

## Численное моделирование окисления водорода при высоких давлениях с помощью глобальной кинетики

В.А. Бунев<sup>1</sup>, А.П. Сеначин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск, Россия)

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

## Numerical Simulation of Hydrogen Oxidation at High Pressures Using Global Kinetics

V.A. Bunev<sup>1</sup>, A.P. Senachin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS (Novosibirsk, Russia)

<sup>2</sup>Altai State University (Barnaul, Russia)

На основе расчетов процессов самовоспламенения водородно-воздушных смесей в гомогенных химических реакторах с привлечением уравнений детального кинетического механизма разработано новое уравнение глобальной кинетики (макрокинетики) окисления водорода при высоких давлениях. Выбор детального кинетического механизма, достаточно хорошо описывающего процессы при высоких давлениях, произведен на основе сравнительного анализа значительного количества литературных источников, часть из которых приведены в работе. Сравнение различных детальных кинетических механизмов производилось путем тестирования процессов самовоспламенения водорода в идеализированных гомогенных реакторах постоянного объема и постоянного давления с помощью численного моделирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих процессы самовоспламенения водорода. Полученное уравнение макрокинетики описывает скорость процессов окисления водорода, которые в альтернативном случае детального кинетического механизма необходимо моделировать с привлечением нескольких десятков дифференциальных уравнений. Новое уравнение макрокинетики водорода предназначено для численного моделирования физико-химических процессов при разработке новых технологий и энергетических устройств.

**Ключевые слова:** окисление водорода, глобальная кинетика, макрокинетика, гомогенные реакторы, математические модели, численное моделирование.

DOI: 10.14258/izvasu(2022)1-13

### Введение

В связи с развитием нового направления — водородной энергетики в настоящее время возникает насущная необходимость в разработке перспективных технологий и новых энергетических устройств

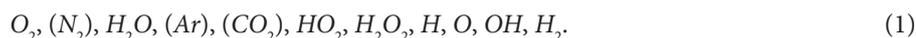
This paper has developed and presented a new equation for the global kinetics (macrokinetics) of hydrogen oxidation at high pressures. It is based on equations for calculations of the self-ignition processes of hydrogen-air mixtures in homogeneous chemical reactors using the equations of the detailed kinetic mechanism. The choice of a detailed kinetic mechanism that describes the processes at high pressures well enough is based on a comparative analysis of a significant number of references, some of which are given in the paper. Various detailed kinetic mechanisms are compared by testing the processes of hydrogen self-ignition in idealized homogeneous reactors of constant volume and constant pressure using numerical modeling of a system of ordinary differential equations describing the processes of self-ignition of hydrogen. The resulting macrokinetics equation describes the rate of hydrogen oxidation processes which, in the alternative case of a detailed kinetic mechanism, must be modeled using several dozen differential equations. The new equation of hydrogen macrokinetics is intended for the numerical simulation of physicochemical processes in developing new technologies and energy devices.

**Keywords:** hydrogen oxidation, global kinetics, macrokinetics, homogeneous reactors, mathematical models, numerical modeling.

в рамках этого направления [1, 2]. Для проектирования технических систем на основе экологически чистых технологий водородной энергетики актуальным является привлечение к разработкам методов численного моделирования. Математические модели физи-

ко-химических процессов для численного моделирования в своем составе должны включать уравнение макрокинетики водорода. Несмотря на значительное количество работ по глобальной кинетике (макрокинетике) окисления водорода, надежных уравнений, работающих при высоких давлениях, в настоящее время практически нет. Например, можно воспользоваться достаточно старым эмпирическим уравнением горения водорода (Lezberg E., Lancashire R., 1961) [3]. Или же попытаться получить новое уравнение макрокинетики с помощью численного моделирования на основе надежного детального кинетического механизма (ДКМ).

Целью работы является разработка нового уравнения глобальной кинетики (макрокинетики) окисления водорода при высоких давлениях и его исследование путем численного моделирования процессов самовоспламенения водорода в гомогенных химических реакторах. Численные исследования проводились для реакторов постоянного объема (ПО) и постоянного давления (ПД) с привлечением системы



Сравнительный анализ ДКМ горения водорода [4–10] при различных давлениях и концентрациях показал, что некоторые из них практически идентичны. В результате анализа для дальнейших расчетов был выбран ДКМ [10], который весьма хорошо описывает процессы самовоспламенения при высоких давлениях

уравнений ДКМ окисления водорода при высоких давлениях.

#### Выбор ДКМ окисления водорода при высоких давлениях

В случае развития самовоспламенения в реакторе по закону ДКМ необходимо выбрать сокращенный ДКМ, достаточно хорошо описывающий процесс самовоспламенения водорода при высоких давлениях (таблица). Современные ДКМ окисления водорода (без образования оксидов азота  $NO_x$ ) включают порядка 40 прямых и обратных элементарных реакций. Сравнительный анализ различных ДКМ окисления водорода из-за их весьма большого количества является достаточно проблемной задачей. Например, можно рассмотреть варианты ДКМ, описанные в [4–10], которые включают реакции с 8 частицами (или с 11 частицами, если включить в рассмотрение дополнительно азот  $N_2$ , аргон  $O_2$  и диоксид углерода, как инертные газы в данной задаче):

ях (до 8,7 МПа). Этот ДКМ включает 38 прямых и обратных элементарных реакций (дополнительно 4 декларируемые дуплексные реакции и ряд реакций с тройными столкновениями с частицами  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $Ar$  и  $O_2$ , которые приведены в таблице. Кинетические константы этих реакций приведены в [10].

Элементарные реакции в системе  $H_2 - O_2$  [10]

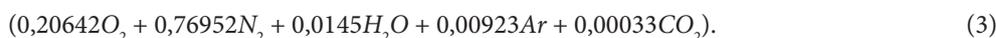
№ пп	Реакция (прямая — нечетная, обратная — четная)	№ пп	Реакция (прямая — нечетная, обратная — четная)
1, 2	$H + O_2 = O + OH$	21, 22	$HO_2 + H = OH + OH$
3, 4	$O + H_2 = H + OH$	23, 24	$HO_2 + O = O_2 + OH$
5, 6	$H_2 + OH = H_2O + H$	25, 26	$HO_2 + OH = O_2 + OH$
7, 8	$O + H_2O = OH + OH$	27, 28	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$
9, 10	$H_2 + M = H + H + M$	29, 30	$H_2O_2 + (M) = OH + OH + (M)$
11, 12	$O + O + M = O_2 + M$	31, 32	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$
13, 14	$O + H + M = OH + M$	33, 34	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$
15, 16	$H + OH + M = H_2O + M$	35, 36	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$
17, 18	$H + O_2 + (M) = HO_2 + (M)$	37, 38	$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$
19, 20	$HO_2 + H = H_2 + O_2$		

#### Математические модели химических процессов в гомогенных реакторах

Исходный состав газовой смеси. Согласно кинетическому уравнению глобальной кинетики (макрокинетики) окисления водорода



стехиометрическая мольная доля топлива в смеси с воздухом равна  $a^0 = 0,2922$ . В нашей задаче самовоспламенения водородно-воздушной смеси может быть принят следующий состав воздуха средней влажности [11]



В результате смешения водорода с воздухом в начальный момент времени (верхний индекс «1») происходит формирование состава газовой смеси. Если положить коэффициент избытка воздуха равным  $\alpha_{\text{ЛО}}$ , то начальная относительная концентрация водорода  $a_f^{(1)}$  будет равна

$$a_f^{(1)} = [1 + \alpha_{\text{ЛО}}(1/a_f^0 - 1)]^{-1}. \quad (4)$$

Если положить, что смесь условно содержит 1 моль газа, то начальные концентрации остальных  $j$ -х компонентов, согласно (2)–(4), будут равны

$$a_j^{(1)} = a_j^{(a)}(1 - a_f^{(1)}). \quad (5)$$

Для проведения кинетических расчетов в реакторе ПО и в реакторе ПД применялась собственная вычислительная программа. Данная программа описывает химические процессы в идеализированном адиабатическом реакторе переменного давления при постоянном объеме ( $V = V_0 = \text{const}$ ) и переменного объема при постоянном давлении ( $p = p_0 = \text{const}$ ).

Система уравнений для реактора ПО, описывающая процессы, включает уравнения:

— состояния газовой среды и концентрации  $j$ -х частиц

$$\frac{p}{RT} = \frac{v}{V_0} = A = \sum_{j=1}^n A_j, \quad A_j = a_j \frac{p}{RT}, \quad \sum_{j=1}^n a_j = 1; \quad (6)$$

— скоростей изменения концентрации  $j$ -х частиц (компонентов смеси) [12]

$$\dot{A}_j = B_j - A_j \left( \frac{T}{T_0} + \frac{RT}{p_0} \sum_{j=1}^n B_j \right), \quad B_j = \sum_{i=1}^m a_j W_{ij}, \quad \sum_{j=1}^n B_j = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m W_{ij}; \quad (10)$$

— энергии и молярной теплоемкости смеси

$$\dot{T} = \frac{RT}{C_p p_0} \sum_{i=1}^m h_i W_i, \quad C_p = \sum_{j=1}^n a_j C_{pj}. \quad (11)$$

Начальные условия:  $t = t_0 = 0$ ,  $T = T_0$ ,  $a_j = a_{j0}$ .

**Замечание.** В уравнения (6)–(11) входят целочисленные значения величины « $m$ » (для индекса « $i$ » — номера элементарного химического уравнения) и величины « $n$ » (для индекса « $j$ » — номера участвующей в реакции частицы). Поэтому в случае ДКМ их значения равны  $m = 38$  и  $n = 11$ , а в случае уравнения макрокинетики соответственно имеем  $m = 1$  и  $n = 6$  (для « $m$ » согласно таблице и для « $n$ » согласно (1)).

$$\dot{A}_j = B_j = \sum_{i=1}^m W_{ij}, \quad \sum_{j=1}^n B_j = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m W_{ij} \quad (7)$$

(здесь  $\dot{A}_j = dA_j / dt$   $t$  — время;  $\beta_j$  — скорость образования  $j$ -ой частицы;  $W_{ij}$  — скорость образования  $j$ -ой частицы в  $i$ -ой реакции);

— энергии и молярной теплоемкости смеси  $C_p$  (при постоянном давлении)

$$\dot{T} = \frac{RT}{C_p - R} \left( \frac{\sum_{j=1}^n \dot{A}_j}{\sum_{j=1}^n A_j} + \frac{1}{p} \sum_{i=1}^m h_i W_{ij} \right), \quad C_p = \sum_{j=1}^n a_j C_{pj} \quad (8)$$

(здесь  $\dot{T}$  — температура;  $R$  — газовая постоянная;  $h_i$  — теплота  $i$ -ой реакции;  $W_i$  — скорость  $i$ -ой реакции;  $a_j$  — относительная концентрация  $j$ -ой частицы).

Начальные условия:  $t = t_0 = 0$ ,  $V = V_0 = \text{const}$ ,  $p = p_0$ ,  $T = T_0$ ,  $a_j = a_{j0}$ .

Система уравнений для реактора ПД, описывающая процессы, включает уравнения:

— состояния газовой среды и концентрации  $j$ -х частиц

$$\frac{p_0}{RT} = \frac{v}{V} = A = \sum_{j=1}^n A_j, \quad A_j = a_j \frac{p_0}{RT}, \quad \sum_{j=1}^n a_j = 1; \quad (9)$$

— скоростей изменения концентрации  $j$ -х частиц (компонентов смеси) [12]

### Реконструкция уравнения макрокинетики численным моделированием на основе ДКМ в гомогенных реакторах

Для детальной химической кинетики [10], представленной в таблице, численным моделированием с помощью пакета программ [13, 14] рассчитывались зависимости периода индукции (задержки самовоспламенения) водородно-воздушной смеси от коэффициента избытка воздуха  $\alpha_{\text{ЛО}}$  в гомогенных реакторах ПО и ПД. Результаты расчета приведены на рисунке 1, из которого видно, что линии 1 и 3 (для реактора ПО) практически близки к линиям 2 и 4 (для реактора ПД). В то же время линии 1 и 2 (начальное давление 5,8 МПа) и линии 3 и 4 (начальное давление 2,9 МПа) значительно разнесены на графике. Таким образом, при высоких давлениях кинетика самовоспламенения водорода существенно зависит от давления.

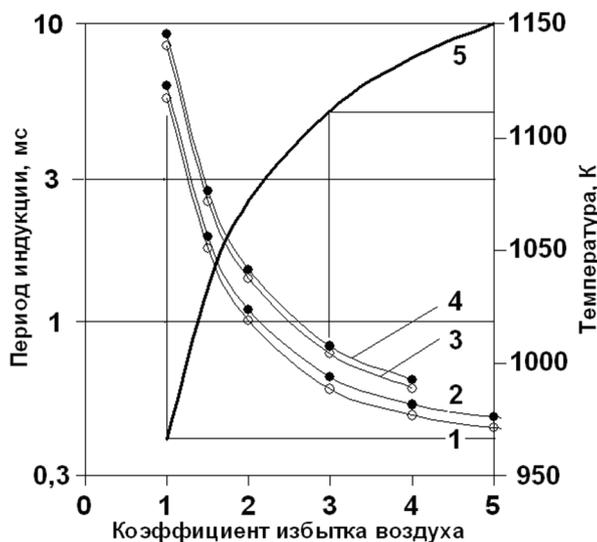


Рис. 1. Зависимости периода индукции самовоспламенения водорода от коэффициента избытка воздуха и начальной температуры в реакторах ПО (светлые точки) и ПД (темные точки): 1, 2 — начальное давление  $p_1 = 5,8$  МПа (двигатель с наддувом); 3, 4 — начальное давление  $p_1 = 2,9$  МПа (двигатель без наддува); 5 — жирная линия начальной температуры

На рисунке 1 приведена также линия 5, соответствующая начальной температуре в реакторах (каждой вертикальной группе точек соответствует своя начальная температура).

Уравнение макрокинетики окисления водорода при высоких давлениях. На рисунках 2 и 3 приведены

результаты моделирования на основе уравнений (4)–(11), с учетом (1)–(3), периода индукции (задержки самовоспламенения) водорода  $\tau_i$  в гомогенных реакторах ПО и ПД. Расчеты проводились при начальных давлениях  $p_1$ , равных 5,8 МПа (линии 1 и 3) и 2,9 МПа (линии 2 и 4).

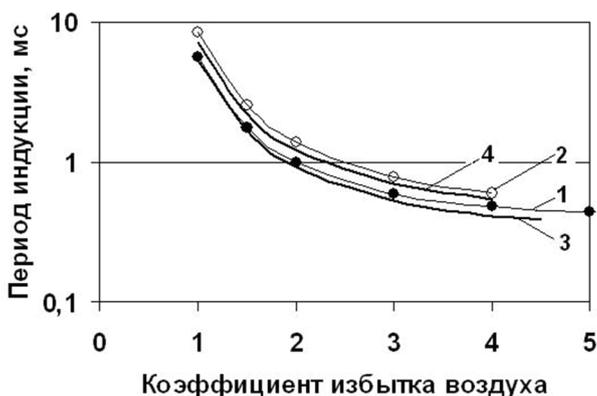


Рис. 2. Период индукции самовоспламенения водорода в реакторе ПО от коэффициента избытка воздуха при различных начальных давлениях: линии с точками 1 (темные точки) и 2 (светлые точки) — расчет по детальной кинетике [11], сплошные жирные линии 3 и 4 — макрокинетика: 1 и 3 — начальное давление 5,8 МПа (двигатель с наддувом); 2 и 4 — начальное давление 2,9 МПа (двигатель без наддува)

Исследования показали, что уравнение макрокинетики самовоспламенения водорода при высоких давлениях имеет порядок реакции  $s = s_1 + s_f = 1,4$  (при-

чем  $s_1 = 1,1$  и  $s_f = 0,3$ ), а энергию активации в уравнении Аррениуса, близкую к  $E = 170000$  Дж/моль, т.е. получим

$$W = k_0 A_1^{1,1} A_f^{0,3} \exp\left(-\frac{170000}{RT}\right). \tag{12}$$

Здесь коэффициент  $k_0 = 1,314 \cdot 10^9$  является среднеарифметическим значением коэффициента  $1,177 \cdot 10^9$  (когда имеем практически полное совпадение линий 1 и 2 для ДКМ и линий 3 и 4 для макрокинетики в реакторе ПО) и коэффициента  $1,450 \cdot 10^9$  (для аналогичных линий в реакторе ПД). Из рисунков 2 и 3 видно, что при среднем значении коэффициента  $k_0 = 1,314 \cdot 10^9$

имеем удовлетворительное согласие периода индукции самовоспламенения водорода в реакторах ПО и ПД. При этом линии макрокинетики (3 и 4) для реактора ПО располагаются ниже линий детальной кинетики (1 и 2), а для реактора ПД, наоборот, расположены выше.

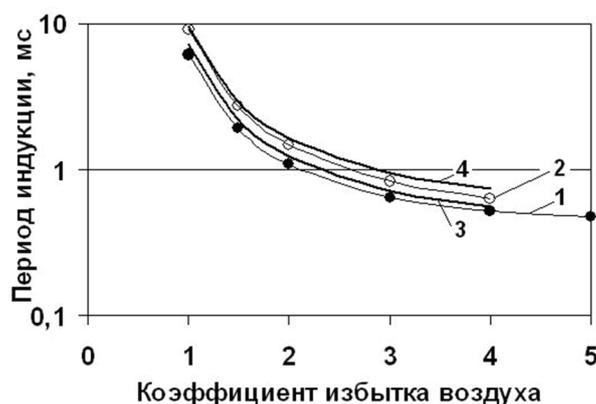


Рис. 3. Период индукции самовоспламенения водорода в реакторе ПД от коэффициента избытка воздуха (обозначения на рис. 2)

При численных расчетах за критерий самовоспламенения принимался момент времени, когда текущая температура в реакторах превышала начальную температуру на 400 К. Итак, уравнение (12) может быть взято за основу при моделировании процессов окисления водорода при высоких давлениях в различных технологических системах или энергетических устройствах.

Данное исследование посвящено разработке нового уравнения глобальной кинетики (макрокинетики) окисления водорода при высоких давлениях путем численного моделирования процессов самовоспламенения водорода в гомогенных химических реакторах. Численные исследования проводились для идеализированных химических реакторов ПО и реакторов ПД на основе привлечения системы уравнений ДКМ окисления водорода.

#### Основные выводы

1. На основе анализа литературных источников произведен выбор детального кинетического механизма (ДКМ) окисления водорода, достаточно хорошо описывающего процессы при высоких давлениях. Для выбранного ДКМ с помощью известного пакета программ CHEMKIN II проведено численное моделирование самовоспламенения водорода в гомогенных химических реакторах ПО и ПД при высоких давлениях.
2. С использованием результатов этих расчетов по уточненным математическим моделям самовоспламенения водорода в реакторах ПО и ПД разработаны компьютерные программы для численной реконструкции уравнения макрокинетики окисления водорода при высоких давлениях. Произведены численные исследования и выбрано новое уравнение макрокинетики, удовлетворительно описывающее процессы окисления (самовоспламенения) водорода при высоких давлениях.

#### Библиографический список

1. Мастепанов А.М. Водородная энергетика России: состояние и перспективы. Hydrogen power engineering in Russia: state and prospects // Энергетическая политика. 2020. № 12 (154). DOI: 10.46920/2409-5516\_12154\_54.
2. Кавтарадзе Р.З. Теплофизические процессы в дизелях, конвертированных на природный газ и водород. М., 2011.
3. Щетинков Е.С. Физика горения газов. М., 1965.
4. Варнатц Ю., Маас, У., Диблл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М., 2003.
5. Conaire Markus O., Curran Henry J., Simmie John M., Pitz William J., Westbrook Charles K. A comprehensive

modeling study of hydrogen oxidation // November 2004 Wiley Periodicals, Inc. *Int. J. Chem Kinet.* 2004. Vol. 36 (11). DOI: 10.1002/kin.20036.

6. Boivin Pierre, Sa'nchez Antonio L., Williams Forman A. Four-step and three-step systematically reduced chemistry for wide-range H<sub>2</sub>-air combustion problems // *Combustion and Flame.* 2013. Vol. 160.

7. Sa'nchez Antonio L., Williams Forman A. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen // *Progress in Energy and Combustion Science.* 2014. Vol. 41.

8. Димитров В.И. Простая кинетика. Новосибирск, 1982.

9. Glassman Irvin, Yetter Richard A. *Combustion / Fourth Edition.* - Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo / Elsevier, 2008.

10. Li J., Zhao Z., Kazakov A., Dryer F.L. An Updated Comprehensive Kinetic Model of Hydrogen Combustion // *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. Vol. 36. DOI: 10.1002/kin.20026.

11. Миртов Б.А. Газовый состав атмосферы Земли и методы его анализа. М., 1961.

12. Варнац Ю. Моделирование процессов горения с помощью детальной кинетики элементарных реакций // *Химическая физика.* 1994. Т. 13. № 2.

13. Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. PREMIX: A Program for Modeling Steady, Laminar, One-dimensional Premixed Flames // Sandia National Laboratories, 1985. Report No. SAND 85-8240.

14. Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. CHEMKIN II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. // Sandia National Laboratories, 1989. — Report No. SAND 89-8009B.