

水蒸气对合成气层流火焰传播特性的影响

尚融雪, 李 刚, 张培红

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 选用 Davis - 机理模拟研究初始温度 400 K 时, 含有水蒸气的合成气/空气预混层流火焰传播特性. 结合敏感性分析, 从热力学效应、直接化学反应效应及化学三体反应效应方面详细分析水蒸气稀释作用. 研究表明: 当燃料中氢气的体积分数大于 25% 时, 层流火焰传播速度、绝热火焰温度及重要自由基摩尔分数均随稀释剂比例的增加显著降低; 在水蒸气整体稀释作用中, 热力学效应起支配作用; 随氢气体积分数的增加, 当混合物当量比较小时, 直接化学反应效应影响从促进作用发展为抑制作用; 当稀释剂较少时, 化学三体反应效应影响存在显著的抑制—促进—抑制作用的变化过程.

关 键 词: 合成气; 水蒸气; 层流火焰传播速度; 稀释作用; 三体反应效应

中图分类号: TK 1211

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)10-1496-05

Effect of H₂O on Propagation of Laminar Syngas Flames

SHANG Rong-xue, LI Gang, ZHANG Pei-hong

(School of Resource & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: Li Gang, professor, E-mail: ligang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The laminar flame speeds of syngas/air mixtures with H₂O dilution in the fuels were numerically studied at 400 K using Davis-Mech. Based on the calculated sensitivities of mass burning rate of mixtures with various H₂O dilution ratios, the thermal, direct-reaction and third-body effects on the laminar flame speed of diluted mixtures were also carried out for an insightful understanding of the dilution effect of H₂O. The results showed that when the volume fraction of H₂ is larger than 25%, the laminar flame speed, adiabatic flame temperature and the mole fractions of the crucial radical of mixtures decrease significantly with the increase of dilution ration. The total dilution effect of H₂O was dominated by the thermal effect. When the equivalence ratio of mixture was small, the direct reaction effect caused by H₂O on the laminar flame speed was changed from promotion into inhibition with increasing volume fraction of H₂. When the amount of H₂O was limited, the third-body effect on the laminar flame speed experiences a significant inhibition-promotion-inhibiting action.

Key words: syngas; H₂O; laminar flame speed; dilution effect; third-body effect

工业合成气(synthesis gas)主要来自煤炭、石油及生物质等的气化,经净化除杂工艺后形成的气体燃料可应用于燃气轮机及燃气锅炉等设备,目前被认为是一种能有效代替传统燃料的典型清洁能源.由于原料种类和气化技术差别,除主要组分氢气(H₂)和一氧化碳(CO),合成气中还会含有二氧化碳(CO₂)、氮气(N₂)及水蒸气(H₂O)等稀释气体^[1].合成气组分复杂多变的特点,给其

稳定燃烧带来巨大挑战.在实际生产中,为了有效降低燃烧温度,抑制 NO_x 生成,常采取烟气再循环技术,使用燃烧后再循环烟气(CO₂, N₂ 及 H₂O)对燃料进行稀释.因此,研究不同稀释条件下合成气/空气基础燃烧特性,对合成气的安全、高效及清洁利用具有重要现实意义.

层流预混火焰传播速度(S_u^0)是燃料的本征燃烧特性,是综合表征燃料热、扩散及化学动力学

特性的重要物化参数^[2]. 从二十世纪五六十年代开始, 国内外学者便对常温常压下合成气/空气层流火焰传播特性进行了实验及数值模拟研究. 此后, 根据实际合成气的使用条件及组分, 许多学者^[3-5]研究了 CO_2 及 N_2 对合成气/空气层流火焰传播特性的稀释作用. Singh 等^[6]使用燃烧弹实验研究了含有 H_2O 的合成气/空气的火焰传播速度 S_u^0 , 发现当燃料中氢气比例较高时, 合成气/空气的 S_u^0 随着 H_2O 的增加而减小. 谢永亮等^[7]发现 H_2O 的加入会促进合成气的整体燃烧化学反应. H_2O 对合成气/空气具有稀释作用, 但与 N_2 及 CO_2 的稀释效果差别较大; 此外, 目前对于宽当量比条件下, 含有 H_2O 稀释剂的合成气/空气的 S_u^0 相关研究十分有限.

为此, 本文使用 CHEMKIN - PRO 对初始温度 (T_0) 400 K, 含有 0% ~ 40% (体积分数) H_2O 的合成气/空气层流预混火焰传播特性进行数值模拟研究, 混合物当量比 (ϕ) 为 0.6 ~ 5.0. 同时对不同 H_2O 稀释比例下的合成气/空气层流预混火焰燃烧速率进行反应敏感性分析, 从热力学及不同的化学动力学效应等方面, 详细讨论 H_2O 对合成气/空气层流预混火焰传播特性的稀释作用.

1 数值模拟方法

本文采用 CHEMKIN - PRO 中的 PREMIX 模块^[8]对含有 H_2O 的合成气/空气层流预混火焰传播特性进行数值模拟. 模型中假设层流预混火焰的传播是一个绝热、稳态、准一维的过程, 控制方程如下.

连续性方程:

$$\dot{m} = \rho u A. \quad (1)$$

能量方程:

$$\dot{m} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k c_{pk} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K c_k H_k M_k = 0. \quad (2)$$

组分方程:

$$\dot{m} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k A_k) - A c_k M_k = 0 (k=1, \dots, K). \quad (3)$$

状态方程:

$$\rho = \frac{p \bar{M}}{RT}. \quad (4)$$

式中: A 为气体流动截面积, cm^2 ; c_p 为定压热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; H 为生成热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; \dot{m} 为质量流率,

$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; T 为火焰温度, K ; p 为压强, Pa ; R 为理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; u 为混合气体的流速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; V 为扩散速度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; M 为摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; \bar{M} 为混合气体平均摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; x 为空间坐标; Y 为质量分数; λ 为混合气体导热系数, $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ρ 为混合气体密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; c 为浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

PREMIX 模块基于牛顿迭代法及自适应网格求解控制方程^[8]. 本文在模拟计算中设置自适应网格计算区域范围为 12 cm, 并在火焰反应区域内设置 800 ~ 3 000 个网格. 考虑到水蒸气的完全气化, 混合气体的 T_0 设置为 400 K, 初始压强 (p) 均为 1.013×10^5 Pa. 本文选用近年来被广泛应用的适用于 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ 混合燃料燃烧反应动力学特性计算的 Davis - 机理^[9]、Li - 机理^[10]、Frassoldati - 机理^[11] 及 Keromnes - 机理^[12] 进行模拟.

定义气体混合物当量比 (ϕ) 为

$$\phi = \frac{n_F/n_A}{(n_F/n_A)_{st}}. \quad (5)$$

式中: $(n_F/n_A)_{st}$ 表示混合物中燃料与空气完全燃烧时物质量的比; n_F/n_A 为混合物中实际燃料与空气物质量的比.

定义 H_2/CO 燃料中氢气的比例 (X_{H_2}), 以及混合物中 H_2O 稀释比例 ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) 为

$$\left. \begin{aligned} X_{\text{H}_2} &= \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}}}, \\ X_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

式中: x_{H_2} , x_{CO} 分别为 H_2 及 CO 的摩尔分数; $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 为稀释组分中 H_2O 的摩尔分数.

2 结果与讨论

2.1 层流预混火焰传播速度

首先使用以上介绍的数值模拟方法及选取的化学反应机理对 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{空气}$ 的 S_u^0 进行数值模拟, 其中 $\phi = 0.6 \sim 5.0$, $X_{\text{H}_2} = 0.5$, $T_0 = 300$ K, $p = 0.1$ MPa. 图 1 分别给出了常温常压条件下其他学者获得的实验数据^[5,6,13-14], 以及使用 Keromnes - 机理, Li - 机理, Davis - 机理及 Frassoldati - 机理在对应实验工况下的数值模拟结果.

由图 1 可知: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{空气}$ 的 S_u^0 随当量比增加呈现先增大后减小的趋势, 且 S_u^0 峰值均出现在富燃侧. 文献中的实验数据大部分落在 Davis - 机

理与 Li – 机理的计算结果偏差范围内;Keromnes-机理在 S_u^0 峰值对应的当量比附近以及当量比较大 ($\phi \geq 1.8$) 时计算结果显著高于实验数据 10% ~ 15%; Frassoldati – 机理的计算结果则普遍小于前人实验数据. 为此, 本文选用计算结果较准确的 Davis – 机理对含有 H_2O 稀释组分的合成气/空气层流预混火焰传播特性进行计算及讨论.

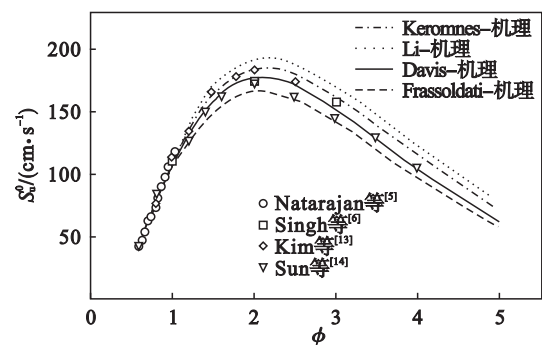


图 1 $H_2/CO/$ 空气层流预混火焰传播速度
Fig. 1 Laminar flame speed of $H_2/CO/$ air

图 2 给出了使用 Davis – 机理计算的不同 H_2O 稀释比例下合成气/空气的 S_u^0 及绝热火焰温度 (T_f), 其中 $\phi = 0.8, 2.6, X_{H_2} = 0.5, X_{H_2O} = 0 \sim 0.4, T_0 = 400\text{ K}, p = 0.1\text{ MPa}$. 由图 2 可知, 由于 H_2O 稀释剂本身较强的吸热作用, 合成气/空气 T_f 在贫燃及富燃条件下均随着 X_{H_2O} 的增加显著

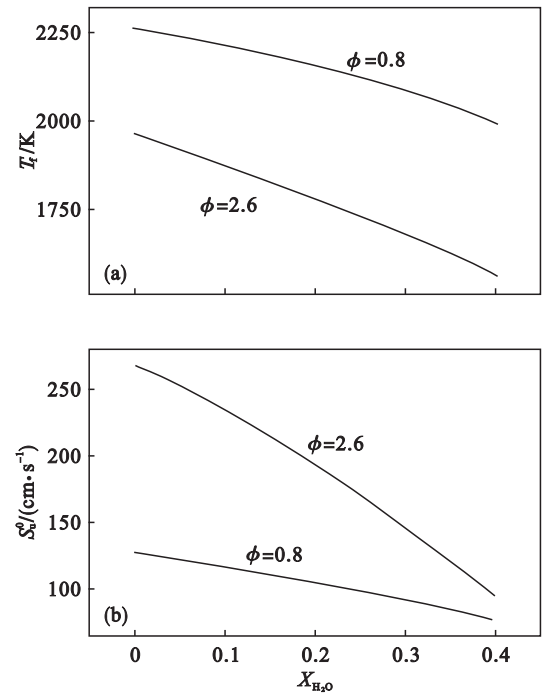


图 2 H_2O 稀释比例对层流火焰传播速度及绝热火焰温度的影响
Fig. 2 Laminar flame speed and adiabatic flame temperature at various dilution ratios

降低. 当 $X_{H_2O} = 0.4$ 时, 贫燃条件下, 合成气/空气 S_u^0 下降了 39.5%, 富燃条件下, 合成气/空气 S_u^0 显著降低了 64.3%. 此外, 由文献[3]可知, 在贫燃条件下, 合成气/空气 S_u^0 随自由基 H 及 OH 摩尔分数之和的峰值的增加线性增加; 在富燃条件下, 合成气/空气 S_u^0 与自由基 H 摩尔分数显著线性相关. 由图 3 可知, 与合成气/空气 T_f 计算结果相似, 随着 X_{H_2O} 的增加, 贫燃条件下, 自由基 H 及 OH 摩尔分数之和的峰值 ($x_{H+OH,max}$) 显著下降; 富燃条件下, 自由基 H 摩尔分数峰值 ($x_{H,max}$) 显著降低.

由此可知, H_2O 稀释剂的加入显著降低了混合物的 T_f 同时抑制火焰中重要自由基的摩尔分数, 综合影响了合成气/空气的 S_u^0 .

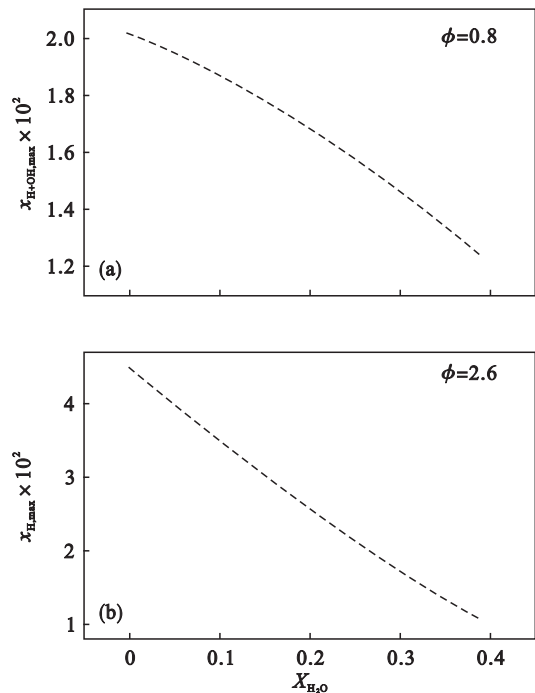


图 3 H_2O 稀释比例对重要自由基摩尔分数的影响 (Davis – 机理)
Fig. 3 Maximum H and OH mole fraction at various H_2O dilution ratios (Davis-Mech)

2.2 敏感性分析

为研究化学反应机理不同基元反应对质量燃烧速率影响的相对重要性, 对不同 H_2O 稀释比例条件下合成气/空气层流预混火焰质量燃烧速率进行反应敏感性分析. 敏感性系数 (F_R) 的计算式为

$$F_R = \partial \ln \dot{m} / \partial \ln A_i. \tag{7}$$

式中: A_i 是反应 i 速率常数表达式的指前因子. 通过计算, 当 F_R 大于零时, 反应 i 的增强对 \dot{m} 具有促进作用; 反之, 反应 i 的增强对 \dot{m} 具有抑制作用, F_R 的绝对值大小表示该反应的重要性.

图 4 给出了使用 Davis - 机理计算的不同 H_2O 稀释比例 ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0, 0.2, 0.4$) 下的合成气/空气层流预混火焰质量燃烧速率的反应敏感性分析结果,其中 $X_{\text{H}_2} = 0.5$, $T_0 = 400\text{ K}$, $p = 0.1\text{ MPa}$. 从中可知,贫燃条件时,主氧化反应 $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ 为正敏感性系数最大的主导反应. 随着 H_2O 的加入,终止反应 $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ 受到显著的抑制作用,火焰中剩余的大量自由基 H 及 OH 将参与其他氧化反应. 其中,氧化反应 $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{HO}_2 (+\text{M})$ 敏感性系数绝对值随着

$X_{\text{H}_2\text{O}}$ 的增加而增大,当 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4$ 时,该反应成为负敏感性系数最大的终止反应,大量剩余自由基 H 将促进该反应的进行,抑制火焰质量燃烧速率及 S_u^0 . 富燃条件时,主氧化反应 $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ 为正敏感性系数最大的主导反应,终止反应 $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ 是主导抑制反应. 带有“第三体”氧化反应的 $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{HO}_2 (+\text{M})$ 的敏感性系数随着 H_2O 的加入从正值变成了负值,此时随着活性自由基 H 的增加,该反应对质量燃烧速率的影响由促进作用变为抑制作用.

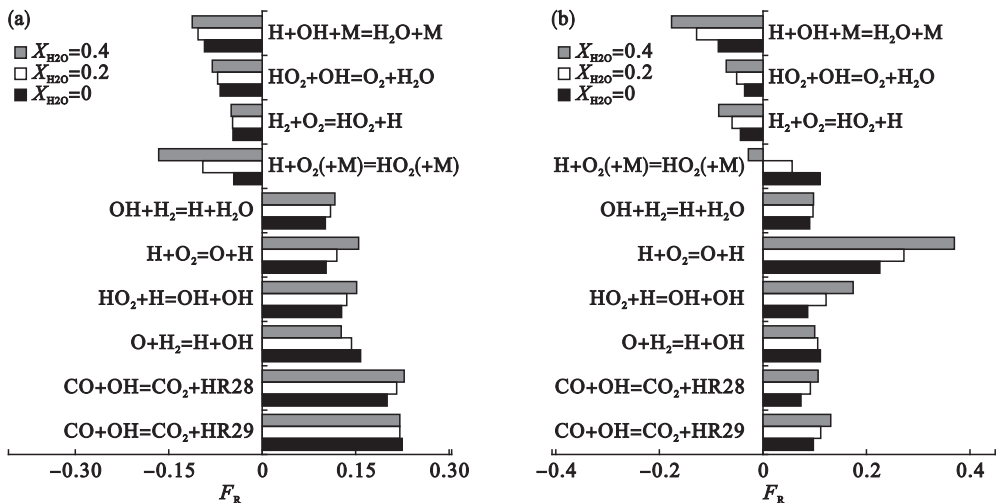


图 4 含有 H_2O 的合成气/空气层流预混火焰质量燃烧速率的反应敏感性分析
Fig. 4 Sensivities of mass burning rate of H_2O diluted syngas/air mixtures in terms of chemical kinetic coefficients
(a) — $\phi = 0.8$; (b) — $\phi = 2.0$ (Davis-Mech).

2.3 H_2O 稀释作用

与 CO_2 相似, H_2O 对合成气/空气 S_u^0 的稀释作用表现在热力学及化学动力学效应两方面^[2]. 此外,根据 H_2O 参与燃烧反应的形式,可将其化学动力学效应影响分为两类:首先 H_2O 会直接作为反应物参与反应,即直接化学反应效应;此外, H_2O 还会以“第三体”(M)的形式参与反应,即三体化学反应效应. 根据 Zhang^[4] 的计算方法,设置两种假设的 H_2O 稀释剂,比较 H_2O 热力学效应及其不同化学动力学效应的相对影响作用:①假设稀释剂与正常 H_2O 具有相同热力学及扩散参数,但不以任何方式参与化学反应,即仅受热力学效应的影响,用 $\text{H}_2\text{O} - \text{inert}$ 表示;②假设稀释剂仅作为“第三体”参与化学反应,用 $\text{H}_2\text{O} - 3 - \text{body}$ 表示.

图 5 给出了使用 Davis - 机理计算的含有不同 H_2O 稀释剂的合成气/空气的 S_u^0 计算结果,其中 $X_{\text{H}_2} = 0.25, 0.5, 0.75$, $\phi = 0.6 \sim 5$. 从图中可以看出, H_2O 热力学效应对合成气/空气 S_u^0 的抑制起支配作用,其化学三体反应效应及直接化学反

应效应对 S_u^0 的影响较复杂.

当 $X_{\text{H}_2} = 0.25$ 且当量比较小时 (见图 5a), H_2O 的直接化学反应效应对合成气/空气 S_u^0 的促进作用强于化学三体反应效应引起的抑制作用,导致此时 H_2O 整体化学动力学效应微弱地抑制了合成气/空气 S_u^0 的降低;在当量比达到合成气/空气 S_u^0 峰值对应的当量比附近时,随着 H_2O 直接化学反应效应促进作用的减弱,其整体化学动力学效应对 S_u^0 的抑制作用有所增强;随着当量比的继续增加, H_2O 的化学三体反应效应及直接化学反应效应均会促进合成气/空气 S_u^0 持续降低.

当 $X_{\text{H}_2} = 0.5$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ 时 (见图 5b), H_2O 直接化学反应效应表现的促进作用较微弱,其整体化学动力学效应对合成气/空气 S_u^0 起抑制作用. 随着当量比的增加, H_2O 化学三体反应效应对合成气/空气 S_u^0 的影响呈现出抑制—促进—抑制的变化过程. 当 $X_{\text{H}_2} = 0.75$ 时 (见图 5c), H_2O 直接化学反应效应显著抑制合成气/空气 S_u^0 , 当 $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$ 时,虽其化学三体反应效在富燃侧对 S_u^0 起促

进作用,但仍无法改变其整体化学动力学效应对合成气/空气 S_u^0 的抑制.

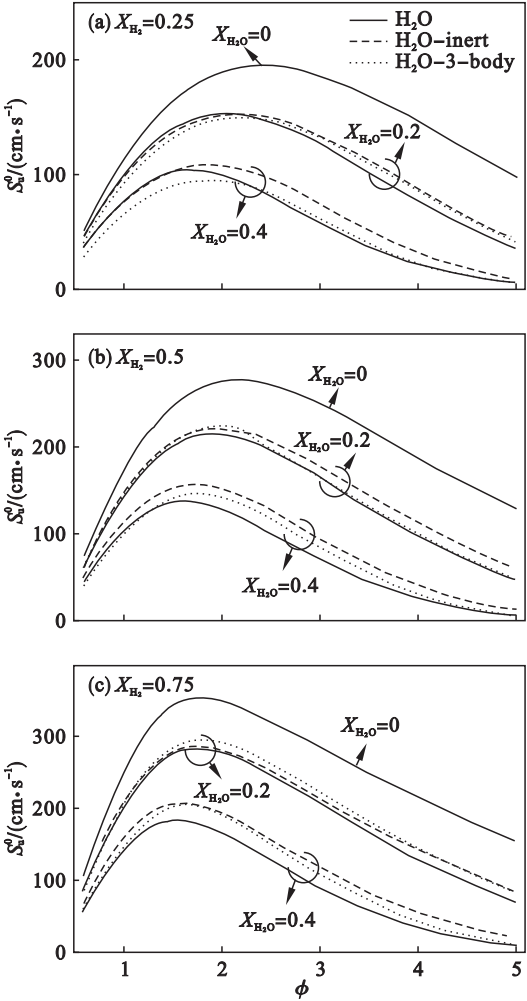


图 5 含有不同 H_2O 的合成气/空气层流火焰传播速度
Fig. 5 Computed laminar flame speed of diluted syngas/air flames with artificially created species H_2O -inert and CO_2 -3- H_2O

3 结 论

- 1) 合成气/空气层流火焰传播速度、绝热火焰温度及重要自由基摩尔分数均随 X_{H_2O} 的增加而下降.
- 2) H_2O 热力学效应在对合成气/空气层流火焰传播速度的整体稀释作用中起支配作用.
- 3) 在当量比小于合成气/空气层流火焰传播速度峰值对应的当量比附近时,随着氢气比例的增加, H_2O 直接化学反应效应对合成气/空气火焰传播速度的影响从促进作用发展为抑制作用.
- 4) 当混合物中含有少量 H_2O 时,随氢气比例的增加, H_2O 化学三体反应效应对合成气/空气层流火焰传播速度的影响存在显著的抑制—促

进—抑制作用变化过程.

参考文献:

[1] Higman C, Burgt M V D. Gasification [M]. Oxford: Gulf Publishing, 2011.

[2] Law C K, Egolfopoulos F N. A kinetic criterion of flammability limits: the C-H-O-inert system [J]. *Symposium International on Combustion*, 1991, 23 (1) : 413 – 421.

[3] Shang R, Zhang Y, Zhu M, et al. Laminar flame speed of CO_2 and N_2 diluted H_2/CO /air flames [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 : 15056 – 15067.

[4] Zhang Y, Shen W, Zhang H, et al. Effects of inert dilution on the propagation and extinction of lean premixed syngas/air flames [J]. *Fuel*, 2015, 157 : 115 – 121.

[5] Natarajan J, Lieuwen T, Seitzman J. Laminar flame speeds of H_2/CO mixtures; effect of CO_2 dilution, preheat temperature and pressure [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 151 (1/2) : 104 – 119.

[6] Singh D, Nishiie T, Tanvir S, et al. An experimental and kinetic study of syngas/air combustion at elevated temperatures and the effect of water addition [J]. *Fuel*, 2012, 94 : 448 – 456.

[7] 谢永亮, 王金华, 张猛, 等. CO_2 和 H_2O 对合成气层流燃烧速度的影响 [J]. *工程热物理学报*, 2014, 35 (6) : 1248 – 1251.

(Xie Yong-liang, Wang Jin-hua, Zhang Meng, et al. Different effects of CO_2 and H_2O dilution on laminar burning velocities of syngas/air mixtures [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2014, 35 (6) : 1248 – 1251.)

[8] Kee J, Grcar K, Smooke M D, et al. PREMIX; a FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames [R]. Livermore, CA: Sandia National Laboratories, 1985.

[9] Davis S G, Joshi A V, Wang H, et al. An optimized kinetic model of H_2/CO combustion [J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2005, 30 (1) : 1283 – 1292.

[10] Li J, Zhao Z, Kazakov A, et al. A comprehensive kinetic mechanism for CO , CH_2O , and CH_3OH combustion [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007, 39 (3) : 109 – 136.

[11] Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (15) : 3471 – 3485.

[12] K  romn  s A, Metcalfe W K, Heufer K A, et al. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160 (6) : 995 – 1011.

[13] Kim J S, Park J, Bae D S, et al. A study on methane-air premixed flames interacting with syngas-air premixed flames [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (3) : 1390 – 1400.

[14] Sun H, Yang S, Jomaas G, et al. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion [J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2007, 31 (1) : 439 – 446.