

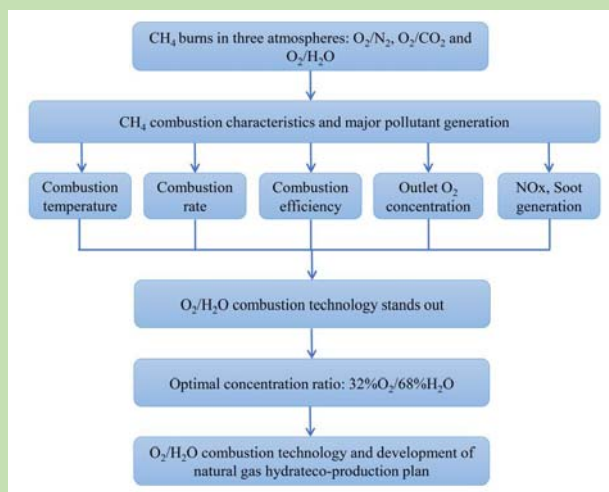
Combustion characteristics of CH₄ at O₂/H₂O atmosphere and gas hydrate co-production process

Duoduo HU¹, Yindi ZHANG^{1,2*}, Chang LIU¹

1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China

2. Measurement Science and Standards, National Research Council Canada, Building M-9, 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario K1A0R6, Canada

Abstract: Based on the improvement of O₂/CO₂ combustion technology, O₂/H₂O (oxy–steam) combustion technology has been widely concerned by scholars at home and abroad. Because of its advantages of small system coupling, easy start-up and low concentration of pollutants, it may become the next generation potential oxygen-rich combustion technology. At present, most studies have studied the effect of N₂, CO₂, and H₂O(g) as diluents on the combustion characteristics of methane in single or pairwise comparisons. However, the combustion characteristics of methane in O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/H₂O atmospheres are rarely analyzed comprehensively. And there are few researches on related



applications of O₂/H₂O combustion technology at home and abroad. In this paper, the combustion characteristics of CH₄ and the generation of main pollutants under the three atmospheres of O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/H₂O were studied. Based on this, a new technology case based on O₂/H₂O atmosphere combustion and replacement of natural gas hydrates was proposed. The effects of three combustion atmospheres on combustion temperature, combustion rate, generation of pollutants (NO_x, Soot), and combustion efficiency of methane were compared and analyzed. Simultaneously, the size of the outlet O₂ concentration was taken as a synergistic consideration for pollutant emissions. The results showed that compared with O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres, the combustion temperature was the lowest, the combustion rate was the highest, the generation of pollutants (NO_x, Soot) was the least, the combustion efficiency was the highest, and the export O₂ concentration was the lowest under the atmosphere of O₂/H₂O. Therefore, O₂/H₂O combustion technology stood out. On this basis, the concentration ratio of O₂/H₂O matching with the characteristic curve of traditional combustion temperature distribution was determined: 32%O₂/68%H₂O. Based on the results of the simulation study, a new set of O₂/H₂O combustion technology and the development of natural gas hydrates co-production process was proposed, which can provide theoretical and technical support for future industrial applications of advanced combustion technology.

Key words: O₂/H₂O (oxy–steam) combustion technology; combustion characteristic; pollutant generation; natural gas hydrate; co-production process

收稿: 2018-01-19, 修回: 2018-04-23, 网络发表: 2018-09-06, Received: 2018-01-19, Revised: 2018-04-23, Published online: 2018-09-06
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 201708420106); 中国石油科技创新基金资助项目(编号: 2015D-5006-0603); 国家自然科学基金资助项目(编号: 51306022); 长江青年科技创新团队基金资助项目(编号: 2015Cqt01)
作者简介: 胡多多(1992–), 女, 湖北省黄冈市人, 硕士研究生, 油气储运工程专业, Tel: 15342219289, E-mail: 201671173@yangtzeu.edu.cn; 张引弟, 通讯联系人, Tel: 027-69111061, E-mail: zhangyindahust@foxmail.com.

引用格式: 胡多多, 张引弟, 刘畅. O₂/H₂O 气氛下 CH₄ 燃烧特性与置换天然气水合物联产方案. 过程工程学报, 2018, 18(5): 1102–1111.
Hu D D, Zhang Y D, Liu C. Combustion characteristics of CH₄ at O₂/H₂O atmosphere and gas hydrate co-production process (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(5): 1102–1111, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218114.

O₂/H₂O 气氛下 CH₄ 燃烧特性与置换天然气水合物联产方案

胡多多¹, 张引弟^{1,2*}, 刘畅¹

1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100

2. 加拿大国家研究院测量科学与标准研究中心, 加拿大 渥太华

摘 要: 对 O₂/N₂, O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 三种气氛下 CH₄ 燃烧特性及主要污染物生成进行了数值模拟, 将出口 O₂ 浓度作为污染物排放的协同考虑因素, 提出了基于 O₂/H₂O 气氛燃烧置换天然气水合物的新技术方案, 比较了 3 种燃烧气氛对甲烷燃烧温度、燃烧速率、污染物(NO_x 和碳黑)生成量及燃烧效率等的影响. 结果表明, 相较于 O₂/N₂ 和 O₂/CO₂ 气氛, O₂/H₂O 气氛下燃烧温度最低、燃烧速率最高、污染物生成量最少、燃烧效率最高、出口 O₂ 浓度最低. 确定了与传统燃烧温度分布特征曲线相匹配的浓度配比为 32vol% O₂/68vol% H₂O. 基于模拟研究结果, 提出了一套 O₂/H₂O 燃烧技术与开发天然气水合物联产的技术新思路.

关键词: O₂/H₂O 燃烧技术; 燃烧特性; 污染物生成; 天然气水合物; 联产方案

中图分类号: TF538.6+1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)00-1102-10

1 前 言

富氧燃烧技术因其工业化技术风险较低, 且具有较高的可行性和有效性, 被广泛认为是减少 CO₂ 排放的有效方法之一^[1,2]. 富氧燃烧技术也称为 O₂/CO₂ 烟气再循环燃烧技术, 该燃烧模式下, 由纯氧与再循环烟气的混合气体代替空气进入锅炉, 与燃料一起燃烧, 最终燃烧产物中 CO₂ 浓度高达 90vol% 以上, 无需分离就可直接进行回收与利用. 基于对 O₂/CO₂ 燃烧技术的改进, 加拿大 Canmet Energy 公司提出了新型燃烧技术—O₂/H₂O (Oxy-steam)燃烧技术^[3,4]. 该燃烧技术与常规富氧燃烧技术不同, 无需进行烟气再循环, 采用水蒸气调节燃烧温度, 使温度维持在合理范围内. O₂/H₂O 燃烧技术具有系统耦合性小、易启动、污染物浓度低等优势^[5], 可能成为下一代颇具潜力的富氧燃烧技术.

由于 N₂, CO₂ 和 H₂O(g)的物理、化学性质不同(表 1), 使甲烷在 O₂/N₂, O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 三种气氛下的燃烧特性有一定差异. 目前大多数研究都集中于 N₂, CO₂ 和 H₂O(g)对甲烷燃烧特性影响的单一或两两对比研究, 研究方法主要是实验和数值模拟. Yewen 等^[6]和 Klas 等^[7]实验研究发现, 在相同的 O₂ 浓度下, 气体燃料在 O₂/CO₂ 气氛下的燃烧温度低于在 O₂/N₂ 气氛下; Seepana 等^[4]采用 GRI 3.0 软件对甲烷在 O₂/H₂O 气氛下燃烧的火焰结构进行了数值分析, 结果显示甲烷在 36vol% O₂/64vol% H₂O 气氛中燃烧的火焰结构与在 21vol% O₂/79vol% N₂ 气氛中相似; He 等^[8]对甲烷在 O₂/CO₂ 和 O₂/CO₂/H₂O 两种气氛中燃烧进行了实验研究, 燃料/空气当量比从富燃到贫燃, 结果表明, 加入 H₂O 使氧化起始温度降低, 并能显著抑制 CO 生成和促进 NO 生成. 朱清华等^[9]则依据简化机理采用 Moss-Brookes 烟黑模型

模拟了水蒸气对层流甲烷/空气扩散火焰中烟黑生成的影响, 发现水蒸气不仅能使火焰温度线性下降, 还能抑制烟黑生成, 表明影响烟黑生成的三大效应(温度效应、稀释效应和温度效应)中温度效应占主导地位.

表 1 1200 K, 0.1 MPa 条件下 N₂, CO₂, H₂O(g)的物化性质

Table 1 Physico-chemical properties of N₂, CO₂ and H₂O(g) at 1200 K and 0.1 MPa

Gas	Specific heat capacity/[J/(mol·K)]	Diffusion coefficient/(cm ² /s)	Absorption coefficient/m ⁻¹	Reaction or not
N ₂	32.703	0.185	0	Not reaction
CO ₂	41.293	0.139	0.43	Reaction
H ₂ O	54.322	0.220	0.54	Reaction

目前鲜见对甲烷在 O₂/N₂, O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 三种气氛下的燃烧特性进行综合研究, 国内外有关 O₂/H₂O 燃烧技术的应用研究也不多. 本工作采用数值模拟方法对比分析了 3 种燃烧气氛对甲烷燃烧特性的影响, 确定了与传统燃烧温度分布特征相匹配的 O₂/H₂O 浓度配比, 提出了一套 O₂/H₂O 燃烧技术与开发天然气水合物联产的技术思路, 为今后先进燃烧技术的工业应用提供理论和技术支持.

2 数值模拟方法及边界条件

2.1 几何模型及控制方程

所用圆柱形燃烧器的结构如图 1 所示, 长 3 m, 半径为 0.3 m, 燃料甲烷从中间喷嘴进入, 喷嘴半径为 0.006

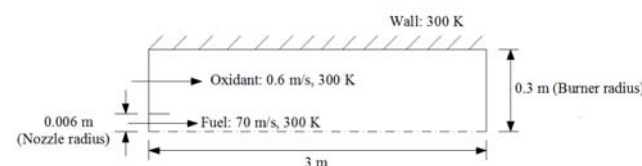


图 1 燃烧器结构示意图

Fig.1 Burner structure diagram

m, 氧化剂从周围环形区域流进燃烧器, 与甲烷在燃烧器内混合燃烧, 生成湍流扩散火焰, 且燃料甲烷与氧化剂之间用一层外墙隔开, 外墙长度为 0.05 m.

采用 FLUENT 商用软件对燃烧器进行网格划分, 如图 2 所示. 采用四边形结构性网格, 为渐变网格, 随流动方向由密集逐渐变得稀疏, 喷口、外墙附近和燃烧器内部网格划分较密集, 其它区域网格相对稀疏. 共划分 20075 个网格单元, 节点网格数为 20300.

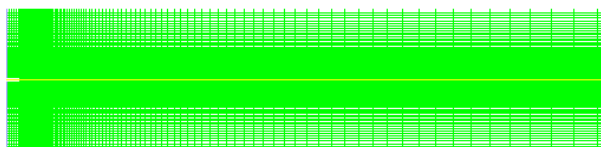


图2 网格划分
Fig.2 Mesh map

控制方程为通用形式^[10,11]:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u \phi) + \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v \phi) + \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho w \phi) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[r \Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right] + S_{\phi}, \quad (1)$$

式中, ϕ 为通用因变量, Γ_{ϕ} 为输运系数, S_{ϕ} 为源项, ρ 为密度, x, r, θ 分别表示轴向坐标、径向坐标、周向坐标, u, v, w 分别表示速度矢量在 x, r, θ 方向上的分量. $\phi=1, \Gamma_{\phi}=0$ 为连续性方程; $\phi=u, v, w$ 为对应 x, r, θ 方向的动量方程; $\phi=k$ 为湍流动能方程, $\phi=\varepsilon$ 为湍流动能耗散率方程, $\phi=f$ 为组分守恒方程, $\phi=h$ 为能量方程, 其中 k 为湍动能, ε 为湍动能耗散率, f 为质量分数, h 为焓.

湍流模型为 $k-\varepsilon$ 模型^[12]. 采用通用有限速率模型模拟湍流和化学反应的相互作用, 辐射换热模型采用 P-1 模型. 预测 NO_x 排放的输运方程如式(2)所示, 并将概率密度函数(PDF)模型作为氮氧化物反应机理和传递过程的数学模型. 预测燃烧系统中碳黑(Soot)浓度采用单步 Khan-Greeves 模型^[13-15]. 为减轻计算工作量, 采用甲烷燃烧的四步简化反应机理^[16].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{NO}}) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} Y_{\text{NO}}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{\text{NO}}) + S_{\text{NO}} Y_{\text{NO}}, \quad (2)$$

式中, t 为时间, Y_{NO} 为 NO 的体积分数, D 为扩散系数, S_{NO} 为 NO 的生成率.

2.2 边界条件及数值求解方法

燃料入口速度 70 m/s, 湍流强度 10%, 水力直径 0.006 m, 温度 300 K; 氧化剂入口速度 0.6 m/s, 湍流强度 10%, 水力直径 0.294 m, 温度 300 K; 燃烧器出口设为压力出口边界, 表压为 0, 湍流强度为 10%, 水力直径为 0.3 m, 考虑压力出口处发生回流; 其它边界设

为壁面边界. 选择基于压力的分离式求解器, 采用隐式格式对离散方程进行线性化. 压力插值格式采用标准格式, 动量方程、湍流动能方程、湍流耗散率方程、能量方程采用一阶迎风格式. 采用 SIMPLE 算法进行压力速度耦合求解. 取 O_2/N_2 , O_2/CO_2 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 三种气氛下各 3 种工况(O_2 体积含量分别为 21%, 30% 和 40%)进行甲烷燃烧的数值模拟, 具体工况如表 2 所示.

表2 计算工况

Table 2 Calculation conditions

Atmosphere		Gas/vol%	Velocity
O_2/N_2	Fuel	CH_4	70 m/s
	Case 1	21 $\text{O}_2/79 \text{ N}_2$	0.6 m/s
	Case 2	30 $\text{O}_2/70 \text{ N}_2$	
O_2/CO_2	Case 3	40 $\text{O}_2/60 \text{ N}_2$	
	Case 1	21 $\text{O}_2/79 \text{ CO}_2$	
	Case 2	30 $\text{O}_2/70 \text{ CO}_2$	
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Case 3	40 $\text{O}_2/60 \text{ CO}_2$	
	Case 1	21 $\text{O}_2/79 \text{ H}_2\text{O}$	
	Case 2	30 $\text{O}_2/70 \text{ H}_2\text{O}$	
	Case 3	40 $\text{O}_2/60 \text{ H}_2\text{O}$	

3 模型验证

为验证模型的合理性, 选择基础工况 $\text{CH}_4/21\text{vol}\% \text{ O}_2/79\text{vol}\% \text{ N}_2$ 的模拟结果与文献^[17]的研究结果进行比较. 本模拟所设化学反应机理与文献^[17]略有不同, 因此两者模拟结果肯定会存在差异, 但对整体趋势的影响有限, 因此可作为模型验证的判据.

图 3 为轴向距离 $Z=20d$ (d 为喷口直径)截面处燃烧温度的径向分布及 CO_2 和 H_2O 摩尔分数分布. 为更清楚地反映两者模拟结果的差异性, 进行了误差分析, 结果见表 3, 计算的燃烧温度、 CO_2 和 H_2O 摩尔分数的最大误差分别为 9.15%, 13.48% 和 13.07%. 显然, 本模拟结果与文献^[17]结果的变化趋势一致. 考虑到机理不同, 计算误差在允许范围内. 因此可认为本模型是合理的, 能较好地模拟甲烷湍流扩散燃烧过程.

4 模拟结果与分析

4.1 三种燃烧下的燃烧气氛温度

温度是反映燃烧过程的重要参数之一. 图 4 为 O_2/N_2 , O_2/CO_2 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 三种气氛下甲烷燃烧温度分布云图. 从图可以看出, 3 种气氛下燃烧温度分布的宏观特征一致: (1) 随 O_2 体积浓度升高, 燃烧温度提高, 最高温度位于中心轴线上; (2) 高温燃烧区域逐渐向中心轴线靠拢, 且不断收缩于燃料喷口, 与文献^[18]甲烷/空气燃烧实验结果吻合. 从图还可知, 30% $\text{O}_2/70\% \text{ N}_2$ 气氛下峰值温度为 2567.1 K, 30% $\text{O}_2/70\% \text{ CO}_2$ 气氛下峰值温度为 2440.6 K, 而 30% $\text{O}_2/70\% \text{ H}_2\text{O}$ 气氛下峰值温度

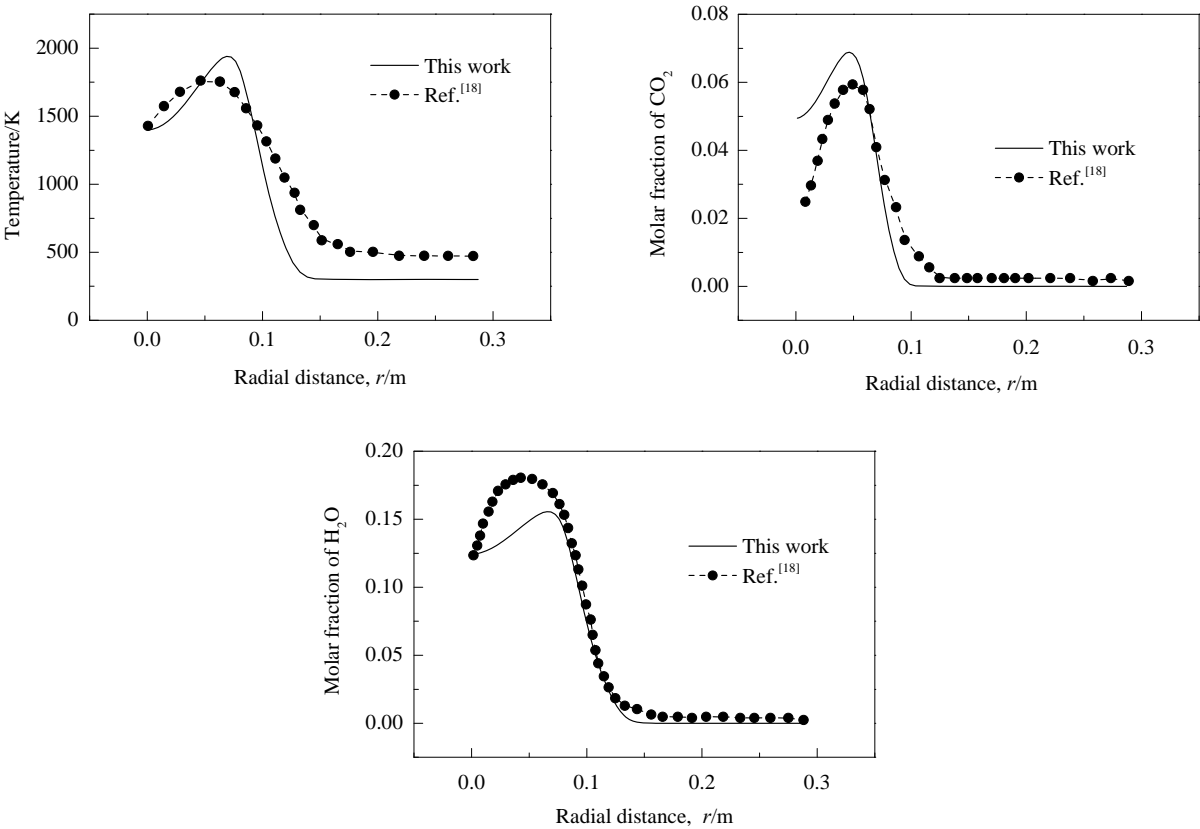


图 3 轴向距离 $Z=20d$ (d 为喷嘴直径) 截面处燃烧温度径向分布、 CO_2 和 H_2O 摩尔分数分布
Fig.3 Distributions of combustion temperature along radial direction, mole fractions of CO_2 and H_2O at axial distance $Z=20d$ (d is the diameter of the nozzle) cross section

表 3 误差分析

Source	Gas-phase chemical reaction mechanism	Maximum error/%			Cause of error
		Burning temperature	CO_2 mole fraction	H_2O mole fraction	
This work	Four-step simplified chemical reaction mechanism	9.15	13.48	13.07	Due to the different reaction mechanisms, other grids, boundary conditions, and initial conditions also constitute error factors
Ref.[18]	58-half-step detailed chemical reaction mechanism				

仅为 1941.9 K, 由此可见, 与传统燃烧相比, 添加 CO_2 和 H_2O 能降低燃烧温度, 且后者效果更显著。

图 5 是 $Z=1.5\text{ m}$ 截面上沿燃烧器径向的温度分布。从图可见在火焰内部区域(径向距离 $r=0\sim0.2\text{ m}$), $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下燃烧温度明显低于其它两种气氛, 原因是: (1) 水蒸气的比热容大(表 1), 燃烧过程中吸收了更多热量; (2) 水蒸气的扩散系数和辐射系数大(表 1), 增强了燃烧器内的对流和辐射传热; (3) 高浓度水蒸气参与的主要化学反应为吸热反应, 产生的化学效应远强于 CO_2 ^[19] (N_2 无化学效应)。而在火焰外围区域($r=0.2\sim0.3\text{ m}$), $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下燃烧温度反而稍高于其它两种气氛, 可能是由于该区域靠近燃烧器壁面, 水蒸气稳定性较差, 遇到壁面凝结放出部分热量, 从而使燃烧温度稍偏高。

4.2 三种气氛下的燃烧速率

甲烷作为供给燃料, 其体积分数沿轴向的变化率可表征燃烧过程的燃烧速率。图 6 为 9 种燃烧工况下轴线上甲烷体积分数的变化曲线。不难看出随燃烧反应进行, 甲烷燃烧速率先增大后减小, 主要原因在于燃料喷口处甲烷浓度大, 与氧化剂混合充分, 燃烧反应迅速, 甲烷消耗大, 直到反应完全, 剩余的甲烷浓度小, 反应速率趋于平缓。

图 7 为 3 种气氛下的燃烧速率。取 3 种工况(30% $\text{O}_2/70\%\text{ N}_2$, 30% $\text{O}_2/70\%\text{ CO}_2$ 和 30% $\text{O}_2/70\%\text{ H}_2\text{O}$)分别计算位于轴线处 $Z=0.3\sim0.7\text{ m}$ 间的斜率, 结果如表 4 所示, 可看出, 燃烧速率(甲烷体积分数变化率) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下(0.74)大于 O_2/N_2 气氛(0.70), 而 O_2/CO_2 气氛下最小(0.67)。从化学效应方面分析, 主要原因是高浓度 CO_2 主要参与反应 $\text{CO}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{CO}+\text{OH}$, 导致反应体系中 H 自

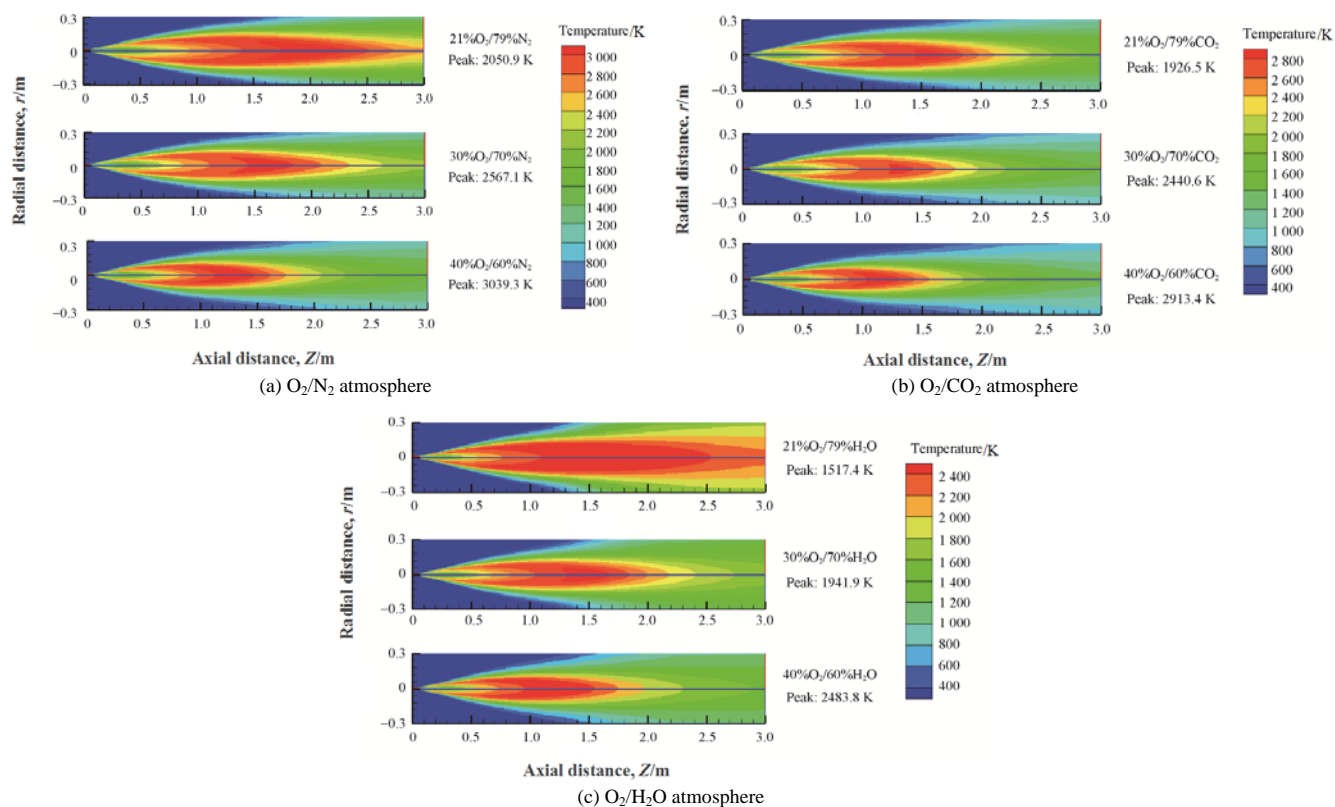
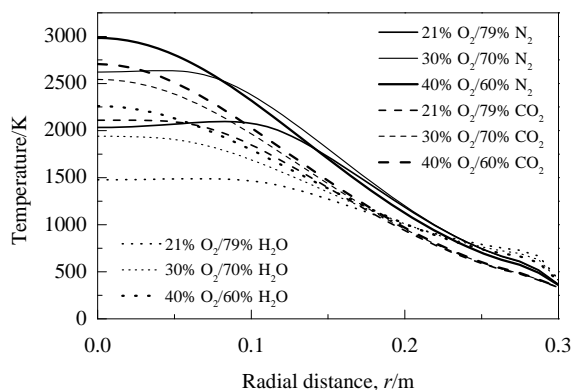


图4 三种气氛下燃烧温度分布云图

Fig.4 Distribution of temperature at three atmospheres

图5 $Z=1.5$ m 截面处的温度分布Fig.5 Temperature distribution at $Z=1.5$ m cross section

由基减少, 而 CH_4 与 O_2 的主反应为 $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, H 自由基减少使该反应速率降低^[20-23], 即高浓度 CO_2 会与 O_2 争夺体系中的 H 自由基, 从而降低了燃烧速率. H_2O 分子主要参与 3 个反应[式(3)~(5)], 导致体系中 OH 自由基增加, 而 OH 自由基的活性比 H 自由基活性大, 从而加快了燃料基团反应速率^[24].

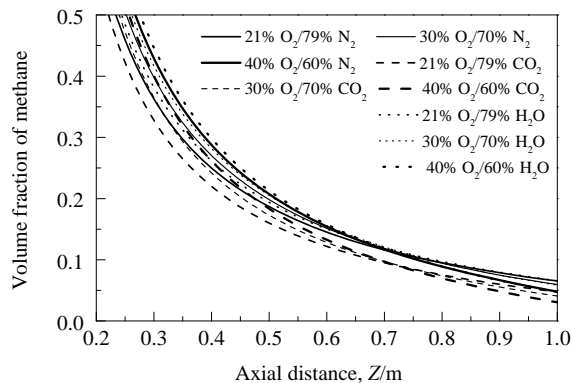
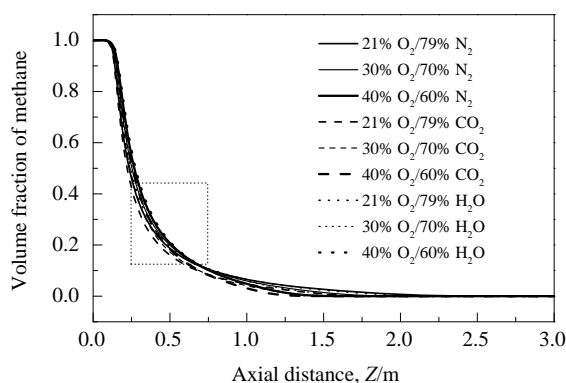
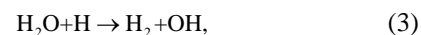


图6 轴线上甲烷体积分数

Fig.6 Methane volume fraction on the axis

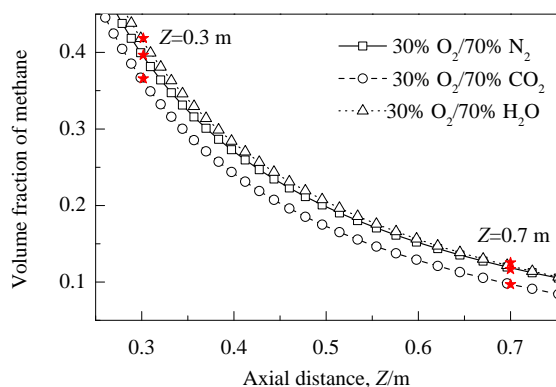


图7 三种气氛下的燃烧速率(甲烷体积变化)

Fig.7 Volume fractions of methane at three combustion atmospheres

表4 甲烷体积分数变化率

Table 4 Change rates of methane volume fraction

Atmosphere	Z=0.3 m	Z=0.7 m	Slope
30% O ₂ /70% N ₂	0.40	0.12	0.70
30% O ₂ /70% CO ₂	0.36	0.10	0.67
30% O ₂ /70% H ₂ O	0.42	0.12	0.74

4.3 三种气氛下燃烧出口处的 NO_x

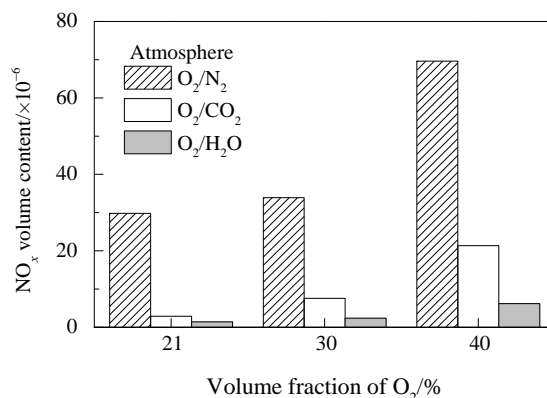
NO_x 作为一种大气污染物, 必须严格控制排放. 本模拟中 CH₄, O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 气氛不含 N₂, 因此理想状态下(不考虑漏气)模拟 O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 气氛的燃烧不产生 NO_x, 但考虑燃烧器出口处回流, 即外界空气因压差回流入计算域内, 从而产生了热力型 NO_x 和快速型 NO_x. 但通常情况下, 气体燃料燃烧时以生成热力型 NO_x 为主, 快速型 NO_x 所占比例很小^[25]. 很明显 O₂/N₂ 气氛含大量 N₂, 燃烧产生的 NO_x 含量定会远高于 O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 气氛.

图8为9种燃烧工况下出口处 NO_x 平均体积分数. 可以看出, 相同燃烧气氛下, 随 O₂ 浓度增大, NO_x 含量成比例增大. 相同 O₂ 浓度下, O₂/H₂O 气氛出口处 NO_x 含量稍低于 O₂/CO₂ 气氛, 这是因为影响热力型 NO_x 生成的因素主要是温度和 O₂ 浓度, 生成速率与温度呈指数关系, 同时正比于 O₂ 浓度的平方根, 而 O₂/H₂O 气氛下的燃烧温度低于 O₂/CO₂ 气氛(图4, 5), 因此 O₂/H₂O 气氛出口处 NO_x 含量相对偏低.

4.4 三种燃烧气氛下的碳黑

碳黑是碳氢燃料在燃烧过程中形成的一种黑色固体颗粒污染物, 主要成分是碳, 具有很强的辐射性^[12,26]. 碳黑排放不仅影响燃烧设备及燃烧效率, 还对环境及人体健康产生不利影响.

图9为9种燃烧工况下轴线上碳黑体积分数的变化. 可以看出, 不同气氛下碳黑含量的分布趋势基本一致, 燃料喷嘴附近燃烧反应处于初始阶段, O₂ 浓度较低, 碳

图8 出口处 NO_x 平均体积分数Fig.8 The average volume fraction of NO_x at the outlet of burner

黑颗粒开始形成; 随沿轴线距离增大, 碳黑颗粒不断生长, 颗粒表面迅速积聚, 碳黑含量不断增大, 达到最大值后, 随氧化作用不断增强, 碳黑含量又不断减小, 总趋势是随轴线距离不断增大, 碳黑含量先增大后减小. 相同燃烧气氛下, 随 O₂ 浓度增大, 碳黑含量峰值增大且位置前移. O₂/H₂O 气氛下碳黑含量最低, 主要原因在于, 一方面水蒸气加入使碳黑颗粒与其发生水煤气反应[式(6), (7)], 从而抑制了碳黑颗粒形成; 另一方面 O₂/H₂O 气氛下燃烧温度低(图4, 5), 燃料的热解速率低, 碳黑浓度低^[27].

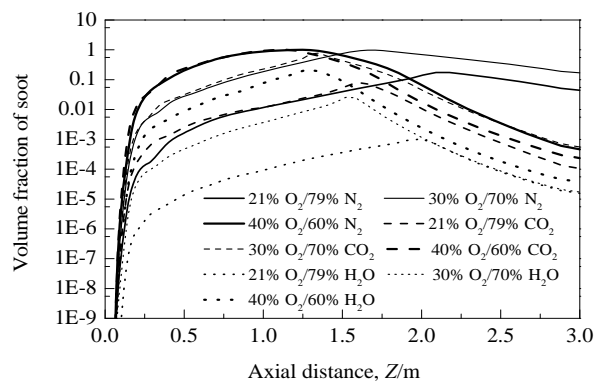
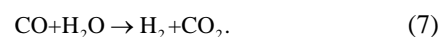
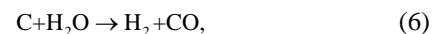


图9 中心轴线上碳黑体积分数分布

Fig.9 Soot volume fraction distribution at the central axis

4.5 三种燃烧气氛下的出口 O₂ 浓度和燃烧效率

O₂ 为非凝结性气体^[28], 如果燃烧器出口含过量 O₂(过氧燃烧), 不仅会增大 CO₂ 捕集阶段的分离成本, 还会造成 CO₂ 运输阶段管道腐蚀, 因此, 出口 O₂ 浓度也应作为污染物排放的协同考虑因素.

图10分别为 Z=0.5, 1.0 和 1.5 m 截面处 O₂ 体积分数的变化. 可以看出三者整体趋势基本一致, 沿径向方

向, O_2 浓度变化速率先增大后逐渐减小直到趋于稳定, 拐点为燃料甲烷与氧化剂充分混合的交界面. 图 10 较好地反映了燃烧器内的燃烧过程: 开始时 $Z=0.5$ m 截面处[图 10(a)]燃料甲烷充足, O_2 消耗量大(曲线陡), 相同 O_2 浓度下, O_2/CO_2 气氛时 O_2 消耗量小于 O_2/N_2 和 O_2/H_2O 气氛, 表明 CO_2 的化学性质开始时就对燃烧有影响, 并有削弱燃烧速率的趋势; 随反应进行, $Z=1.0$ m 截面处[图 10(b)], 相同 O_2 浓度下, O_2/N_2 气氛时 O_2 消耗量逐渐小于 O_2/H_2O 气氛, 表明此时 H_2O 的化学性质开始起作用; 直到 $Z=1.5$ m 截面处[图 10(c)], 3 种气氛下 O_2 消耗量的差距逐渐加大, 很明显 O_2 消耗量 O_2/H_2O 气氛

$>O_2/N_2$ 气氛 $>O_2/CO_2$ 气氛, 因此燃烧速率 O_2/H_2O 气氛下最大, O_2/CO_2 气氛下最小, O_2/N_2 气氛下居中, 且 O_2/CO_2 气氛下与 O_2/N_2 气氛下相差不大, 与图 7 和表 3 一致. 本模拟燃烧器内是富氧贫燃条件, 能保证燃料充分燃烧, 一般工业设备中也是如此. 值得注意的是, 按 3 种气氛的燃烧趋势推测, O_2/H_2O 气氛下燃烧器出口 O_2 体积分数必然为三者中最小. 为进一步验证以上结果, 计算了 30% $O_2/70\%$ N_2 、30% $O_2/70\%$ CO_2 和 30% $O_2/70\%$ H_2O 下出口平均 O_2 体积分数, 分别为 17.1%, 26.5% 和 9.65%.

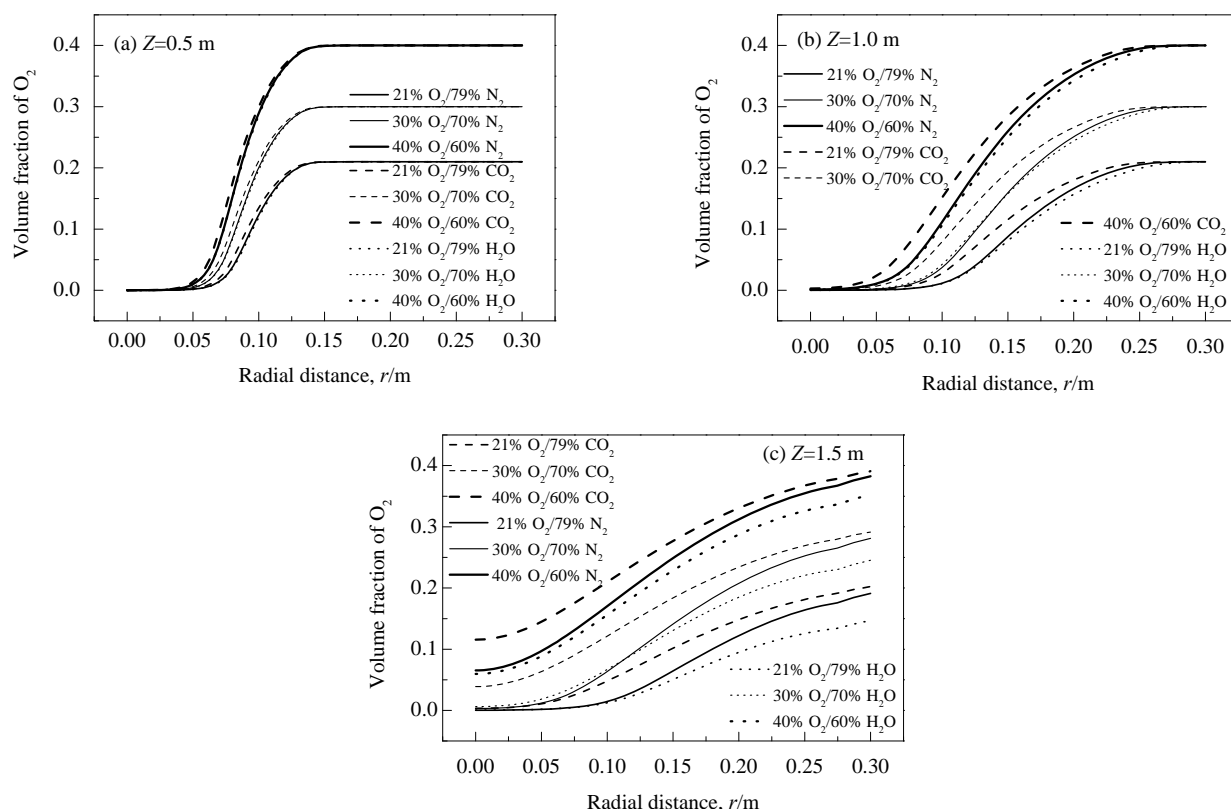


图 10 不同截面处 O_2 体积分数

Fig.10 O_2 volume fraction distributions at different cross sections

燃烧效率主要取决于燃烧装置和燃料自身的特性, 反映的是燃烧器内燃料的燃烧能力, 通常用出口烟气中未燃尽燃料和过剩空气的量衡量. 本工作应考虑的则是过剩空气率, 过剩空气率越小表明燃烧器的燃烧效率越高. 经计算, 30% $O_2/70\%$ N_2 、30% $O_2/70\%$ CO_2 和 30% $O_2/70\%$ H_2O 气氛下过剩空气率分别为 57.12%, 88.36% 和 32.16%. 可以看出, 添加水蒸气导致燃烧温度降低, 但燃烧效率反而为 3 种气氛中最高的. 这是由于 O_2/H_2O 气氛下燃烧温度低, 燃料热解速率低^[27](图 9), 但燃料基团反应速率高^[24](图 7, 表 3), 因此最终的燃烧效率高.

5 O_2/H_2O 气氛下燃烧与传统燃烧温度的比较

综上所述, 相较于 O_2/N_2 和 O_2/CO_2 气氛, O_2/H_2O 气氛下甲烷燃烧温度最低、燃烧速率最高、污染物(NO_x 和碳黑)生成量最少, 因此, O_2/H_2O 燃烧技术的工业应用前景广阔. 若将 O_2/H_2O 燃烧技术用于工业锅炉中, 找出与传统燃烧温度分布特征匹配的 O_2/H_2O 浓度比, 将会大大减少锅炉的改造成本, 从而具有更高的工业应用价值.

图 11 为 O₂/H₂O 气氛下燃烧温度分布与传统燃烧 (21% O₂/79% N₂) 的温度分布. O₂/H₂O 气氛下燃烧温度与传统燃烧温度的偏差 σ 由下式计算:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (T_{b,i} - T_{a,i})^2}{N}}, \quad (8)$$

式中, N 为节点数, $T_{b,i}$ 为节点 i 对应的 O₂/H₂O 气氛下的燃烧温度, $T_{a,i}$ 为节点 i 对应的传统燃烧温度. 由图 11 可以看出, 30% O₂/70% H₂O 和 32% O₂/68% H₂O 气氛下燃烧温度与传统燃烧温度最接近, 温度偏差分别为

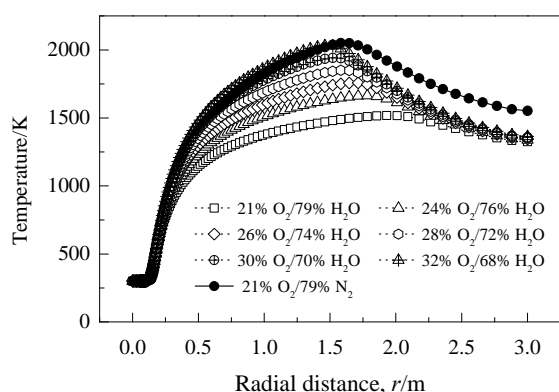


图 11 中心轴线上燃烧温度

Fig.11 Combustion temperature on the central axis

63.12% 和 60.18%. 因此, 32% O₂/68% H₂O 气氛与传统燃烧过程的温度特征相似.

6 O₂/H₂O 气氛下 CH₄ 燃烧置换天然气水合物技术方案

基于以上研究, 将 O₂/H₂O 燃烧技术与南海区域开发天然气水合物技术耦合, 构造一个高效、多产、低耗、“零排放”的联产系统, 集 CO₂ 捕集与封存于一体, 充分体现 O₂/H₂O 燃烧技术优越性的同时, 开发新能源可燃冰.

图 12 为具体的工艺流程技术思路. 将空气分离得到氮气和氧气, 氧气与含高浓度 CO₂ 的烟气换热, 换热后的氧气与水蒸气以 32:68 的体积比(与传统燃烧温度匹配)混合进入锅炉, 烟气进入烟气冷凝器. 冷凝后的液态水由循环水加热器加热生成循环蒸汽, 冷凝后的 CO₂ 由压缩、冷却装置控制压力和温度使其成为超临界状态, 再同氮气一起经气体流量计注入南海. 通过 CO₂ 与南海区域天然气水合物的置换反应, CO₂ 封存于海底, 高浓度甲烷气体不断被开采.

将所得甲烷气体作为锅炉供给燃料, 与 32vol% O₂/68vol% H₂O 浓度配比的氧化剂混合燃烧, 源源不断地产生大量供于发电的蒸汽.

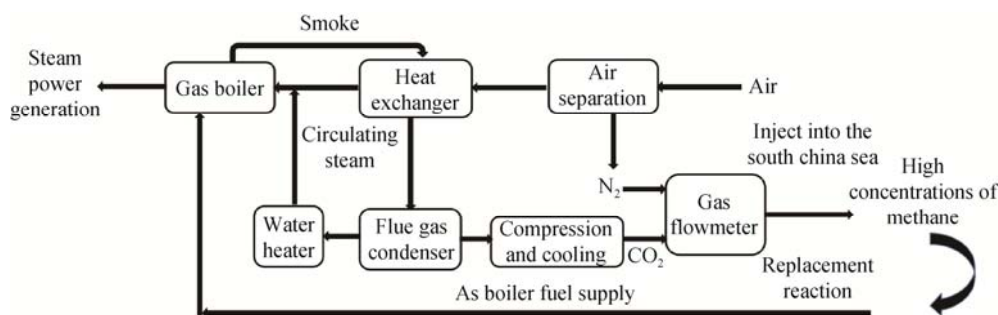


图 12 O₂/H₂O 燃烧技术与开发天然气水合物联产系统示意图

Fig.12 O₂/H₂O combustion technology and development of natural gas hydrate co-production system flow chart

7 结论

采用数值模拟方法研究了 O₂/N₂, O₂/CO₂ 和 O₂/H₂O 三种气氛对甲烷燃烧及污染物释放的影响, 并将 O₂/H₂O 气氛下甲烷燃烧温度特征与传统燃烧进行比较, 提出了一套 O₂/H₂O 燃烧技术与开发天然气水合物联产系统, 得到如下结论:

(1) 在火焰内部区域(径向距离 $r=0\sim0.2$ m), O₂/H₂O 气氛下燃烧温度最低, 主要是由于水蒸气的比热容、扩散系数、辐射系数大及较强的化学效应; 而在火焰外围

区域($r=0.2\sim0.3$ m), O₂/H₂O 气氛下燃烧温度偏高, 可能是由于此区域靠近燃烧器壁面, 水蒸气稳定性较差, 遇到壁面时发生凝结放出部分热量.

(2) 相同 O₂ 浓度下, O₂/H₂O 气氛中燃烧速率最大, 原因是添加 H₂O 导致体系中 OH 自由基增加, 促进了燃料基团的反应速率.

(3) O₂/H₂O 气氛下出口处 NO_x 含量最少, 原因是温度以指数形式影响热力型 NO_x(主要)生成, 该气氛燃烧温度低, NO_x 生成量少. 该气氛下碳黑含量最低, 主要原因是一方面水蒸气与碳黑颗粒发生水煤气反应, 抑制

碳黑颗粒的形成,另一方面该气氛燃烧温度低,燃料的热解速率低,碳黑含量低。

(4) 相同 O_2 浓度下, O_2/H_2O 气氛中甲烷燃烧时出口平均 O_2 体含量最低,燃烧效率最高。

(5) 32% O_2 /68% H_2O 气氛下甲烷燃烧温度特征与传统燃烧温度特征相似。

参考文献

- [1] Lai X J, Ye Z H, Xu Z Z, et al. Carbon capture and sequestration (CCS) technological innovation system in China: structure, function evaluation and policy implication [J]. *Energy Policy*, 2012, 50(19): 635–646.
- [2] 刘斯亮. O_2/N_2 , O_2/CO_2 和 O_2/H_2O 气氛中 HCN 转化生成 NO 的特性与机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2016: 1–2.
Liu S L. Numerical study of HCN oxidation mechanism and NO characteristic in O_2/N_2 , O_2/CO_2 and O_2/H_2O atmospheres [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016: 1–2.
- [3] IEA-GHG. International oxy-combustion network for CO_2 capture—report on 2nd workshop [C/OL]. <http://www.docin.com/p-1286149679.html>, 2007–01–25.
- [4] Seepana S, Jayanti S. Steam-moderated oxy-fuel combustion [J]. *Energy Convers. Manage.*, 2010, 51(10): 1981–1988.
- [5] 盛磊. O_2/H_2O 和 O_2/CO_2 富氧燃烧方式下燃煤电站的模拟比较分析 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 7–9.
Sheng L. Simulation and comparative analysis of O_2/H_2O and O_2/CO_2 oxy-combustion coal-fired power plants [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015: 7–9.
- [6] Yewen T, Mark A, Douglas K V. CO_2 capture using oxygen enhanced combustion strategies for natural gas power plants [J]. *Fuel*, 2002, 81(2): 1007–1016.
- [7] Klas A, Filip J. Flame and radiation characteristics of gas-fired O_2/CO_2 combustion [J]. *Fuel*, 2007, 86(7): 656–668.
- [8] He Y Z, Zheng X C, Luo J H, et al. Experimental and numerical study of the effects of steam addition on NO formation during methane and ammonia oxy-fuel combustion [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(9): 10093–10100.
- [9] 朱清华, 牛奕, 陈先锋, 等. 水蒸气对层流甲烷/空气扩散火焰中烟黑生成的影响 [J]. *安全与环境学报*, 2017, 17(1): 174–177.
Zhu Q H, Niu Y, Chen X F, et al. Impact of water vapor on the soot formation in the laminar methane/air diffusion flame [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, 17(1): 174–177.
- [10] 何志霞, 王谦, 袁建平. 热流体数值计算方法与应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2014: 9.
He Z X, Wang Q, Yuan J P. Method and application of numerical calculation of thermal fluid [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2014: 9.
- [11] 周力行. 湍流两相流动与燃烧的数值模拟 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991: 92.
Zhou L X. Numerical simulation of turbulent two-phase flow and combustion [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1991: 92.
- [12] 李珊. O_2/CO_2 气氛下天然气燃烧数值模拟及热物性检测研究 [D]. 荆州: 长江大学, 2016: 24–25.
Li S. Numerical simulation and experimental research for natural gas combustion characteristic under O_2/CO_2 atmosphere [D]. Jingzhou: Yangtze University, 2016: 24–25.
- [13] 王皆腾, 祁海鹰, 李宇红, 等. 碳氢燃料在高温空气燃烧过程中的裂解和烟炱生成 [J]. *能源技术*, 2001, 22(5): 221–225.
Wang J T, Qi H Y, Li Y H, et al. Pyrolysis of hydrocarbons and soot formation in high temperature air combustion [J]. *Energy Technology*, 2001, 22(5): 221–225.
- [14] 张引弟. 乙烯火焰反应动力学简化模型及烟黑生成模型研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2011: 4–5.
Zhang Y D. Simulation study on simplification of chemical kinetics model and soot formation for ethylene flames [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011: 4–5.
- [15] Li S L, Jiang Y, Chen W T. Numerical analysis on characteristics of soot particles in $C_2H_4/CO_2/O_2/N_2$ combustion [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(3): 238–245.
- [16] 董刚, 黄鹰, 陈义良. 不同化学反应机理对甲烷射流湍流扩散火焰计算结果影响的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2000, 28(1): 49–54.
Dong G, Huang Y, Chen Y L. Study of effects of different chemical reaction mechanisms on computation results for methane jet turbulence diffusion flame [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2000, 28(1): 49–54.
- [17] 王姣, 吴珏, 武文斐. 甲烷/空气湍流扩散燃烧的小火焰模拟 [J]. *工业加热*, 2007, 36(5): 24–27.
Wang J, Wu X, Wu W F. A laminar flamelet model applied to methane/air non-premixed turbulent combustion [J]. *Industrial Heating*, 2007, 36(5): 24–27.
- [18] 楚化强, 曹文健, 冯艳, 等. 二氧化碳和富氧空气对甲烷与乙烯燃烧的影响 [J]. *过程工程学报*, 2016, 16(3): 470–476.
Chu H Q, Cao W J, Feng Y, et al. Effects of CO_2 and oxygen-enriched air on combustion of methane and ethylene [J]. *Journal of Process Engineering*, 2016, 16(3): 470–476.
- [19] Park J, Kim S G, Lee K M, et al. Chemical effect of diluents on flame structure and NO emission characteristic in methane-air counterflow diffusion flame [J]. *International Journal of Research*, 2002, 26(13): 1141–1160.
- [20] He Y Z, Luo J H, Li Y G, et al. Comparison of the reburning chemistry in O_2/N_2 , O_2/CO_2 and O_2/H_2O atmospheres [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(10): 11404–11412.
- [21] Le C T, Dagaut P O. Oxidation of H_2/CO_2 mixtures and effect of hydrogen initial concentration on the combustion of CH_4 and CH_4/CO_2 mixture experiments and modeling [J]. *Proc. Combust. Inst.*, 2009, 32(1): 427–435.
- [22] Giménez-López J, Millera A, Bilbao R, et al. HCN oxidation in an O_2/CO_2 atmosphere: an experimental and kinetic modeling study [J]. *Combust. Flame*, 2010, 157(2): 267–276.
- [23] Giménez-López J, Aranda V, Millera A, et al. An experimental parametric study of gas reburning under conditions of interest for oxy-fuel combustion [J]. *Fuel Process. Technol.*, 2011, 92(3): 582–589.
- [24] 洪迪昆. CH_4 在 O_2/CO_2 与 O_2/H_2O 气氛下燃烧的分子动力学模拟 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 46.
Hong D K. Molecular dynamics simulation of combustion of CH_4 in O_2/CO_2 and O_2/H_2O atmospheres [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015: 46.
- [25] 徐晓英. 燃气锅炉富氧燃烧及 NO_x 排放特性的数值模拟 [D]. 长春: 吉林大学, 2007: 29.
Xu X Y. Numerical simulation of oxygen-enriched combustion and NO_x emission characteristic of gas boiler [D]. Changchun: Jilin University, 2007: 29.

[26] 鄂勇, 宋国利, 张颖, 等. 碳黑大气颗粒物的环境效应 [J]. 地球与环境, 2006, 34(1): 61–64.
E Y, Song G L, Zhang Y, et al. Environmental effects of particulate matter of black carbon [J]. Earth and Environment, 2006, 34(1): 61–64.

[27] 郭喆, 娄春, 刘正东. 富氧扩散火焰中燃烧特性及火焰结构对碳黑生成的影响 [J]. 中国科学, 2013, 43(9): 991–1000.
Guo Z, Lou C, Liu Z D. Combustion characteristics in oxygen diffusion flame and effect of flame structure on carbon black formatio [J]. Chinese Science, 2013, 43(9): 991–1000.

[28] 田晓晶, 崔玉峰, 房爱兵, 等. CH₄/O₂/H₂O 燃气轮机富氧燃烧特性 [J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(5): 413–417.
Tian X J, Cui Y F, Fang A B, et al. Oxy-fuel combustion characteristic of CH₄/O₂/H₂O in gas turbine [J]. Burning Science and Technology, 2013, 19(5): 413–417.