предсказывают скорость во всем диапазоне ϕ . При этом расхождения немного возрастают для пламен с повышенной начальной температурой в бедной и богатой областях. Наблюдаемое согласие данных, полученных с помощью механизмов USC и [12], выглядит вполне обнадеживающим при использовании более сокращенного 14-компонентного механизма. Неудачная 11-компонентная модель предсказывает завышенные на 70 % значения в богатой области. Несогласие могло быть устранено только изменением предэкспоненци-

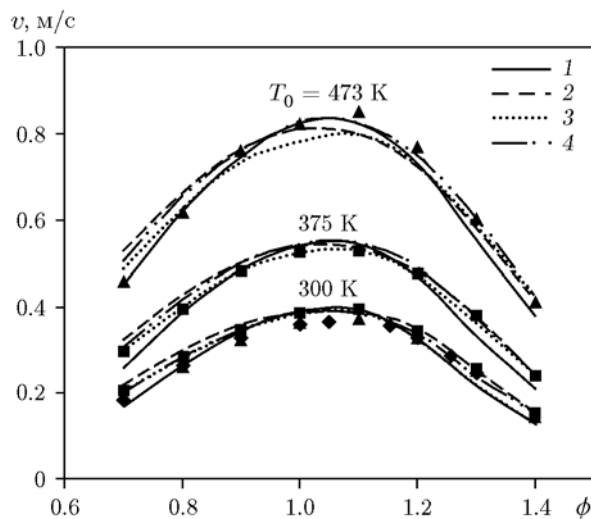


Рис. 2. Зависимость скорости свободно распространяющегося, предварительно перемешанного пламени от коэффициента избытка горючего при $p = 1$ атм и различных начальных температурах реагентов. Сравнение результатов расчетов по двум сокращенным механизмам:

линии: 1 — 14 компонентов, 2 — 31 компонент, 3 — 22 компонента, 4 — модель [12], 17 компонентов; эксперимент: ▲ — [28], ◇ — [29], ■ — [30]

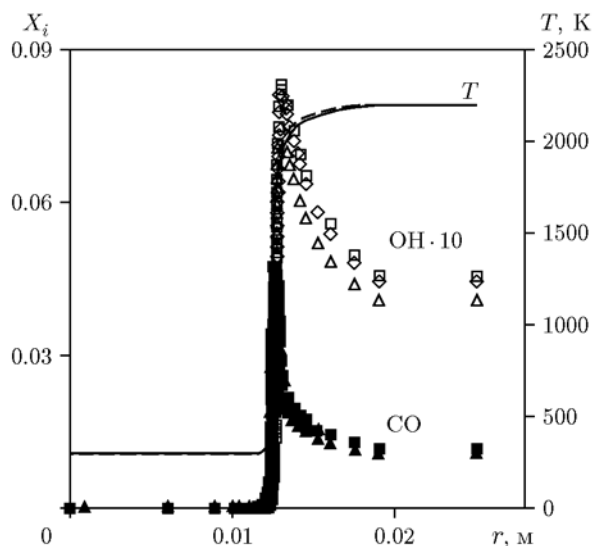


Рис. 3. Распределение температур и концентраций соединений CO, OH во фронте свободно распространяющегося одномерного пламени ($\phi = 1$):

■, □ — USC, ◆, ◇ — 22 компонента, ▲, △ — 14 компонентов

альных множителей констант скоростей ключевых реакций [5, 7, 18].

Профили температур T и концентраций X соединений CO и OH сопоставлены на рис. 3. Профили концентраций близки к экспериментальным данным. Квазиглобальная модель дает несколько заниженные значения концентрации CO (и CO₂). Признано [4, 9], что такого удовлетворительного согласия не может быть достигнуто с помощью 2- или 6-стадийного механизма, включающего меньше 8 ÷ 9 компонентов.

В работе [31] экспериментально и методом моделирования были изучены частично перемешанные одномерные пламена H₂ + воздух на противотоках бедной водородовоздушной смеси ($\phi = 0.28$) и очень бедных ($\phi = 0.43, 0.54$) или околостехиометрических ($\phi = 0.68, 0.81$) метановоздушных смесей. Исследование таких сложных пламен актуально, поскольку процессы протекают при прямом впрыске в двигателе с искровым зажиганием [14] или в стратифицированных пламенах, стабилизированных на плохо обтекаемом теле [2, 3].

Расчеты с использованием разработанных моделей и механизма USC сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 4 и 5 для метановых смесей с $\phi = 0.68$ и 0.54 при скорости растяжения пламени 140 с⁻¹. На рис. 4, *a*

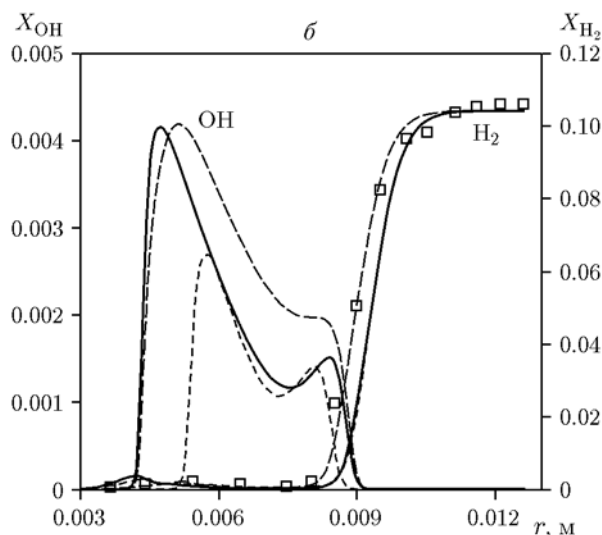
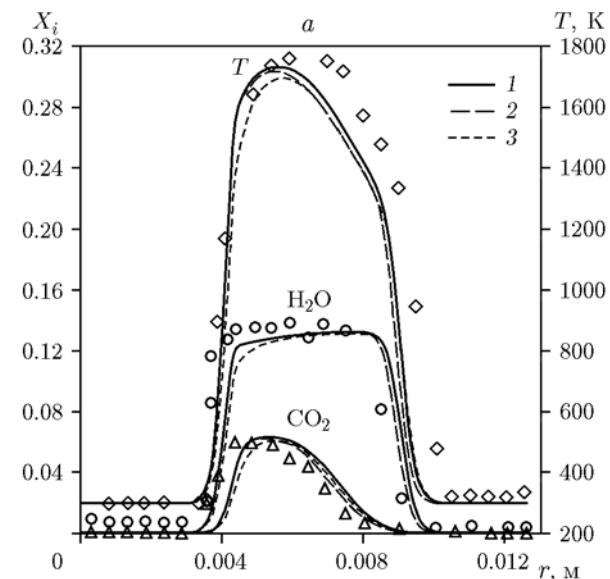


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по температуре и профилям концентраций компонентов в бедном пламени на противотоках [31]:

CH₄—воздух ($\phi = 0.68$), H₂—воздух ($\phi = 0.28$), скорость растяжения пламени 140 с⁻¹; расчеты по механизмам: 1 — USC, 2 — 22, 3 — 14 компонентов; *a* — T , H₂O и CO₂ (соответственно ◆, ○, △) — экспериментальные данные [31]; *б* — C₂H₂, OH и H₂, □ — экспериментальные данные для H₂ [31]

наблюдается очень хорошее совпадение с измеренными профилями температур и концентраций CO₂ и H₂O. Это свидетельствует о правильном предсказании положения пламени между соплами, что, в свою очередь, является результатом правильного предсказания скорости распространения пламени в указанном диа-

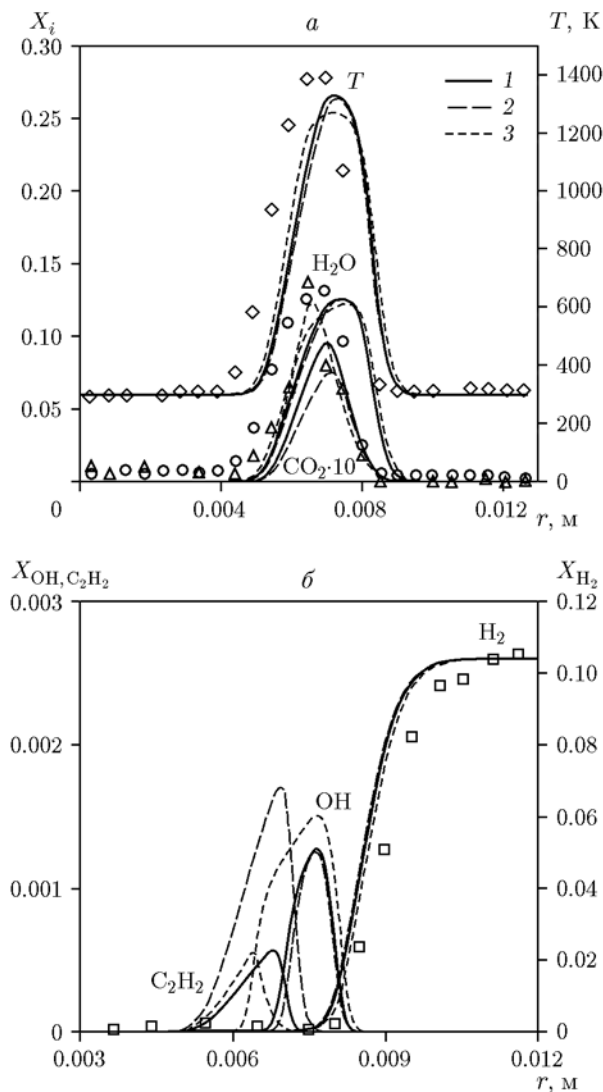


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по температуре и профилям концентраций компонентов в околопредельном пламени на противотоках:

CH_4 —воздух ($\phi = 0.54$), H_2 —воздух ($\phi = 0.28$), скорость растяжения пламени 140 с^{-1} ; расчеты по механизмам: 1 — USC, 2 — 22, 3 — 14 компонентов; а — T , H_2O и CO_2 (соответственно \diamond , \circ , \triangle) — экспериментальные данные [31], б — C_2H_2 и OH

пазоне ϕ (см. рис. 2).

Обнадешивает, что все тенденции, обнаруженные в экспериментах, такие как горизонтальный участок профиля молярной доли воды, очень хорошо воспроизведены. 14-компонентный механизм обеспечивает вполне удовлетворительное согласие как по профилям температуры, так и по профилям концентрации. Общее сравнение показывает, что второ-

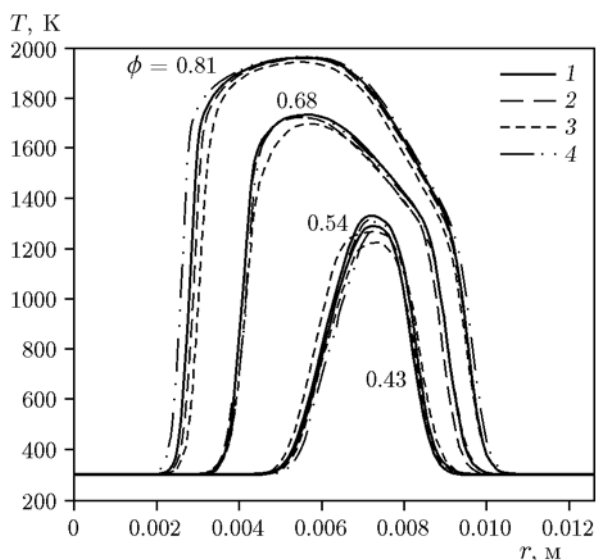


Рис. 6. Сравнение рассчитанных профилей температуры в диапазоне уменьшающегося коэффициента избытка горючего в пламенах на противотоках:

CH_4 —воздух, H_2 —воздух ($\phi = 0.28$), скорость растяжения пламени 140 с^{-1} ; расчеты по механизмам: 1 — USC, 2 — 22, 3 — 14 компонентов, 4 — модель [12] (17 компонентов)

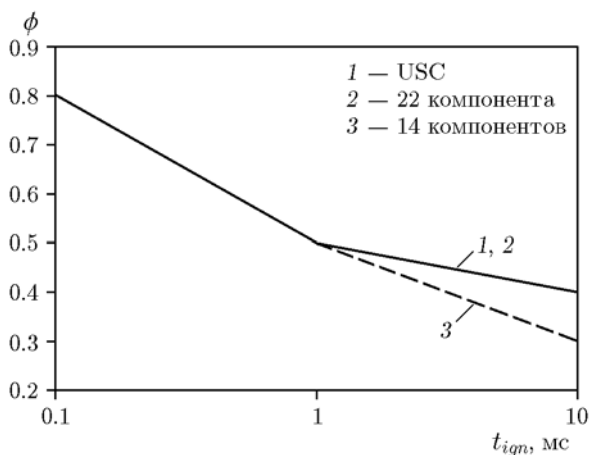


Рис. 7. Кривая срыва стабильности смесей CH_4 —воздух при $p = 1 \text{ атм}$ и $T_0 = 300 \text{ К}$

степенные компоненты, такие как радикалы H , OH (см. рис. 4, б), хорошо предсказаны обоими сокращенными механизмами.

На рис. 5 представлены результаты расчетов предельных условий для пламени с $\phi = 0.54$. Оба сокращенных механизма качественно и количественно воспроизводят резкие изменения, соответствующие смеси, близкой по составу к бедному пределу (горение поддержи-

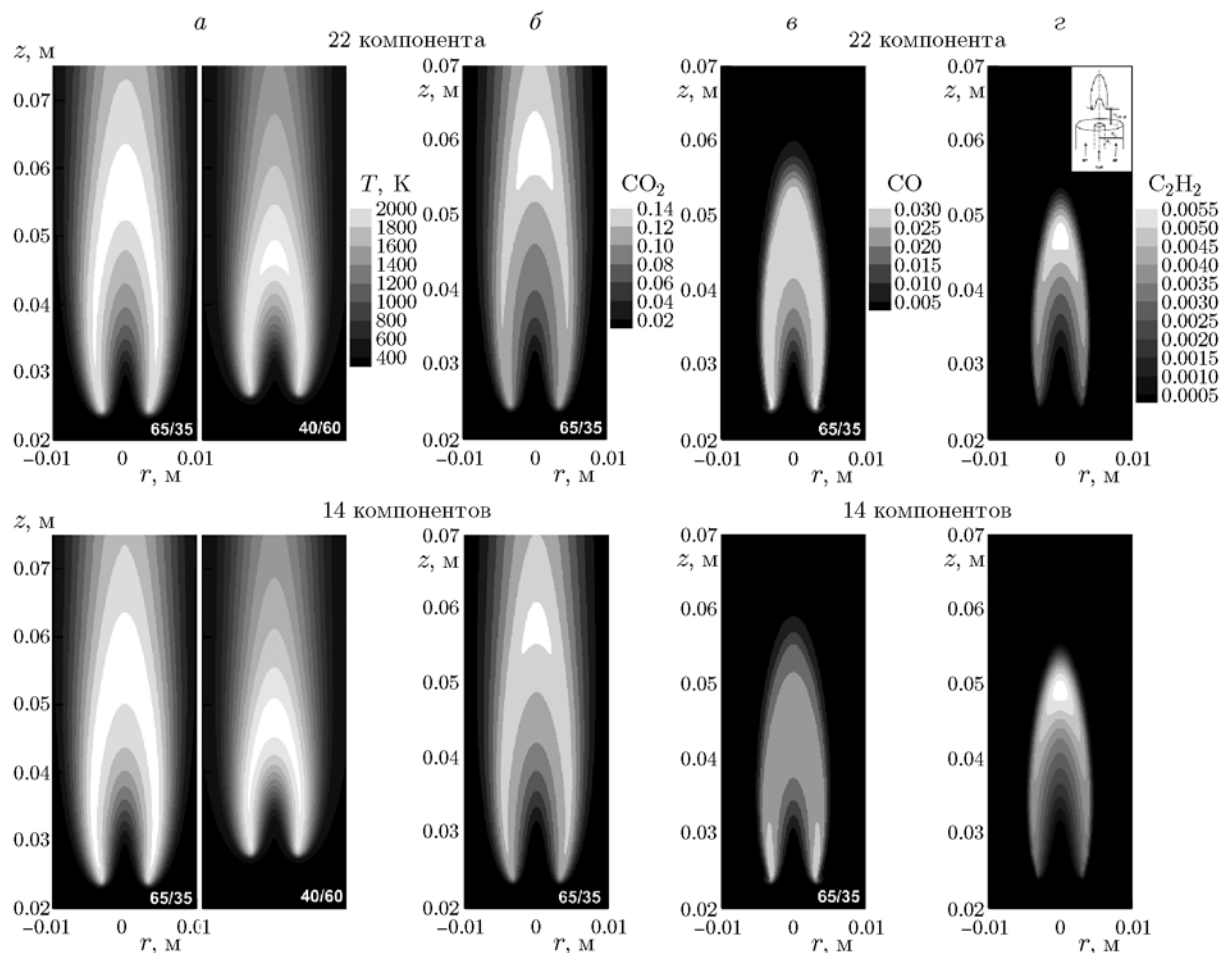


Рис. 8. Расчеты изотерм в струйных спутных пламенах [25, 26]:

a — поля температуры смесей метана с азотом составов 65/35 и 40/60, *б-г* — концентрации соответственно CO_2 , CO , C_2H_2 в пламени смеси 65/35, расчеты проведены с помощью 22- и 14-компонентного механизмов (на врезке рис. 8,г схематически показана струйная горелка)

вается только разбавлением потоком водорода). Успешное воспроизведение поведения этих сложных предельных пламен отражает возможности механизмов исследовать характеристики самовоспламенения, гашения и проскока пламени, которые наблюдаются на практике в лабораторных условиях [4, 5, 14]. Кроме того, радикалы и C_2H_2 , включенные в оба механизма, оказываются весьма полезными при сравнении результатов трехмерного моделирования и измерения невозмущающими оптическими методами химилюминесценции или ЛИФ [5].

На рис. 6 приведены результаты расчетов температурных профилей, полученных при уменьшении коэффициента избытка горючего до предельного значения $\phi = 0.43$. Используются сокращенные механизмы, механизм USC и

модель [12]. Отличная воспроизводимость наблюдается для всех механизмов, и что особенно отраднo — для самой сокращенной 14-компонентной модели. Следует добавить, что расчеты по обоим сокращенным механизмам хорошо согласуются с ранее проведенными расчетами [31], в которых использовалась расширенная библиотека GRI Mech 3.0.

Далее была проверена способность сокращенных механизмов предсказывать моменты гашения в реакторе идеального перемешивания в диапазоне $\phi = 0.25 \div 1.2$ при $T_0 = 300 \div 600$ К. Данные условия соответствуют области применения, описанной в работах [4, 5]. С помощью программного пакета CHEMKIN II [24] рассчитано время срыва пламени в реакторе идеального перемешивания при заданном ϕ . На рис. 7

показаны результаты расчета по всем механизмам срыва бедного пламени $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ при $p = 1$ атм и $T_0 = 300$ К. Видно, что все механизмы предсказывают близкие по значению моменты срыва пламени, хотя расчеты стабильности по сокращенным механизмам расходятся с расчетами по полному механизму в области больших времен. Предельные значения точек срыва, как было установлено, чувствительны к более полному механизму $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, что доказывает хорошие предсказания 14-компонентного механизма.

Проведено моделирование приподнятых струйных ламинарных пламен в спутном потоке окислителя [25, 26] с целью количественного и качественного предсказания температур и концентраций основных компонентов пламени и высоты отрыва пламен в этой сложной системе в условиях, близких к реальным, существующим в камерах сгорания. Схема горелки приведена на вставке рис. 8,з.

На рис. 8 показаны изолинии температуры (рис. 8,а) и концентрации ряда продуктов горения — CO_2 (рис. 8,б), CO (рис. 8,в) и C_2H_2 (рис. 8,г), рассчитанные с помощью 22- и 14-компонентных механизмов. Полученные результаты очень хорошо согласуются с данными авторов [25, 26]. Модели адекватно предсказывают как высоту обоих пламен (40/60 и 65/35), так и их положение относительно горелки, что видно по изотермам (рис. 8,а) [26]. Также хорошо предсказаны изолинии концентраций CO_2 и CO в пламени с разбавлением 65/35 [25] в верхней и нижней его областях. Результаты моделирования распределения концентраций второстепенных соединений и ацетилена хорошо согласуются с результатами измерений. Из экспериментальных данных видно, что приподнятое основание пламени имеет форму вилочки с бедной, стехиометрической и богатой областями.

Профиль температуры по центральной линии пламени 65/35, рассчитанный по обоим сокращенным механизмам (не приведен в статье), удовлетворительно согласуется с данными измерений как в верхней области пламени, так и в его богатой области. Успешное воспроизведение тройной структуры такого пламени обоими механизмами достигается за счет правильного предсказания скорости распространения и химии горения с участием углеводородов C_2 .

Из приведенных выше сравнений ясно, что

предложенные сокращенные и упрощенные модели предсказывают характеристики выбранных пламен (§ 1) в указанном диапазоне условий. Некоторые небольшие расхождения наблюдаются только для квазиглобального механизма в более богатых смесях, по-видимому, из-за недостаточного числа промежуточных углеводородов, оставленных в модели для описания расщедования горючего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны два сокращенных кинетических механизма высокотемпературного окисления метана в диапазоне коэффициента избытка горючего $0.7 \div 1.4$ при атмосферном давлении и начальной температуре до 650 К. Скелетный механизм, состоящий из 103 стадий с участием 22 соединений, включает в себя пути окисления углеводородов C_1 и C_2 , ключевые промежуточные продукты и радикалы, а также полностью механизм $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Компактный 14-компонентный механизм создан путем моделирования расщедования метильного радикала до CH_2 и CO по реакциям с участием O и OH и полным сохранением превращений $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. В этом механизме также сохранена рекомбинация метильных радикалов с образованием этана и затем ацетилена.

Константы скоростей отобранных объединенных реакций в предложенных механизмах выражены уравнениями Аррениуса. Предэкспоненциальные множители констант скорости изменены для лучшего совпадения результатов моделирования с экспериментальными данными. Скорости глобальных реакций точно подстроены путем моделирования структуры достоверно изученных пламен, включая нуль- и одномерные предварительно перемешанные, свободно распространяющиеся пламена, пламена на противотоках и со спутным потоком окислителя, приподнятые пламена, частично перемешанные струйные (тройные) пламена. Результаты моделирования были сопоставлены с литературными данными расчетов с помощью детальных механизмов.

Характеристики обоих механизмов надежны. Механизмы могут быть улучшены, например, путем добавления реакций образования NO_x и применены для моделирования крупномасштабного трехмерного процесса при наличии достаточных вычислительных ресурсов.

Хотя сокращенные модели не дают того объема информации, который доступен при расчете по детальным механизмам, но позволяют получить вполне адекватную картину явления. Описанная процедура также может быть применена для более тяжелых углеводородов или альтернативных топлив, представляющих практический интерес.

Авторы выражают благодарность проф. Ф. Эгольфопулосу и его группе (лаборатория исследования топлив и горения, Департамент аэрокосмического машиностроения, Университет Южной Калифорнии, Лос-Анджелес) за предоставление в наше распоряжение 31-компонентного механизма и полезные обсуждения данной статьи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

22-компонентная модель

ELEMENTS

O H C N

SPECIES

H O OH HO₂ H₂ H₂O O₂ CO CO₂ HCOCH₂O CH₂ CH₃ CH₄ CH₂OH C₂O C₂H₂ C₂H₃ C₂H₄ C₂H₅ C₂H₆ N₂

№ п/п	Реакция	A, см ³ , моль, с	n	E, Дж/моль
1	H + O ₂ ↔ O + OH	2.644 · 10 ¹⁶	-0.671	17 041.00
2	O + H ₂ ↔ H + OH	4.589 · 10 ⁴	2.700	6 260.00
3	OH + H ₂ ↔ H + H ₂ O	1.734 · 10 ⁸	1.510	3 430.00
4	2OH ↔ O + H ₂ O	3.973 · 10 ⁴	2.400	-2 110.00
5	2H + M ↔ H ₂ + M	1.780 · 10 ¹⁸	-1.000	0
H ₂ /0/H ₂ O/0/CO ₂ /0/				
6	2H + H ₂ ↔ 2H ₂	9.000 · 10 ¹⁶	-0.600	0
7	2H + H ₂ O ↔ H ₂ + H ₂ O	5.624 · 10 ¹⁹	-1.250	0
8	2H + CO ₂ ↔ H ₂ + CO ₂	5.500 · 10 ²⁰	-2.000	0
9	H + OH + M ↔ H ₂ O + M	4.400 · 10 ²²	-2.000	0
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.30/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
10	O + H + M ↔ OH + M	9.428 · 10 ¹⁸	-1.000	0
H ₂ /2.00/H ₂ O/12.00/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
11	2O + M ↔ O ₂ + M	1.200 · 10 ¹⁷	-1.000	0
H ₂ /2.40/H ₂ O/15.40/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
12	H + O ₂ (+M) ↔ HO ₂ (+M)	5.116 · 10 ¹²	0.440	0
LOW / 0.63280 · 10 ²⁰ -0.14000 · 10 ¹ 0 · 10 ⁰ /				
TROE / 0.50000 · 10 ⁰ 0.10000 · 10 ⁻²⁹ 0.10000 · 10 ³¹ /				
H ₂ O/11.89/O ₂ /0.85/CO/1.09/CO ₂ /2.18/				
13	H ₂ + O ₂ ↔ HO ₂ + H	5.916 · 10 ⁵	2.433	53 502.00

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	n	E , Дж/моль
14	$\text{HO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3.970 \cdot 10^{12}$	0	671.00
15	$\text{HO}_2 + \text{H} \leftrightarrow 2\text{OH}$	$7.485 \cdot 10^{13}$	0	295.00
16	$\text{HO}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$4.000 \cdot 10^{13}$	0	0
17	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.410 \cdot 10^{18}$	-1.760	60.00
DUPLICATE				
18	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.120 \cdot 10^{85}$	-22.300	26 900.00
DUPLICATE				
19	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$5.370 \cdot 10^{70}$	-16.720	32 900.00
DUPLICATE				
20	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.510 \cdot 10^{12}$	2.000	40 000.00
DUPLICATE				
21	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.000 \cdot 10^{136}$	-40.000	34 800.00
DUPLICATE				
22	$\text{CO} + \text{O}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CO}_2(+\text{M})$	$1.362 \cdot 10^{10}$	0	2 384.00
LOW / $0.11730 \cdot 10^{25}$ $-0.27900 \cdot 10^1$ $0.41910 \cdot 10^4$ / H ₂ /2.00/H ₂ O/12.00/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
23	$\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$7.046 \cdot 10^4$	2.053	-355.67
24	$\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	$1.119 \cdot 10^{12}$	0	47 700.00
25	$\text{CO} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$1.570 \cdot 10^5$	2.180	17 942.61
26	$\text{HCO} + \text{H} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.200 \cdot 10^{14}$	0	0
27	$\text{HCO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$3.000 \cdot 10^{13}$	0	0
28	$\text{HCO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$3.000 \cdot 10^{13}$	0	0
29	$\text{HCO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.020 \cdot 10^{13}$	0	0
30	$\text{HCO} + \text{M} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	$1.870 \cdot 10^{17}$	-1.000	17 000.00
H ₂ /2.00/H ₂ O/0/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
31	$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2.244 \cdot 10^{18}$	-1.000	17 000.00
32	$\text{HCO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$1.204 \cdot 10^{10}$	0.807	-727.00
33	$\text{CO} + \text{H}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	$4.300 \cdot 10^7$	1.500	79 600.00
LOW / $0.50700 \cdot 10^{28}$ $-0.34200 \cdot 10^1$ $0.84350 \cdot 10^5$ / TROE / $0.93200 \cdot 10^0$ $0.19700 \cdot 10^3$ $0.15400 \cdot 10^4$ $0.10300 \cdot 10^5$ / H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
34	$\text{HCO} + \text{H}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	$1.090 \cdot 10^{12}$	0.480	-260.00
LOW / $0.13500 \cdot 10^{25}$ $-0.25700 \cdot 10^1$ $0.14250 \cdot 10^4$ / TROE / $0.7824 \cdot 10^0$ $0.27100 \cdot 10^3$ $0.27550 \cdot 10^4$ $0.65700 \cdot 10^4$ / H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
35	$\text{CH}_2 + \text{H}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3(+\text{M})$	$2.500 \cdot 10^{16}$	-0.800	0

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	n	E , Дж/моль
LOW / $0.32000 \cdot 10^{28}$ $-0.31400 \cdot 10^1$ $0.12300 \cdot 10^4$ /				
TROE / $0.68000 \cdot 10^0$ $0.78000 \cdot 10^2$ $0.19950 \cdot 10^4$ $0.55900 \cdot 10^4$ /				
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
36	CH ₂ + O ↔ HCO + H	$8.000 \cdot 10^{13}$	0	0
37	CH ₂ + OH ↔ CH ₂ O + H	$2.000 \cdot 10^{13}$	0	0
38	CH ₂ + H ₂ ↔ H + CH ₃	$5.000 \cdot 10^5$	2.000	7 230.00
39	CH ₂ + O ₂ ↔ HCO + OH	$1.060 \cdot 10^{13}$	0	1 500.00
40	CH ₂ + O ₂ ↔ CO ₂ + 2H	$2.640 \cdot 10^{12}$	0	1 500.00
41	CH ₂ + HO ₂ ↔ CH ₂ O + OH	$2.000 \cdot 10^{13}$	0	0
42	2CH ₂ ↔ C ₂ H ₂ + H ₂	$3.200 \cdot 10^{13}$	0	0
43	CH ₂ O + H(+M) ↔ CH ₂ OH(+M)	$5.400 \cdot 10^{11}$	0.454	3 600.00
LOW / $0.12700 \cdot 10^{33}$ $-0.48200 \cdot 10^1$ $0.65300 \cdot 10^4$ /				
TROE / $0.71870 \cdot 10^0$ $0.10300 \cdot 10^3$ $0.12910 \cdot 10^4$ $0.41600 \cdot 10^4$ /				
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
44	CH ₂ O + H ↔ HCO + H ₂	$2.300 \cdot 10^{10}$	1.050	3 275.00
45	CH ₂ O + O ↔ HCO + OH	$3.900 \cdot 10^{13}$	0	3 540.00
46	CH ₂ O + OH ↔ HCO + H ₂ O	$3.430 \cdot 10^9$	1.180	-447.00
47	CH ₂ O + O ₂ ↔ HCO + HO ₂	$1.000 \cdot 10^{14}$	0	40 000.00
48	CH ₃ + H(+M) ↔ CH ₄ (+M)	$1.270 \cdot 10^{16}$	-0.630	383.00
LOW / $0.24770 \cdot 10^{34}$ $-0.47600 \cdot 10^1$ $0.24400 \cdot 10^4$ /				
TROE / $0.78300 \cdot 10^0$ $0.74000 \cdot 10^2$ $0.29410 \cdot 10^4$ $0.69640 \cdot 10^4$ /				
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
49	CH ₃ + O ↔ CH ₂ O + H	$8.430 \cdot 10^{13}$	0	0
50	CH ₃ + OH ↔ CH ₂ + H ₂ O	$9.300 \cdot 10^8$	1.600	5 420.00
51	CH ₃ + O ₂ ↔ OH + CH ₂ O	$3.600 \cdot 10^{10}$	0	8 940.00
52	CH ₃ + HCO ↔ CH ₄ + CO	$8.480 \cdot 10^{12}$	0	0
53	CH ₃ + CH ₂ O ↔ CH ₄ + HCO	$3.320 \cdot 10^3$	2.810	5 860.00
54	CH ₃ + CH ₂ ↔ C ₂ H ₄ + H	$4.000 \cdot 10^{13}$	0	0
55	CH ₃ + HO ₂ ↔ CH ₄ + O ₂	$1.000 \cdot 10^{12}$	0	0
56	2CH ₃ (+M) ↔ C ₂ H ₆ (+M)	$2.120 \cdot 10^{16}$	-0.970	620.00
LOW / $0.17700 \cdot 10^{51}$ $-0.96700 \cdot 10^1$ $0.62200 \cdot 10^4$ /				
TROE / $0.53250 \cdot 10^0$ $0.15100 \cdot 10^3$ $0.10380 \cdot 10^4$ $0.49700 \cdot 10^4$ /				
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
57	2CH ₃ ↔ H + C ₂ H ₅	$4.990 \cdot 10^{12}$	0.100	10 600.00
58	CH ₂ OH + H ↔ CH ₂ O + H ₂	$2.000 \cdot 10^{13}$	0	0
59	CH ₂ OH + H ↔ CH ₃ + OH	$1.200 \cdot 10^{13}$	0	0
60	CH ₂ OH + O ↔ CH ₂ O + OH	$1.000 \cdot 10^{13}$	0	0

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	n	E , Дж/моль
61	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.000 \cdot 10^{12}$	0	0
62	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.800 \cdot 10^{13}$	0	900.00
63	$\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$6.600 \cdot 10^8$	1.620	10 840.00
64	$\text{CH}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.020 \cdot 10^9$	1.500	8 600.00
65	$\text{CH}_4 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.000 \cdot 10^8$	1.600	3 120.00
66	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2 \leftrightarrow 2\text{CH}_3$	$2.460 \cdot 10^6$	2.000	8 270.00
67	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9.500 \cdot 10^{13}$	1.550	40 000.00
68	$\text{C}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}$	$5.000 \cdot 10^{13}$	0	0
69	$\text{C}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{H}$	$2.000 \cdot 10^{13}$	0	0
70	$\text{C}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}$	$2.000 \cdot 10^{13}$	0	0
71	$\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}(+\text{M})$	$3.860 \cdot 10^8$	1.620	37 048.20
LOW / $0.25650 \cdot 10^{28} - 0.34000 \cdot 10^1 0.35799 \cdot 10^5 /$				
TROE / $0.19816 \cdot 10^1 0.53837 \cdot 10^4 0.42932 \cdot 10^1 - 0.79500 \cdot 10^{-1} /$				
$\text{H}_2/2.00/\text{H}_2\text{O}/6.00/\text{CO}/1.50/\text{CO}_2/2.00/\text{CH}_4/2.00/\text{C}_2\text{H}_2/3.00/$				
$\text{C}_2\text{H}_4/3.00/\text{C}_2\text{H}_6/3.00/$				
72	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	$4.080 \cdot 10^6$	2.000	1 900.00
73	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	$4.830 \cdot 10^{-4}$	4.000	-2 000.00
74	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	$1.000 \cdot 10^7$	2.000	6 000.00
75	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	$6.080 \cdot 10^{12}$	0.270	280.00
LOW / $0.14000 \cdot 10^{31} - 0.38600 \cdot 10^1 0.33200 \cdot 10^4 /$				
TROE / $0.78200 \cdot 10^0 0.20750 \cdot 10^3 0.26630 \cdot 10^4 0.60950 \cdot 10^4 /$				
$\text{H}_2/2.00/\text{H}_2\text{O}/6.00/\text{CO}/1.50/\text{CO}_2/2.00/\text{CH}_4/2.00/\text{C}_2\text{H}_2/3.00/$				
$\text{C}_2\text{H}_4/3.00/\text{C}_2\text{H}_6/3.00/$				
76	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$9.000 \cdot 10^{13}$	0	0
77	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	$4.800 \cdot 10^{13}$	0	0
78	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.011 \cdot 10^{13}$	0	0
79	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.340 \cdot 10^6$	1.610	-383.40
80	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$	$4.600 \cdot 10^{16}$	-1.390	1 010.00
81	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$9.033 \cdot 10^{13}$	0	0
82	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$3.920 \cdot 10^{11}$	0	0
83	$2\text{C}_2\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$9.600 \cdot 10^{11}$	0	0
84	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	$1.367 \cdot 10^9$	1.463	1 355.00
LOW / $0.20270 \cdot 10^{40} - 0.66420 \cdot 10^1 0.57690 \cdot 10^4 /$				
TROE / $0.15690 \cdot 10^1 - 0.91470 \cdot 10^4 0.29900 \cdot 10^3 0.15240 \cdot 10^3 /$				
$\text{H}_2/2.00/\text{H}_2\text{O}/6.00/\text{CO}/1.50/\text{CO}_2/2.00/\text{CH}_4/2.00/\text{C}_2\text{H}_6/3.00/$				

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	n	E , Дж/моль
85	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$	$5.070 \cdot 10^7$	1.900	12 950.00
86	$C_2H_4 + O \leftrightarrow C_2H_3 + OH$	$1.510 \cdot 10^7$	1.900	3 740.00
87	$C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_3 + HCO$	$1.920 \cdot 10^7$	1.830	220.00
88	$C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_2 + CH_2O$	$3.840 \cdot 10^5$	1.830	220.00
89	$C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$	$3.600 \cdot 10^6$	2.000	2 500.00
90	$C_2H_4 + HCO \leftrightarrow C_2H_5 + CO$	$1.000 \cdot 10^7$	2.000	8 000.00
91	$C_2H_4 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_3 + CH_4$	$2.270 \cdot 10^5$	2.000	9 200.00
92	$C_2H_4 + O_2 \leftrightarrow C_2H_3 + HO_2$	$4.220 \cdot 10^{13}$	0	60 800.00
93	$C_2H_5 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$	$5.210 \cdot 10^{17}$	-0.990	1 580.00

LOW / $0.19900 \cdot 10^{42} - 0.70800 \cdot 10^1 0.66850 \cdot 10^4 /$

TROE / $0.84220 \cdot 10^0 0.12500 \cdot 10^3 0.22190 \cdot 10^4 0.68820 \cdot 10^4 /$

H₂/2.00/H₂O/6.00/CO/1.50/CO₂/2.00/CH₄/2.00/C₂H₆/3.00/

94	$C_2H_5 + H \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$2.000 \cdot 10^{12}$	0	0
95	$C_2H_5 + O \leftrightarrow CH_3 + CH_2O$	$1.604 \cdot 10^{13}$	0	0
96	$C_2H_5 + O_2 \leftrightarrow C_2H_4 + HO_2$	$2.000 \cdot 10^{10}$	0	0
97	$C_2H_5 + HO_2 \leftrightarrow C_2H_6 + O_2$	$3.000 \cdot 10^{11}$	0	0
98	$C_2H_5 + HO_2 \leftrightarrow CH_3 + CH_2O + OH$	$2.400 \cdot 10^{13}$	0	0
99	$C_2H_6 + H \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$	$1.150 \cdot 10^8$	1.900	7 530.00
100	$C_2H_6 + O \leftrightarrow C_2H_5 + OH$	$8.980 \cdot 10^7$	1.920	5 690.00
101	$C_2H_6 + OH \leftrightarrow C_2H_5 + H_2O$	$3.540 \cdot 10^6$	2.120	870.00
102	$C_2H_6 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + CH_4$	$6.140 \cdot 10^6$	1.740	10 450.00

14-компонентная модель

ELEMENTS

O H C N

SPECIES

H₂ H O O₂ OH H₂O CH₂ CH₃ CH₄ CO CO₂ C₂H₆ C₂H₂ N₂

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	n	E , Дж/моль
1	$2H + H_2O \leftrightarrow H_2 + H_2O$	$5.624 \cdot 10^{20}$	-1.250	0
2	$H + O_2 \leftrightarrow O + OH$	$2.644 \cdot 10^{16}$	-0.671	17 041.00
3	$O + H_2 \leftrightarrow H + OH$	$4.589 \cdot 10^4$	2.700	6 260.00
4	$OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$	$1.734 \cdot 10^8$	1.510	3 430.00
5	$2OH \leftrightarrow O + H_2O$	$3.973 \cdot 10^4$	2.400	-2 110.00
6	$2H + M \leftrightarrow H_2 + M$	$1.780 \cdot 10^{20}$	-1.000	0

H₂/0/H₂O/0/CO₂/0/

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	n	E , Дж/моль
7	$H + OH + M \leftrightarrow H_2O + M$	$4.400 \cdot 10^{22}$	-2.000	0
H ₂ /2.00/H ₂ O/6.30/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
8	$O + H + M \leftrightarrow OH + M$	$9.428 \cdot 10^{18}$	-1.000	0
H ₂ /2.00/H ₂ O/12.00/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
9	$2O + M \leftrightarrow O_2 + M$	$1.200 \cdot 10^{17}$	-1.000	0
H ₂ /2.40/H ₂ O/15.40/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
10	$CO + O(+M) \leftrightarrow CO_2(+M)$	$1.362 \cdot 10^{10}$	0	2384.00
LOW / $0.11730 \cdot 10^{25} - 0.27900 \cdot 10^1 0.41910 \cdot 10^4 /$ H ₂ /2.00/H ₂ O/12.00/CO/1.75/CO ₂ /3.60/				
11	$CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$	$7.046 \cdot 10^4$	2.053	-355.67
12	$CO + O_2 \leftrightarrow CO_2 + O$	$1.119 \cdot 10^{12}$	0	47700.00
13	$CH_2 + H(+M) \leftrightarrow CH_3(+M)$	$2.500 \cdot 10^{16}$	-0.800	0
LOW / $0.32000 \cdot 10^{28} - 0.31400 \cdot 10^1 0.12300 \cdot 10^4 /$ TROE / $0.68000 \cdot 10^0 0.78000 \cdot 10^2 0.19950 \cdot 10^4 0.55900 \cdot 10^4 /$ H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
14	$CH_2 + H_2 \leftrightarrow H + CH_3$	$5.000 \cdot 10^5$	2.000	7230.00
15	$CH_2 + CH_4 \leftrightarrow 2CH_3$	$2.460 \cdot 10^7$	2.000	8270.00
16	$CH_2 + O \leftrightarrow CO + 2H$	$8.000 \cdot 10^{13}$	0	0
17	$CH_2 + O_2 \leftrightarrow CO + OH + H$	$1.060 \cdot 10^{13}$	0	1500.00
18	$2CH_2 \leftrightarrow H_2 + C_2H_2$	$1.300 \cdot 10^{15}$	0	11944.00
19	$CH_3 + OH \leftrightarrow CH_2 + H_2O$	$1.350 \cdot 10^9$	1.600	5420.00
20	$CH_3 + 2O \leftrightarrow CO + OH + H_2$	$3.100 \cdot 10^{21}$	0	0
21	$CH_3 + H(+M) \leftrightarrow CH_4(+M)$	$1.270 \cdot 10^{16}$	-0.630	383.00
LOW / $0.24770 \cdot 10^{34} - 0.47600 \cdot 10^1 0.24400 \cdot 10^4 /$ TROE / $0.78300 \cdot 10^0 0.74000 \cdot 10^2 0.29410 \cdot 10^4 0.69640 \cdot 10^4 /$ H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/CH ₄ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
22	$C_2H_2 + O \leftrightarrow CO + CH_2$	$9.940 \cdot 10^5$	2.000	1900.00
23	$C_2H_6 + 4H \leftrightarrow C_2H_2 + 4H_2$	$3.000 \cdot 10^{13}$	0	0
24	$2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$	$6.770 \cdot 10^{16}$	-1.180	654.00
LOW / $3.400 \cdot 10^{41} - 7.030 2762.00 /$ TROE/ $0.6190 73.20 1180.00 9999.00 /$ H ₂ /2.00/H ₂ O/6.00/CH ₄ /2.00/CO/1.50/CO ₂ /2.00/C ₂ H ₆ /3.00/				
25	$CH_4 + O \leftrightarrow CH_3 + OH$	$1.020 \cdot 10^9$	1.500	8600.00
26	$CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$	$6.600 \cdot 10^8$	1.620	10840.00
27	$CH_4 + OH \leftrightarrow CH_3 + H_2O$	$1.000 \cdot 10^8$	1.600	3120.00
28	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO + 2OH + H_2O$	$1.500 \cdot 10^{14}$	1.550	40000.00

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lu T., Law C. K.** Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2009. — V. 35. — P. 192–215. — doi:10.1016/j.pecs.2008.10.002.
2. **Xiouris C. Z., Koutmos P.** Fluid dynamics modeling of a stratified disk burner in swirl co-flow // *Appl. Therm. Eng.* — 2012. — V. 35. — P. 60–70. — doi:10.1016/j.applthermaleng.2011.10.007.
3. **Proch F., Kempf A. M.** Numerical analysis of the Cambridge stratified flame series using artificial thickened flame LES with tabulated premixed flame chemistry // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161. — P. 2627–2646. — doi:10.1016/j.combustflame.2014.04.010.
4. **Gokulakrishnan P., Kwon S., Hamer A. J., Klassen M. S., Roby R. J.** Reduced kinetic mechanism for reactive flow simulation of syngas/methane combustion at gas turbine conditions // *ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air.* — 2006. — P. 513–521. — http://dx.doi.org/10.1115/GT2006-90573.
5. **Franzelli B., Riber E., Gicquel L. Y. M., Poinot T.** Large eddy simulation of combustion instabilities in a lean partially premixed swirled flame // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159. — P. 621–637. — doi:10.1016/j.combustflame.2011.08.004.
6. **Bulat G., Fedina E., Fureby C., Meier W., Stopper U.** Reacting flow in an industrial gas turbine combustor: Les and experimental analysis // *Proc. Combust. Inst.* — 2015. — V. 35. — P. 3175–3183. — doi:10.1016/j.proci.2014.05.015.
7. **Bibrzycki J., Poinot T., Zajdel A.** Investigation of laminar flame speed of $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ and $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ mixtures using reduced chemical kinetic mechanisms // *Arch. Combust.* — 2010. — P. 287–296. — http://oa.imft.fr/2684/.
8. **Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K.** USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_1\text{--C}_4$ Compounds. — 2007. — http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm.
9. **Law C. K., Sung C. J., Wang H., Lu T. F.** Development of comprehensive detailed and reduced reaction mechanisms for combustion modeling // *AIAA J.* — 2003. — V. 41. — P. 1629–1646. — doi:10.2514/2.7289.
10. **Mauss F., Peters N.** Reduced kinetic mechanisms for premixed methane-air flames // *Reduced Kinetic Mechanisms for Application in Combustion Systems* / N. Peters, B. Rogg (Eds). — Heidelberg; Berlin; Heidelberg: Springer, 1993. — doi:10.1007/978-3-540-47543-9_5.
11. **Sanchez A. L., Lepinette A., Bollig M., Linan A., Lazaro B.** The reduced kinetic description of lean premixed combustion // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 123. — P. 436–464. — doi:10.1016/S0010-2180(00)00177-2.
12. **Lu T., Law C. K.** A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species: A reduced mechanism for methane oxidation with NO chemistry // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 154. — P. 761–774. — doi:10.1016/j.combustflame.2008.04.025.
13. **Maas U., Pope S. B.** Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 88. — P. 239–264. — doi:10.1016/0010-2180(92)90034-M.
14. **Karalus M. F., Fackler K. B., Novoselov I. V., Kramlich J. C., Malte P. C.** A skeletal mechanism for the reactive flow simulation of methane combustion // *Combust. Fuels Emiss.* — 2013. — doi:10.1115/GT2013-95904.
15. **Kazakov A., Frenklach M.** Reduced Reaction Sets based on GRI-Mech 1.2 (n.d.). — http://www.me.berkeley.edu/drm/.
16. **Smooke M. D., Giovangigli V.** *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames.* — Berlin; Heidelberg: Springer, 1991.
17. **Mallampalli H. P., Fletcher T. H., Chen J. Y.** Evaluation of CH_4/NO_x reduced mechanisms used for modeling lean premixed turbulent combustion of natural gas // *J. Eng. Gas Turbines Power.* — 1998. — V. 120. — P. 703–712. — http://dx.doi.org/10.1115/1.2818457.
18. **Koutmos P., Dimopoulos S.** A reduced multi-step integrated oxidation scheme for methane suitable for use into complex reactive flow calculations // *Comput. Assist. Mech. Eng. Sci.* — 2005. — V. 12. — P. 17–30.
19. **Westbrook C. K., Dryer F. L.** Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1984. — V. 10. — P. 1–57. — doi:10.1016/0360-1285(84)90118-7.
20. **Egolfopoulos F., Zhao R.** Private Communication. — Dep. Aerosp. Mech. Eng. Univ. South. California, Los Angeles, Calif. 90089-1453, USA., 2015.
21. **Souflas K., Menon S., Paterakis G., Dogkas E., Koutmos P., Gururajan V., Egolfopoulos F. N.** Determination of laminar flame speeds using axisymmetric bunsen flames: Intricacies and accuracy // *9th Mediter. Combust. Symp.* — 2015.
22. **Arvidsson A.** *Development of an Automatic Reduction Tool for Chemical Mechanisms and an Optimized Sparse Matrix Solver for Systems of Differential and Algebraic Equations.* — Lund University, 2010.
23. **Huang J., Bushe W. K.** Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine-relevant conditions // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144. — P. 74–88. — doi:10.1016/j.combustflame.2005.06.013.

24. **Chemkin II** Collection, Release 4.1. — 2006.
25. **McEnally C. S., Pfefferle L. D., Schaffer A. M., Long M. B., Mohammed R. K., Smooke M. D., Colket M. B.** Characterization of a coflowing methane/air non-premixed flame with computer modeling, Rayleigh — Raman imaging, and on-line mass spectrometry // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 2063–2070. — doi:10.1016/S0082-0784(00)80614-1.
26. **Walsh K. T., Fielding J., Smooke M. D., Long M. B.** Experimental and computational study of temperature, species, and soot in buoyant and non-buoyant coflow laminar diffusion flames // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 1973–1979. — doi:10.1016/S0082-0784(00)80603-7.
27. **ANSYS®** Academic Research, Release 18. — 2017.
28. **Hu E., Li X., Meng X., Chen Y., Cheng Y., Xie Y., Huang Z.** Laminar flame speeds and ignition delay times of methane — air mixtures at elevated temperatures and pressures // Fuel. — 2015. — V. 158. — P. 1–10. — doi:10.1016/j.fuel.2015.05.010.
29. **Park O., Veloo P. S., Liu N., Egolfopoulos F. N.** Combustion characteristics of alternative gaseous fuels // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33. — P. 887–894. — doi:10.1016/j.proci.2010.06.116.
30. **Wu Y., Modica V., Rossow B., Grisch F.** Effects of pressure and preheating temperature on the laminar flame speed of methane/air and acetone/air mixtures // Fuel. — 2016. — V. 185. — P. 577–588. — doi:10.1016/j.fuel.2016.07.110.
31. **Cheng Z., Wehrmeyer J. A., Pitz R. W.** Lean or ultra-lean stretched planar methane/air flames // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 285–292. — doi:10.1016/j.proci.2004.08.257.

Поступила в редакцию 12.12.2017.

После доработки 24.04.2018.

Принята к публикации 23.05.2018.
