

稀释气体对甲烷层流预混火焰燃烧速度的影响

曹甄俊, 朱 彤

(同济大学 机械工程学院, 上海 201804)

摘要: 基于 GRI-Mech 3.0 详细化学反应机理, 利用预混燃烧模型 (PREMIX Code) 研究了甲烷-空气-稀释气层流预混火焰燃烧特性及火焰结构. 重点探讨了不同化学当量比 (0.5~1.5)、初始压力 (0.05~0.40 MPa)、稀释气体种类 (N_2 , CO_2 及 H_2O) 和稀释摩尔比 (0~0.35) 对甲烷-空气-稀释气混合气层流预混火焰结构、层流燃烧速度、火焰厚度的影响. 研究结果表明: 随着稀释比的增加, 层流燃烧速度逐渐变小, 火焰厚度增大, 火焰流动不稳定性得到抑制; CO_2 作为稀释气时对层流燃烧速度及火焰厚度影响最为显著. 随着初始压力提高, 层流燃烧速度及火焰厚度均变小; 进一步提高初始压力, 对火焰厚度影响并不明显.

关键词: 甲烷; 层流预混火焰; 层流火焰燃烧速度; 稀释

中图分类号: TK 16

文献标识码: A

Effects of Diluents Addition on Laminar Burning Velocity of Premixed Methane Flames

CAO Zhenjun, ZHU Tong

(College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Based on the GRI-Mech 3.0 mechanism, the premixed laminar combustion characteristics of methane-air-diluent mixtures were investigated by using PREMIXED Code. Several fundamental parameters, such as flame structure, laminar burning velocity, and flame thickness, were calculated at different equivalence ratios, initial pressures, and dilution ratios. It was found that increasing the dilution ratio in the mixture would lead to a decrease in laminar burning velocity and an increase of flame thickness. As a result, the hydrodynamic instability of methane-air laminar flame was suppressed with the addition of diluents, especially in the condition of CO_2 dilution. When the initial pressure increased, the laminar burning velocity and flame thickness decreased accordingly. However, a further increase of the initial pressure did not have much effect on the flame thickness.

Key words: methane; laminar premixed flame; laminar burning velocity; dilution

随着工业化进程的快速发展, 能源与环境问题受到全球各国广泛关注. 化石燃料持续消耗导致温室气体及有害物质大量排放, 全球变暖已成为当前最严重的环境问题^[1]. 研究表明, 烟气再循环 (EGR) 是降低燃烧过程 NO_x 排放的有效措施^[2-3]. 利用炉内烟气稀释反应气体, 使得燃烧反应在低氧状态进行, 降低了火焰温度, 从而达到低 NO_x 排放的目的. 利用烟气再循环技术可以扩大燃烧放热区域, 降低放热速率, 并且能有效抑制燃烧过程热声振荡现象的发生^[4]. 在烟气再循环技术基础上, 近年来发展了稀薄燃烧技术 (lean burn)^[5], 高温空气燃烧技术 (HiTAC, 又称无焰氧化燃烧 flameless oxidation)^[6] 和多孔介质燃烧技术^[7] 等诸多高效洁净燃烧技术. 然而, 在稀释燃烧条件下, 火焰燃烧速度降低且易造成熄火. 由于燃料及燃烧条件的不同, 烟气组分也有较大差异, 利用烟气再循环技术需要考虑不同混合气组分及运行参数对燃烧特性的影响, 例如层流燃烧速度、点火延迟时间、可燃极限等. 其中, 层流燃烧速度 S_L 是可燃混合气的重要基础参数, 包含了燃烧过程的详细热化学信息, 与燃料消耗速率、燃烧工况及污染物排放密切相关^[8]. 层流燃烧速度对进一步研究湍流火焰有重要价值, 它为湍流火焰结构、湍流火焰速度研究提供了基础数据 (如在湍流火焰面模型 (flamelet model) 中为 G 方程提供速度参数^[9]).

以天然气 (主要成分为 CH_4) 为代表的清洁燃料正越来越多地应用于工业加热、大型锅炉、燃气轮机、内燃机等领域中. 因此, 关于甲烷燃料基础燃烧特性, 包括层流燃烧速度、火焰稳定性等引起广泛关

收稿日期: 2010-12-21

基金项目: 国家自然科学基金 (50206014); 上海市教育委员会曙光计划 (05SG23)

第一作者: 曹甄俊 (1981—), 男, 博士生, 主要研究方向为高效洁净燃烧技术. E-mail: zhenjunok@163.com

通讯作者: 朱 彤 (1969—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为高效洁净燃烧技术、工业加热及能源高效利用技术及理论等.

E-mail: zhu_tong@tongji.edu.cn

注^[10-12]. Selle 等^[13]利用实验和 2 维直接模拟 (DNS) 方法对甲烷-空气层流燃烧速度进行测定和研究. Huang 等^[14]用定容弹法 (constant-volume bomb), 在常温和常压条件下对天然气-氢气-空气混合气体层流燃烧特性进行研究, 并给出混合气体层流燃烧速度拟合公式. 此外, Starik 等^[15]还研究了单态氧对甲烷-空气层流火焰燃烧反应速度. 然而, 对稀释燃烧条件下甲烷燃烧热化学特性研究较少, 缺少关于不同稀释气体导致甲烷-空气层流预混火焰燃烧反应路径、中间产物差异性分析. 因此, 开展对甲烷-空气在稀释条件下层流预混火焰燃烧特性研究不仅具有重要的理论价值, 而且对于燃烧室和喷嘴设计具有重要的实际意义.

本文利用详细化学反应机理对甲烷-空气-稀释气层流预混火焰燃烧特性进行研究. 改变稀释气体种类、化学当量比、稀释比和初始压力等条件, 对层流燃烧速度和火焰稳定性进行分析和比较, 结合前人相同或相近实验条件下的实验结果对本文计算结果进行验证.

1 计算模型

本文采用美国 Sandia 国家实验室提供的预混燃烧模型 (PREMIX Code)^[16]对绝热稳态平面预混火焰燃烧特性进行研究. PREMIX Code 可以对系统质量守恒、能量守恒以及组分守恒方程联立求解, 能够模拟具有复杂化学反应的层流火焰. 计算过程中, 未燃混合气流量保持 $0.04 \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$. 对流项采用迎风差分格式, 采用混合物平均方法计算扩散系数. 计算过程中使用自适应网格, 求解方程采用阻尼牛顿法, 迭代过程的相对和绝对误差均不超过 10^{-6} . 为了减小计算边界对混合区的影响, 要求计算区域足够长. 经验证, 在本文中, 计算区域取 $0 \sim 2.0 \text{ cm}$, 满足计算要求.

在燃烧化学反应模拟中, 燃烧反应机理的选择对于燃烧特性及火焰结构预测具有重要影响. 目前, 国际上关于甲烷燃烧详细化学反应机理较多, 比较著名的有 GRI-Mech 3.0^[17] (考虑了 53 种组分, 325 步基元反应), San Diego Mechanism^[18] (考虑了 46 种组分, 235 步基元反应) 以及 USC Mech 2.0^[19] (考虑了 111 种组分, 784 步基元反应).

为了验证上述 3 种机理对于计算甲烷-空气层流燃烧特性的适应性, 本文首先计算了不同化学当量比下甲烷-空气预混层流燃烧速度 S_L . 其中, 化学

当量比是控制燃烧的一个重要物理参数, 化学当量比定义为 $\phi = (A/F)_{\text{stoic}} / (A/F) = (F/A) / (F/A)_{\text{stoic}}$. 式中, A 表示氧化剂质量, F 表示燃料质量, 下标 stoic 表示化学当量. 图 1 给出了 3 种机理对应的甲烷-空气层流火焰燃烧速度 S_L 计算值, 并与 Gu 等^[11-12, 20]实验结果进行对比. 由图 1 可知, 随着化学当量比 ϕ 的增大, 甲烷-空气层流燃烧速度 S_L 先增大而后变小, 在化学当量比 $\phi = 1.0$ 附近达到最大值. 可以看出, 利用这 3 种机理计算得到的甲烷-空气层流火焰燃烧速度和实验结果吻合得非常好, 特别是在 $\phi < 1.25$ 时, 计算值与实验值整体偏差在 10% 以内. 然而, 在 $\phi > 1.25$ 时, 预测值略低于实验值. 分析认为, 产生这种现象的原因有 2 方面, 一方面可能是由于实验测试手段误差造成的, 另一方面可能是由于在浓燃料燃烧条件下, 上述 3 种反应机理未包括燃烧过程中所出现的复杂反应及中间产物. 综合考虑 3 种机理预测精度及计算复杂程度, 本文采用 GRI-Mech 3.0 机理对甲烷-空气层流预混火焰进行研究, 各研究工况为: 初始温度 $T_u = 298 \text{ K}$; 化学当量比 $\phi = 0.5 \sim 1.5$; 压力 $P = 0.05 \sim 0.40 \text{ MPa}$; 稀释气体种类为 $\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$; 稀释比 $X = 0 \sim 0.5$. 其中, 稀释比 X 定义为稀释气体摩尔数与混合气体总摩尔数的比值.

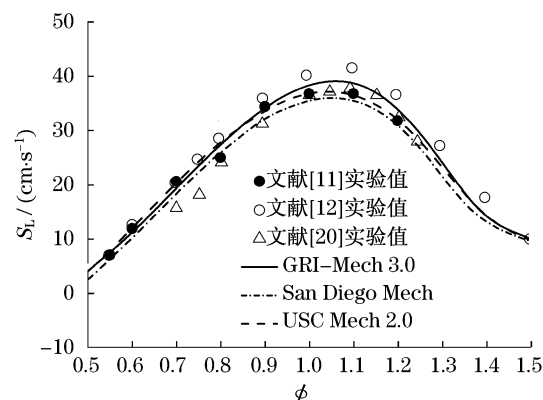


图 1 不同当量比下层流火焰燃烧速度计算值和实验值比较

Fig. 1 Comparison between predicted and measured burning velocities according to equivalence ratio for freely propagating premixed flames

2 结果与讨论

2.1 层流预混火焰结构分析

为了研究不同稀释气体对层流预混火焰燃烧速度的影响, 首先需要对层流预混火焰结构进行分析. 在 $\phi = 1.0$ 时, 4 种典型预混火焰 (分别为无稀释,

$X_{N_2} = 0.15, X_{H_2O} = 0.15$ 及 $X_{CO_2} = 0.15$) 燃烧反应物(CH_4 和 O_2)、主要燃烧产物(CO, CO_2 和 H_2O)、自

由基(H, O, OH 和 CH_3)摩尔分数分布情况及 CH_4 反应速率如图 2 所示.

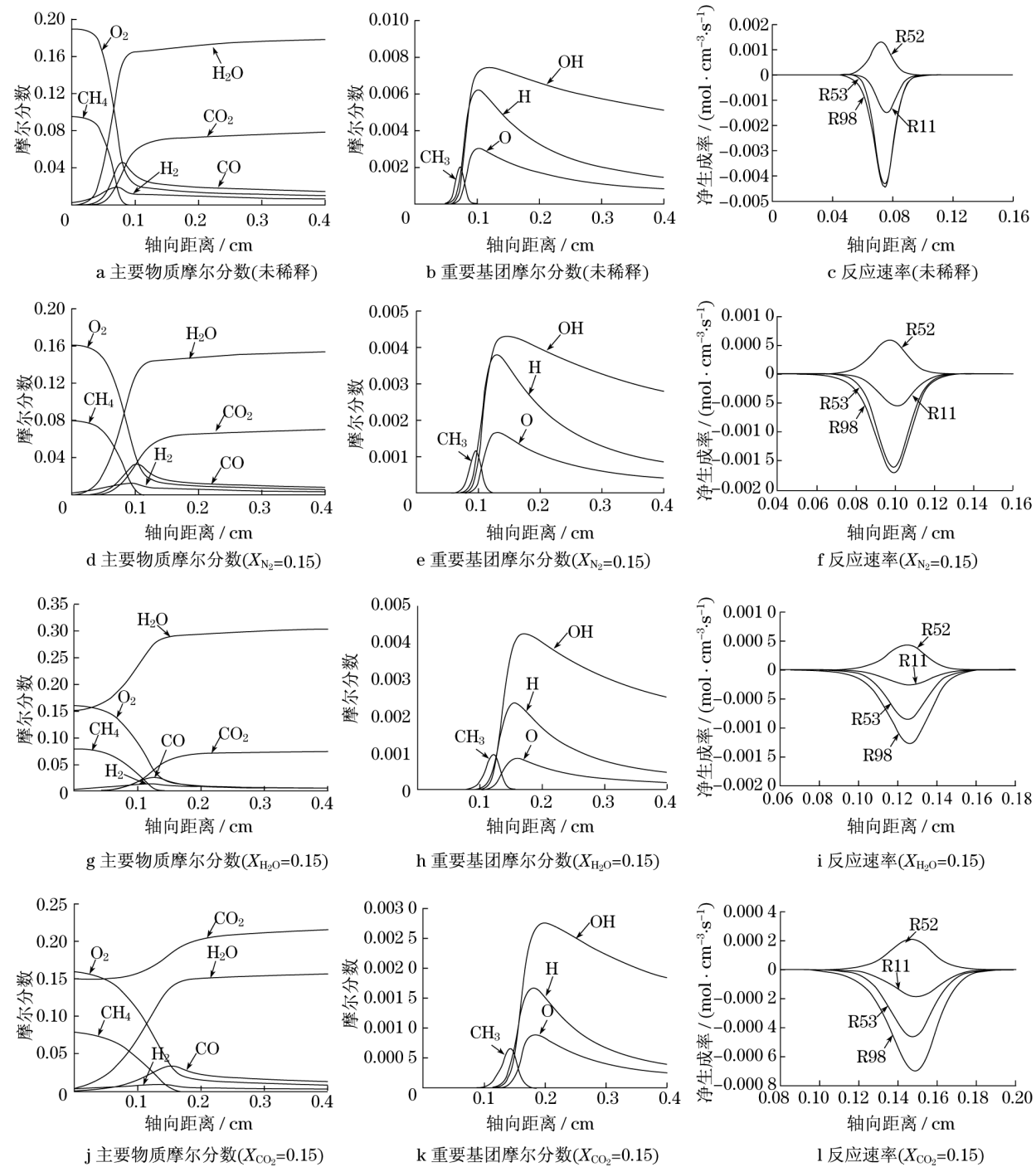
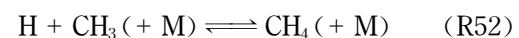
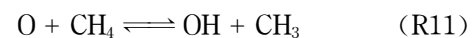
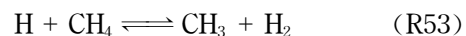
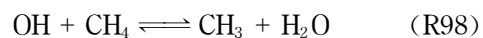


图 2 甲烷-空气预混层流火焰结构及甲烷反应速率 ($T_u = 298\text{ K}, P = 0.1\text{ MPa}, \phi = 1.0$)

Fig.2 Predicted flame structure and production rate of methane of methane-air flames ($T_u = 298\text{ K}, P = 0.1\text{ MPa}, \phi = 1.0$)

通过对 CH_4 生成或消耗反应速率进行分析,发现影响 CH_4 生成或消耗速率主要反应如下:



其中,反应式右侧标号为该反应在 GRI-Mech 3.0 中的序号.可见, OH, H, O 及 CH_3 基团对于 CH_4 燃烧

反应非常重要. 通过对 4 种 CH_4 燃烧火焰结构进行对比, 可知稀释气体的加入使得燃烧反应物浓度下降, OH , O , H 及 CH_3 基团浓度也不同程度地降低, 这在一定程度上抑制了链传播和链引发反应, 最终造成 CH_4 燃烧反应速率变慢.

值得注意的是, 一些稀释气体其实并非完全惰性. 如在 CO_2 稀释情况下, CO_2 的加入可以影响 CO 氧化反应, 即 $\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$ (R99). 当 CO_2 浓度较高时, 逆反应速率将提高, CO_2 将被还原为 CO . 如图 2 所示, 在采用 CO_2 稀释时, 燃烧产生的 CO 浓度高于其他稀释燃烧工况. 此外, 稀释气体的加入使得火焰锋面偏移至火焰下游, 在 CO_2 作为稀释剂时影响最为明显. 由此推断, 稀释气体的参与使得燃烧反应物浓度降低以及非反应气体比热容增加, 最终导致燃烧温度的降低. 故而, 火焰中碳氢基团 (如 CH_3 等) 的燃烧反应向温度更高的下游位置移动. 通过对不同稀释剂燃烧条件下绝热火焰温度比较发现, CO_2 稀释对燃烧温度的降低最为明显, 因此在 CO_2 稀释下火焰锋面偏移最为显著, H_2O 作为稀释气次之. 可见, 稀释气体的加入降低了可燃物及重要基团浓度以及燃烧温度, 同时导致火焰锋面位置产生偏移, 这些因素最终对层流火焰燃烧特性及燃烧速度产生影响.

2.2 层流燃烧速度

图 3 给出了甲烷-空气-稀释气体层流燃烧速度计算值, 并与 Tahtouh 等^[21] 在 N_2 稀释条件下测得的实验值进行对比. 无论是 N_2 , CO_2 还是 H_2O 作为稀释剂时, 当稀释气体成分增大时, 层流火焰燃烧速度均逐渐变小. 可以推断, 稀释气体的加入降低了反应

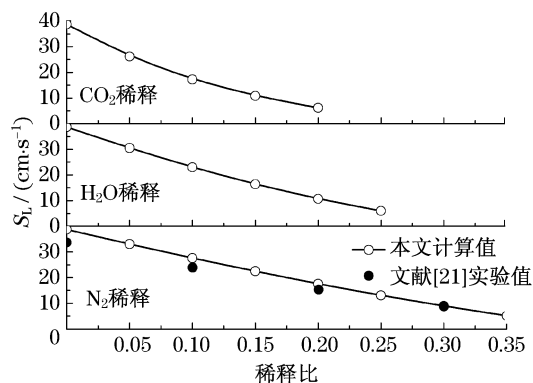


图 3 不同稀释气体对层流燃烧速度的影响
($T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$)

Fig.3 Comparison of laminar burning velocities as a function of dilution ratio according to the addition of diluents ($T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$)

物浓度, 使得燃烧温度变低, 从而导致燃烧反应速率降低; 在相同的稀释比下, CO_2 稀释条件下层流燃烧速度小于 H_2O 和 N_2 稀释时的层流燃烧速度.

图 4 所示为在初始温度 $T_u = 298 \text{ K}$, 甲烷-空气预混气体在不同压力、不同化学当量比下层流燃烧速度变化情况, 计算值与 Hassan 等^[22] 实验数据吻合. 计算结果表明, 当压力升高时, 层流火焰燃烧速度呈现下降趋势. 分析认为, 由于扩散系数与压力近似成反比, 随着压力的升高, 气体运动黏度逐渐变大, 燃料从高浓度区向低浓度区的扩散作用减弱, 因此, 压力提高将导致火焰燃烧速度的降低.

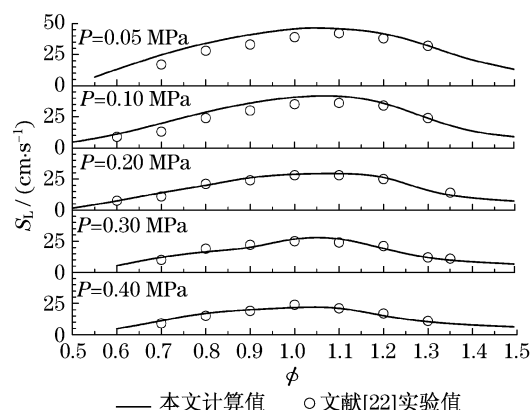


图 4 不同压力下甲烷-空气层流预混火焰燃烧速度变化情况 ($T_u = 298 \text{ K}$)

Fig.4 Laminar burning velocity of methane/air flame as a function of equivalence ratio at various pressures ($T_u = 298 \text{ K}$)

2.3 火焰流动稳定性及层流预混火焰厚度

通常, 预混火焰中存在 2 种固有火焰不稳定性因素, 即热扩散不稳定性及流动不稳定性^[11]. 热扩散不稳定性主要源于反应物各组分扩散性质不同, 通常利用刘易斯数进行表征; 而流动不稳定性则主要源于火焰锋面的膨胀. 本文主要探讨稀释气体加入对层流预混火焰流动不稳定性的影响. 流动不稳定性通常用热膨胀比和火焰厚度来表征^[23]. 热膨胀增大会增加流动不稳定性, 而火焰厚度增大则有利于抑制流动不稳定性.

热膨胀比定义为火焰前锋面两侧未燃气体与已燃气体 (反应物与生成物) 密度比. 图 5 为在 $T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$ 条件下, 不同稀释气体在不同 ϕ 下热膨胀比变化情况. 可以看出, 随着稀释比的增加, 热膨胀比逐渐变小, 即火焰前锋面两侧的密度比减小, 因此, 甲烷-空气-稀释气火焰锋面的流动不稳定性得到抑制. 从图 5 中还可以看到, 热膨胀比随着稀释比变化斜率在研究范围内基本保持不变, 当 $\phi > 0.8$ 时, 化学当量比对热膨

胀比影响较小. 计算结果表明,在本文研究范围内,3种稀释气体对热膨胀率的影响并无显著差异.

根据 Poinso 等^[24] 推荐,较为准确的层流火焰厚度 δ_L 定义为

$$\delta_L = \frac{T_{ad} - T_u}{\max(|dT/dx|)} \quad (1)$$

式中: T_{ad} 表示绝热火焰温度; T_u 表示未燃气体温度; T 表示温度; x 表示轴向距离.

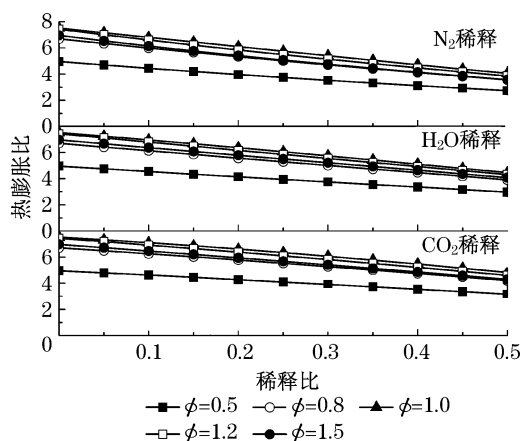


图 5 不同稀释比下热膨胀比 ($T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$)

Fig.5 Thermal expansion ratio versus dilution ratio ($T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$)

图 6 所示为在初始温度 $T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$ 条件下,火焰厚度随稀释比的变化情况. 由图可知,随着稀释比的增加,火焰厚度逐渐变大,这也意味着流动不稳定性得到抑制. 当稀释气体为 CO_2 时,火焰厚度变化最为显著.

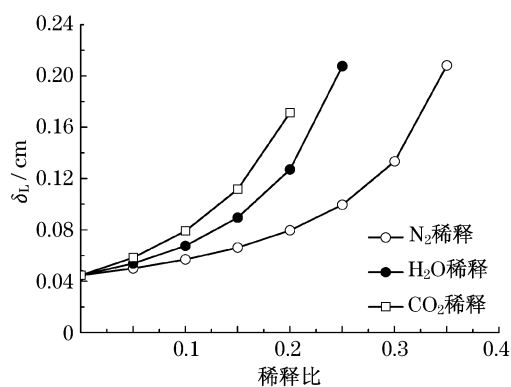


图 6 不同稀释比下火焰厚度变化情况

($T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$)

Fig.6 Flame thickness versus dilution ratio for different diluents ($T_u = 298 \text{ K}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$)

图 7 所示为在初始温度 $T_u = 298 \text{ K}$, 甲烷-空气层流火焰厚度随初始压力 P 的变化情况. 可以看到,

随着初始压力 P 的变大,火焰厚度逐渐变小,在 $\phi = 1.0$ 附近达到最小值. 然而,在相同当量比下,进一步提高初始压力 ($P > 0.2 \text{ MPa}$),火焰厚度随初始压力升高变化不大. 分析认为,压力对火焰燃烧温度影响并不明显,在不同压力下火焰绝热燃烧温度变化较小. 根据式(1)可知,此时火焰厚度主要取决于火焰温度分布,即 $\max(|dT/dx|)$ 值的大小. 故而,进一步提高初始压力对火焰厚度影响并不明显.

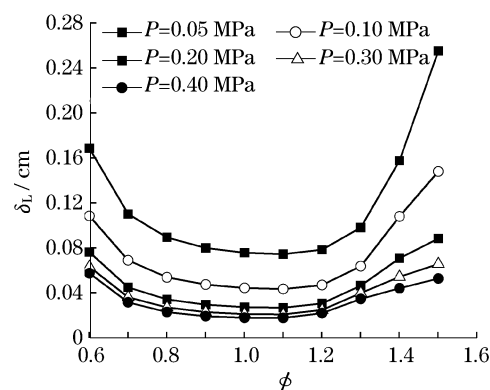


图 7 不同化学当量比下火焰厚度随初始压力的变化情况

Fig.7 Flame thickness versus equivalence ratio for different initial pressures

3 结论

本文利用 PREMIX Code 结合 GRI-Mech 3.0 详细化学反应机理对不同稀释气体下甲烷-空气层流预混火焰特性进行研究. 研究结果表明,甲烷-空气混合气层流燃烧速度与稀释气体种类、稀释比、化学当量比及压力等参数密切相关. 主要结论如下:

(1) 随着化学当量比的增大,甲烷-空气层流燃烧速度先增大而后变小,在当量比 $\phi = 1.0$ 附近达到最大值.

(2) 稀释气体的添加降低了反应物浓度,导致火焰温度下降,因此混合气层流燃烧速度随稀释比的增加而减小.

(3) 当混合气初始压力升高时,层流燃烧速度及火焰厚度均降低,然而进一步提高初始压力,压力增大对火焰厚度的影响并不明显.

(4) 随着稀释比的增加,火焰厚度逐渐增加,而热膨胀比随着稀释比的增加而降低,火焰流动不稳定性得到抑制.

(5) CO_2 作为稀释气对甲烷-空气层流预混火焰燃烧速度及火焰厚度影响最大, N_2 作为稀释气影响最小, H_2O 作为稀释气的影响介于两者之间.

参考文献:

- [1] Soytaş U, Sari R. Energy consumption, economic growth, and carbon emissions: Challenges faced by an EU candidate member [J]. *Ecological Economics*, 2009, 68(6): 1667.
- [2] Cho G, Moon G, Jeong D, et al. Effects of internal exhaust gas recirculation on controlled auto-ignition in a methane engine combustion [J]. *Fuel*, 2009, 88(6): 1042.
- [3] Abd-Alla G H, Soliman H A, Badr O A, et al. Effects of diluent admissions and intake air temperature in exhaust gas recirculation on the emissions of an indirect injection dual fuel engine [J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(8): 1033.
- [4] Cui Y, Lü X, Xu G, et al. Dynamic analysis of a flameless combustion model combustor [J]. *Science China Technological Sciences*, 2010, 53(8): 2291.
- [5] Ibrahim A, Bari S. A comparison between EGR and lean-burn strategies employed in a natural gas SI engine using a two-zone combustion model [J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(12): 3129.
- [6] Katsuki M, Hasegawa T. The science and technology of combustion in highly preheated air [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1998, 27(2): 3135.
- [7] Howell J R, Hall M J, Ellzey J L. Combustion of hydrocarbon fuels with porous inert media [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996, 22(2): 121.
- [8] Hernandez J J, Lapuerta M, Serrano C, et al. Estimation of the laminar flame speed of producer gas from biomass gasification [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(5): 2172.
- [9] Van Oijen J A, Groot G R A, Bastiaans R J M, et al. A flamelet analysis of the burning velocity of premixed turbulent expanding flames [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 657.
- [10] YU G, Law C K, WU C K. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 63(3): 339.
- [11] Gu X J, Haq M Z, Lawes M, et al. Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 2000, 121(1/2): 41.
- [12] Law C. A Compilation of experimental data on laminar burning velocities [C] // *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Heidelberg: Springer Berlin, 1993: 15-26.
- [13] Selle L, Poinot T, Ferret B. Experimental and numerical study of the accuracy of flame-speed measurements for methane/air combustion in a slot burner [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(1): 146.
- [14] Huang Z, Zhang Y, Zeng K, et al. Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 2006, 146(112): 302.
- [15] Starik A M, Kozlov V E, Titova NS. On the influence of singlet oxygen molecules on the speed of flame propagation in methane-air mixture [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157(2): 313.
- [16] Kee R J, Rupley F M, Miller J A, et al. CHEMKIN Release 4.0 [R]. San Diego: Reaction Design, 2004.
- [17] Smith G P, Golden D M, Frenklach M, et al. GRI-Mech 3.0 [EB/OL]. [2010-10-02]. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [18] Williams F A. The san diego mechanism [EB/OL]. [2010-10-02]. <http://maeweb.ucsd.edu/combustion/cermech/index.html>.
- [19] WANG Hai, YOU Xiaoqing, Joshi A, et al. USC mech version II [EB/OL]. [2010-10-02]. http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm.
- [20] Egolfopoulos F N, Cho P, Law C K. Laminar flame speeds of methane-air mixtures under reduced and elevated pressures [J]. *Combustion and Flame*, 1989, 76(34): 375.
- [21] Tahtouh T, Halter F, Samson E, et al. Effects of hydrogen addition and nitrogen dilution on the laminar flame characteristics of premixed methane-air flames [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(19): 8329.
- [22] Hassan M I, Aung K T, Faeth G M. Measured and predicted properties of laminar premixed methane/air flames at various pressures [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 115(4): 539.
- [23] Zheng J J, Zhang Z Y, Huang Z H, et al. Numerical study on combustion of diluted methanol-air premixed mixtures [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(9): 882.
- [24] Poinot T, Veynante D. Theoretical and numerical combustion [M]. [S. l.]: Edwards Inc, 2005.