

Numerical simulation of combustion of CH₄ mixed H₂ and rationality analysis of premixed ratio

Ke WANG¹, Yindi ZHANG^{1,2*}, Chengjing WANG¹, Yue XIN¹

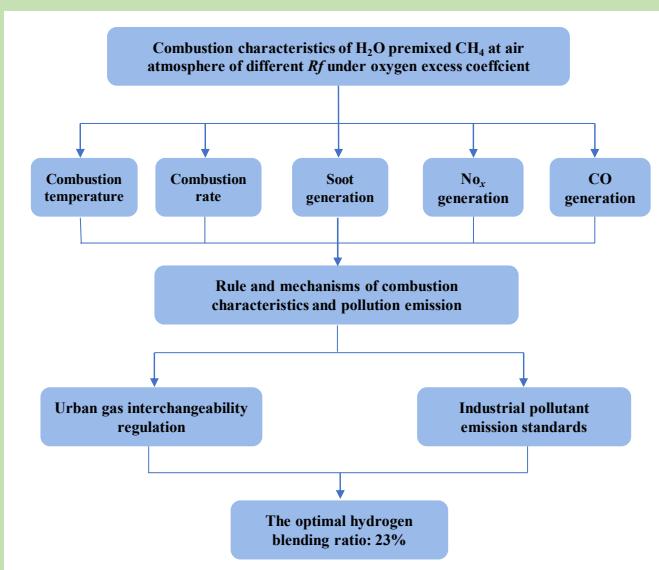
1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China

2. Measurement Science and Standards, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario K1A0R6, Canada

Abstract: The hydrogen-blended combustion technology is a new technology that mixes a specific proportion of hydrogen, in the fuel, to improve combustion efficiency and reduce pollutant emissions. This technology is considered to be an effective method in improving the overall energy produced. The principle of “power to gas” technology is to take advantage of the intermittent nature of both wind-generated and solar energy, by using the surplus energy for the production of hydrogen by the electrolysis of water. The hydrogen can then be combined with carbon dioxide to produce methane, or by direct addition to natural gas in the pipeline network, thus enabling large-scale utilization of hydrogen energy. The rationality of the application of

hydrogen-blended combustion technology in gas boilers is based on a simplified mechanism of GRI-MECH 3.0 of methane combustion. This reaction contains 24 elementary reactions involving 17 components. In this work, a numerical simulation experiment was designed, where atmospheric air was the oxidant, and the oxygen excess coefficient was maintained as a constant. A total of eleven groups of methane/hydrogen premixing ratios R_f (0~1) were considered and the effects of differing hydrogen blending ratios on fuel combustion temperature, combustion rate, and main pollutant emission concentrations were studied. The results showed that, by increasing the hydrogen blending ratio, both the combustion temperature and the reaction rate increased. Similarly, the concentration and the total emissions of soot and CO decreased, while the concentration of NO_x increased, however, the total emissions decreased first then increased. The mechanisms relating to the effect of hydrogen mixing on the combustion process and the resultant pollutant formation were also analyzed, concerning China's urban fuel gas interchangeability regulations and industrial pollutant emission standards, the optimal hydrogen blending ratio was determined to be 23%.

Key words: hydrogen-blended combustion technology; hydrogen-blended ratio; combustion characteristics; pollutant generation; gas interchangeability; numerical simulation



收稿: 2020-02-23, 修回: 2020-04-21, 网络发表: 2020-05-12, Received: 2020-02-23, Revised: 2020-04-21, Published online: 2020-05-12
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51974033); 国家留学基金资助项目(编号: 201708420106); 中国石油科技创新基金资助项目(编号: 2015D-5006-0603); 长江青年科技创新团队基金资助项目(编号: 2015cqt01)
作者简介: 王珂(1995-), 男, 湖北省仙桃市人, 硕士研究生, 油气储运工程专业, E-mail: 1013148437@qq.com; 张引弟, 通讯联系人, E-mail: zhangyindahust@foxmail.com.

引用格式: 王珂, 张引弟, 王城景, 等. CH₄ 掺混 H₂ 的燃烧数值模拟及掺混比合理性分析. 过程工程学报, 2021, 21(2): 240-250.
Wang K, Zhang Y D, Wang C J, et al. Numerical simulation of combustion of CH₄ mixed H₂ and rationality analysis of premixed ratio. Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 240-250, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220058.

CH₄掺混H₂的燃烧数值模拟及掺混比合理性分析

王珂¹, 张引弟^{1,2*}, 王城景¹, 辛玥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 安大略 渥太华 K1A0R6

摘要: 本工作针对天然气掺氢燃烧技术在燃气锅炉的最佳掺混比开展数值模拟研究, 以小火焰燃烧器为研究对象, 计算了在空气氛围、恒定过氧系数、不同甲烷掺混氢气比条件下, 掺氢比对燃料燃烧温度、燃烧速率、主要污染物排放浓度的影响。其中燃烧机理采用 GRI-MECH 3.0 简化机理, 该反应包含 24 个基元反应, 涉及 17 种组分。计算结果表明, 随掺氢比增加, 燃烧温度上升、燃烧反应速率加快, 炭烟和 CO 的浓度与排放总量均降低, NO_x 的浓度上升但排放总量先减小后增大。结合我国城镇燃气的燃料互换性规范及工业污染物排放标准, 得出最佳掺氢比为 23%。

关键词: 掺氢燃烧技术; 掺氢比; 燃烧特性; 污染物生成; 燃气互换性; 数值模拟

中图分类号: TQ038

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0240-11

1 前言

随着我国能源需求逐年递增, 传统化石能源的使用正造成越来越大的环境压力。提高燃烧效率、减少燃烧污染物排放已成为我国能源生产可持续发展的需要。近年来, 掺氢燃烧技术因具有燃烧高效、清洁“无碳”等优点, 已成为目前的研究热点。Meziane 等^[1]研究了天然气-氢混合燃料对富/急/贫(RQL)燃烧器的燃烧性能的影响, 得出天然气掺混 H₂ 燃烧时 CO 和 NO 排放量降低。Hu 等^[2]研究了热值气体与 H₂ 混合的层流燃烧速度, 得出掺混 H₂ 会提高层流燃烧速率。

欧洲“电转气(PtG)”技术的成熟为氢能大规模利用提供了可能, 其原理是根据风能、太阳能的季节性与不均匀性, 利用弃风、弃光电解水制 H₂, 用 H₂ 与 CO₂ 制甲烷或直接将 H₂ 按比例加入天然气管网加以利用, 在欧洲能源低碳化方面已有显著成效^[3]。但对掺混比的研究各有差异, Gondal^[4]研究掺氢对天然气基础设施与燃气质量的影响, 得出掺氢允许极限值为 10%; Judd 等^[5]从天然气系统运行考虑得出 H₂ 最佳掺混比为 12%; Suez^[6]在“GRHYD”项目中得出掺混比为 6%~20%时, 燃气管道系统能稳定运行。王一家等^[7]提出了基于 PtG 技术的能源储存和电力系统规划运营框架, 研究了燃气管网系统应用于大规模储存可再生电力的可行性。黄明等^[8]研究了天然气管道掺氢运输的可行性, 得出对 12T 标准的燃具掺氢比不应超过 23%, 掺氢后提高输送功率可保证输气功率不变。罗子萱等^[9]研究了天然气掺氢对家用燃气安全性和排放性能的影响, 得出掺氢比不得高于 20%, 增加 H₂ 含量会降低 CO 与 NO_x 排放浓度。

目前基于燃烧、输运、安全等不同的研究得出的最佳掺氢比各不相同, 掺氢对污染物排放的影响已有初步结论, 但基于微观机理分析的研究还不够多, 我国掺氢燃烧技术的工业化应用还未普及。本工作基于 2D-flame 数值模拟研究, 根据掺氢比设计了 11 种工况, 基于 GRI-MECH 3.0 的甲烷燃烧 24 步简化机理, 研究了对甲烷掺氢燃烧中炭烟、CO 和 NO_x 的形成机理, 分析了 H₂ 对燃烧速率、污染物形成的影响。根据华白数、燃烧势范围进行了燃气互换性分析, 并结合大气污染物排放标准确定了最佳掺氢比。

2 数值模拟研究

2.1 模型的建立与控制方程的设定

研究模型使用文献[10]的热伴流燃烧器简化模型, 火焰喷口见图 1(a), 燃料管内径 4.25 mm, 氧化剂管内径 82 mm。在燃烧火焰出口处建立 500 mm×500 mm 燃烧区域, 见图 1(b)。燃料由燃料入口处进入, 空气从周围环形区域进入, 二者在燃烧区域内混合燃烧, 形成同轴流动湍流火焰。建模、划分网格选用四边形结构化网格。为保障精度、简化计算, 设置网格从入口和轴线向外由密变疏。生成网格单元数 19250 个, 节点网格数 19565 个, 见图 1(c)。网格质量达标且通过网格无关性检测。

控制方程[式(1)]采用流体力学通用形式:

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

式中, ϕ 为流动物理量, Γ_ϕ 为扩散系数, S_ϕ 为源项, x, r, θ 为轴向、径向、周向坐标, u, v, w 为轴向、径向、周向速度, ρ 为密度。当 $\phi=1, \Gamma_\phi=0$ 时, 方程为连续方程。

当 $\phi=u, v, w, k, \varepsilon, f$ 和 h 时, 方程为 x, r 和 θ 方向的动量方程、湍流动能方程、湍流动能耗散率方程、组分质量分数方程和能量方程。

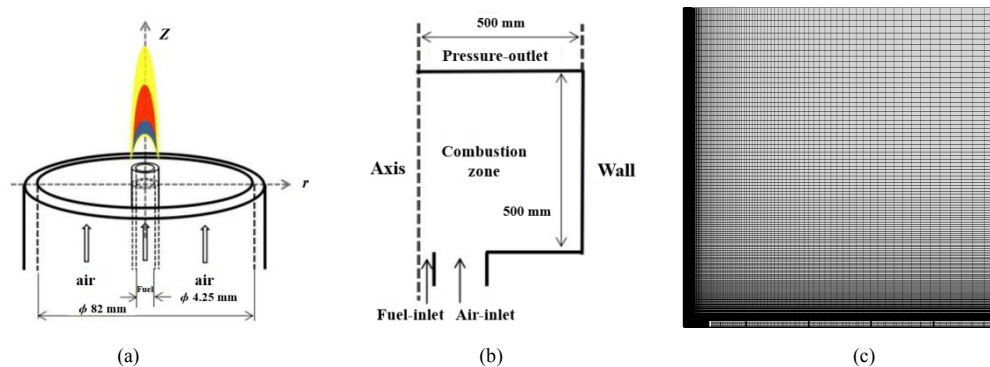


图 1 燃烧器结构、计算区域及网格
Fig.1 Burner structure, calculation area and grid

表 1 GRI-MECH 24 步简化机理
Table 1 GRI-MECH 24-step simplified mechanism

Reaction	Pre-exponential factor/(cm·mol·s·K)	Temperature exponent	Activation energy/(J/mol)
$O+H_2 \rightleftharpoons H+OH$	4.281×10^4	1.361	11171
$O+CH_3 \rightleftharpoons H+CH_2O$	7.385×10^{13}	0	0
$O+CH_4 \rightleftharpoons OH+CH_3$	8.755×10^8	1.742	16778
$O+C_2H_4 \rightleftharpoons CH_3+HCO$	1.481×10^7	2.756	543.08
$H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$	4.644×10^{16}	-0.3955	33978
$H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$	3.974×10^{22}	-1.355	0
Third-body efficiency: H_2 : 0.73, H_2O : 3.65, CH_4 : 2.00, AR: 0.38			
$H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$	1.340×10^{16}	-0.41	542.66
Low pressure Arrhenius rate: pre-exponential factor: 1.762×10^{33} cm·mol·s·K, activation energy: 5606.56 J/mol, temperature exponent: -3.121			
Trope parameters: $\alpha=0.7830, T_1=74.00, T_2=2941.00, T_3=6964.00$			
Third-body efficiency: H_2 : 2.00, H_2O : 6.00, CH_4 : 3.00, CO: 1.50, CO_2 : 2.00, AR: 0.70			
$H+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+H_2$	6.550×10^8	0.9403	25974
$H+HCO \rightleftharpoons H_2+CO$	5.879×10^{13}	0	0
$H+CH_2O(+M) \rightleftharpoons CH_3O(+M)$	5.849×10^{11}	0.4828	7292.71
Low pressure Arrhenius rate: pre-exponential factor: 2.467×10^{30} cm·mol·s·K, activation energy: 7689.56 J/mol, temperature exponent: -4.09			
Trope parameters: $\alpha=0.7580, T_1=94.00, T_2=1560.00, T_3=4200.00$			
Third-body efficiency: H_2 : 2.00, H_2O : 6.00, CH_4 : 2.00, CO: 1.50, CO_2 : 2.00			
$H+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2$	6.066×10^7	2.388	7518.65
$H+CH_3O \rightleftharpoons H_2+CH_2O$	1.846×10^{13}	0	0
$H+CH_3O \rightleftharpoons OH+CH_3$	2.459×10^{12}	0.8344	-242.5
$H+C_2H_4(+M) \rightleftharpoons C_2H_5(+M)$	2.495×10^{11}	0.5292	5430.83
Low pressure Arrhenius rate: pre-exponential factor: 0.600×10^5 cm·mol·s·K, activation energy: 14677 J/mol, temperature exponent: -7.620			
Trope parameters: $\alpha=0.9753, T_1=210.00, T_2=984.00, T_3=4374.00$			
Third-body efficiency: H_2 : 2.00, H_2O : 6.00, CH_4 : 2.00, CO: 1.50, CO_2 : 2.00, AR: 0.70			
$OH+H_2 \rightleftharpoons H+H_2O$	1.169×10^8	1.620	9418.18
$OH+CH_4 \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	6.744×10^7	1.392	5840.86
$OH+CO \rightleftharpoons H+CO_2$	6.847×10^7	1.271	142.8
$OH+HCO \rightleftharpoons H_2O+CO$	5.351×10^{13}	0	0
$OH+CH_2O \rightleftharpoons HCO+H_2O$	2.093×10^9	0.5917	-879.48
$CH_3+O_2 \rightleftharpoons O+CH_3O$	2.649×10^{13}	0	90960
$CH_3+O_2 \rightleftharpoons OH+CH_2O$	1.514×10^{12}	0	60250
$2CH_3 \rightleftharpoons H+C_2H_5$	9.313×10^{12}	0.0914	25313
$HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M$	1.832×10^{17}	-0.897	57948
Third-body efficiency: H_2 : 2.00, H_2O : 0.00, CH_4 : 2.00, CO: 1.50, CO_2 : 2.00			
$O+CH_3 \rightleftharpoons H+H_2+CO$	4.610×10^{13}	0	0

湍流模型设为标准 $k-\varepsilon$ 、辐射换热模型设为 P-1, 计算式见式(2)。选择涡耗散概念模型(EDC)。用概率密度函数(PDF)模拟 NO_x 生成^[11], 计算方程见式(3)。预测炭烟(Soot)的生成采用双步 Tesner 模型^[12], 计算方程见式(4)。导入甲烷燃烧 24 步 GRI-MECH 化学反应动力学简化机理^[13]计算, 反应步骤见表 1。

P-1 模型求解辐射传热方程为

$$-\Delta q_r = \alpha G - 4\alpha\sigma T^4 \tag{2}$$

式中, G 为入射辐射, α 为吸收系数, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, $-\Delta q_r$ 为辐射热变化。

NO 浓度的输运方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{\text{NO}}) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} Y_{\text{NO}}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{\text{NO}}) + S_{\text{NO}} Y_{\text{NO}} \tag{3}$$

式中, ρ 为密度, Y_{NO} 为 NO 体积分数, D 为扩散系数, S_{NO} 为 NO 生成率, t 为时间, \bar{v} 为平均速率。

炭烟双步 Tesner 模型方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho b_{\text{nuc}}^*) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} b_{\text{nuc}}^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{\text{nuc}}} \nabla b_{\text{nuc}}^* \right) + R_{\text{nuc}}^* \tag{4}$$

式中, ∇ 为哈密顿算子, b_{nuc}^* 为标准化之后的基本粒子

浓度, σ_{nuc} 为粒子输运方程中的紊流普朗特数, R_{nuc}^* 为标准化之后的粒子净生成速率。

2.2 模型合理性验证

为验证模型合理性, 与同样使用本燃烧器的文献 [14], 采用两组相同工况(工况 1: 燃料 300 K, 88.9% CH₄, 11.1% H₂, 氧化剂 1300 K, 76% N₂, 12% O₂, 6.5% H₂O, 5.5% CO₂; 工况 2: 燃料 300 K, 88.9% CH₄, 11.1% H₂, 氧化剂 1300 K, 73% N₂, 15% O₂, 6.5% H₂O, 5.5% CO₂)进行对比。其中文献[14]采用了 41 步 GRI-MECH 机理, 其湍流模型常数设置 C1-Epsilon 为 1.6, 本工作为简化计算, 采用 24 步简化机理, 并设置湍流模型常数 C1-Epsilon 为默认值 1.44, 其他所有参数二者皆保持默认值。对比二者在火焰高度 $Z=30\text{ mm}$ 截面时的径向温度分布, 如图 2 所示。二者变化基本一致, 耦合良好。由于燃烧机理存在差异, 故存在误差, 最大相对误差分别为 13.29%和 8.36%, 在工程允许范围之内, 故该模型的合理性可以保证。

2.3 边界条件与计算工况

设置边界条件如表 2 所示。

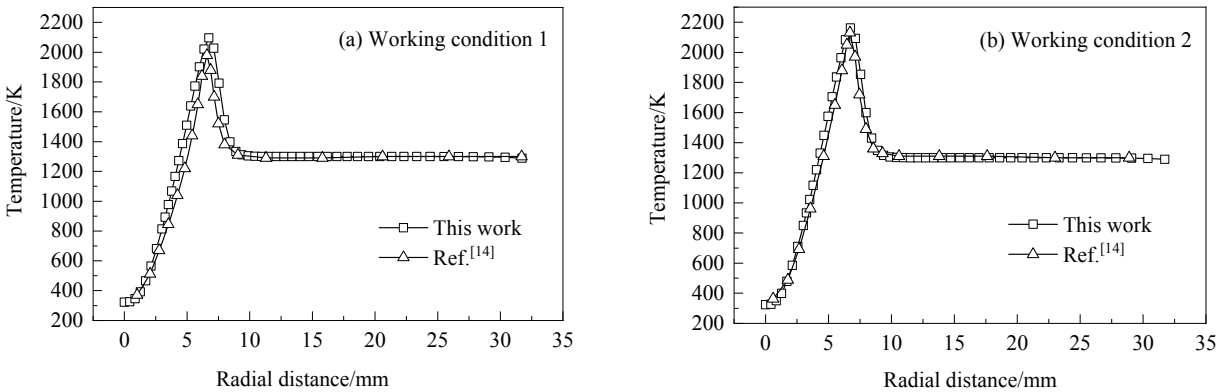


图 2 火焰截面径向温度分布对比
Fig.2 Comparison of radial temperature distribution on flame cross section

表 2 边界条件				
Table 2 Boundary conditions				
Name	Type	Temperature/K	Turbulent intensity/%	Hydraulic diameter/m
Fuel-inlet	Velocity-inlet	300	10	0.00425
Air-inlet	Velocity-inlet	300	10	0.082
Out-let	Pressure-outlet	300	2	1
Wall	Wall	300	—	—

选择基于压力的分离求解器。采用线性化离散方程隐式格式。动量方程、湍流动能方程、湍流耗散率方程用一阶迎风格式, 其他控制方程选用二阶迎风格式。压力速度耦合求解用 SIMPLE 算法。掺氢比用 Rf 表征:

$$Rf = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{CH}_4}} \tag{5}$$

式中, V_{H_2} , V_{CH_4} 分别为 H₂ 和 CH₄ 的体积(m³)。设计工况如表 3 所示。

表 3 计算工况
Table 3 Calculation conditions

Rf	Fuel		Oxidant		Excess air ratio
	Atmosphere	Flow rate/(m/s)	Atmosphere	Flow rate/(m/s)	
0	100%CH ₄	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.2822	1.1
0.1	90%CH ₄ , 10%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.2610	1.1
0.2	80%CH ₄ , 20%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.2399	1.1
0.3	70%CH ₄ , 30%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.2187	1.1
0.4	60%CH ₄ , 40%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.1975	1.1
0.5	50%CH ₄ , 50%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.1764	1.1
0.6	40%CH ₄ , 60%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.1552	1.1
0.7	30%CH ₄ , 70%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.1340	1.1
0.8	20%CH ₄ , 80%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.1129	1.1
0.9	10%CH ₄ , 90%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.0917	1.1
1	100%H ₂	10	21%O ₂ , 79%N ₂	0.0705	1.1

3 模拟结果分析

3.1 燃烧温度分析

温度是表征燃烧反应的重要参数, 本工作对比分析了不同 Rf 值工况燃烧反应的温度云图(图 3)和轴向温度分布(图 4)。由图 3 可知火焰燃烧的峰值温度在轴线上,

随掺氢比增大, 高温区域温度升高且位置向燃料进口方向集中。由图 4 可知随掺氢比增大, 燃烧温度峰值增大、峰值位置提前, 出口温度降低。分析原因如下: (1) 由于 H₂ 有 1 个 H-H 键(活化能 436 kJ/mol), CH₄ 有 4 个 C-H 键(活化能 414 kJ/mol), 因此相比于 CH₄, H₂ 参与反应时消耗的活化能少, 故 H₂ 与 O₂ 的反应更易发生;

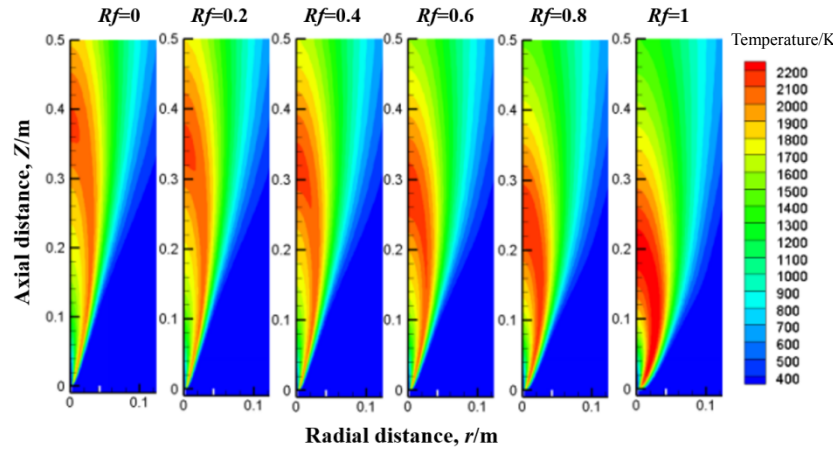


图 3 燃烧温度分布云图
Fig.3 Nephograms of combustion temperature distribution

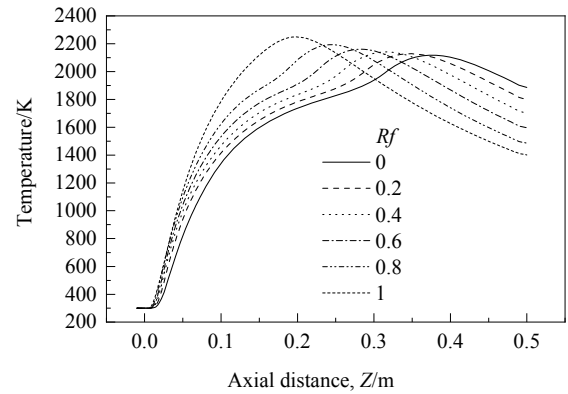


图 4 燃烧轴向温度分布
Fig.4 Axial temperature distribution of combustion reaction

(2) 因为 H₂ 与 O₂ 的中间反应步数少, 过程只有 H₂→HO₂/H→OH→H₂O^[15], 而 CH₄ 与 O₂ 的反应中间产物多, 主要过程包括 CH₄→CH₃→CH₂O→HCO→CO→CO₂^[15], 机理较复杂, 所以 H₂ 与 O₂ 的反应比 CH₄ 剧烈, 可判断 H₂ 的加入使燃烧反应温度升高, 高温区提前; (3) CH₄ 燃烧的热值(39.83 MJ/m³)高于 H₂ 的热值(12.70 MJ/m³), 故 H₂ 的掺混量增多时, 完全燃烧释放热量减少, 造成出口温度下降, 尾气余热减小, 可进一步推断出热损失减小。

3.2 燃烧速率分析

通过比较径向 O₂ 摩尔分数分布的变化规律, 可分析燃烧反应的速率变化情况。图 5(a)为 $Rf=0, 0.4, 0.8$ 三

组工况下,轴向坐标分别取 $Z=0.05, 0.2$ 和 0.45 m时的径向O₂摩尔分数分布图。图5(b)与5(c)分别为局部放大图。对比各工况轴向截面下的O₂摩尔分数径向分布可知,在燃烧发生的前部($Z=0.05$ m),径向距离各处O₂含量随 Rf 值增大而减小,而在燃烧的后部($Z=0.45$ m),径向距离各处O₂含量随 Rf 值增大而增大。相同 Rf 值的工况下,从燃烧火焰区域的前部到中部,径向距离各处O₂含量减少,但在燃烧的后部,径向距离各处O₂浓度增大。在燃烧中部($Z=0.2$ m)的O₂摩尔分数分布情况为燃烧前部和后部间的过渡。

对比不同截面的径向O₂摩尔分数分布变化规律,

可得燃烧反应的过程。开始燃烧时,燃料与O₂迅速反应,导致在火焰前部到中部时O₂浓度迅速降低,O₂浓度越小,说明参与反应的O₂越多,燃烧速率越快;而因为本研究工况设置过氧系数为1.1,所以当燃料反应完全后,O₂过剩。此时由于燃烧计算域出口与外部大气环境接触,外部大气O₂浓度高于燃烧区域,在O₂浓度差的作用下,燃烧区域剩余O₂不易排出,同时会出现外部空气回流现象。如图6所示的 $Rf=0$ 的工况下燃烧区域流线分布,在燃烧的后部,O₂浓度会上升。通过图中显示的趋势可以分析得出,H₂掺混比增大时,O₂浓度下降的主要区域位置提前,表明燃料燃烧速率增加。

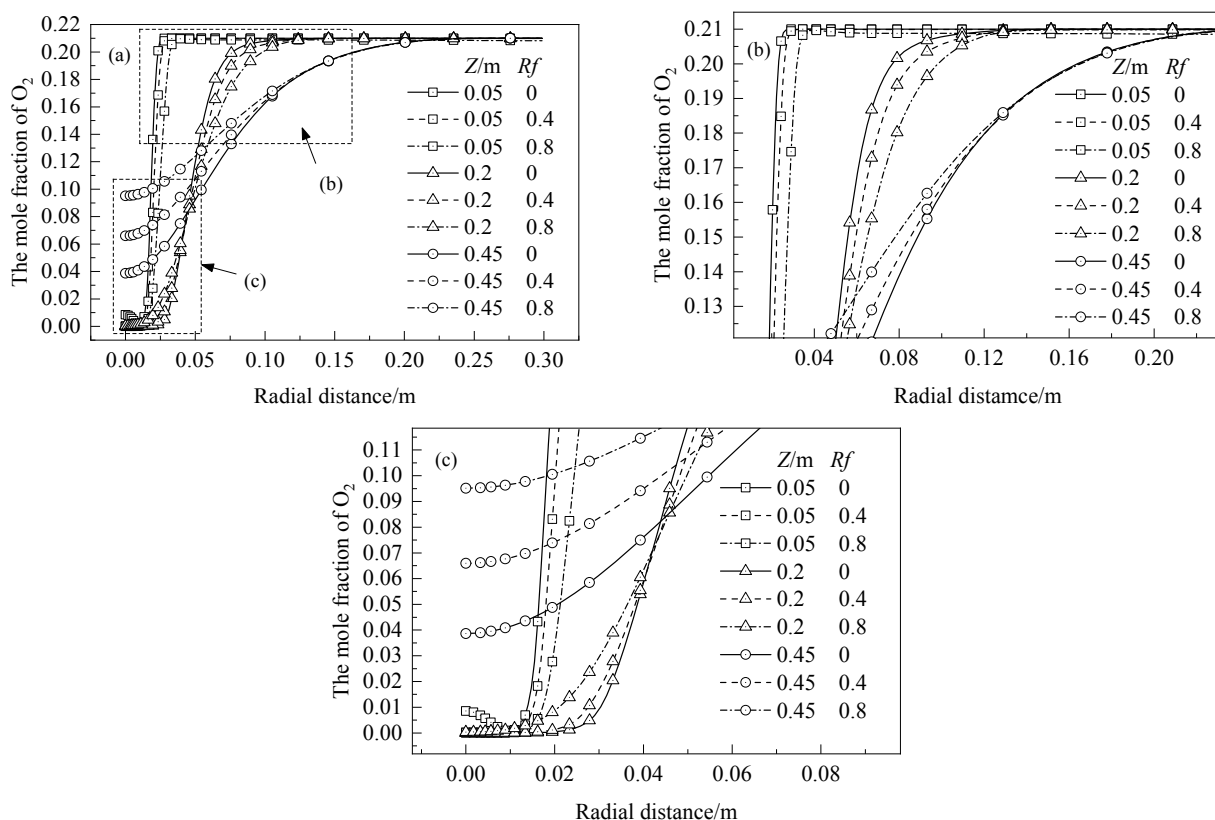


图5 不同截面径向氧气摩尔分数分布

Fig.5 Radial molar fraction distribution of oxygen with different cross sections

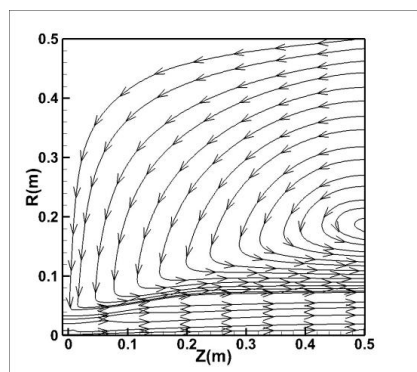


图6 燃烧区域流线分布

Fig.6 Streamline distribution in the combustion zone

3.3 炭烟生成研究

炭烟(Soot)是碳氢燃料在高温热解过程中不充分燃烧所形成的黑色固体颗粒,是污染防治的重点对象之一,其形成过程是生成与氧化相互作用的结果^[16]。一般在燃烧的前部,炭烟粒子开始凝结、团聚成炭烟团聚体。在炭烟成核的机理中,氢提取-C₂H₂-加成(HACA)模型具有代表性,作用机理为碳氢化合物被一个气态氢原子所提取,即 $A_i+H \rightarrow A_{i-1}+H_2$, $A_iC_2H_2+C_2H_2 \rightarrow A_{i+1}+H$ (A_i 和 A_{i+1} 分别假定为稳态的芳香烃及活化分子),其中H自由基起到促进作用^[17],在燃烧后部,炭烟粒子主要受

氧化作用的影响开始分解,起氧化作用的主要有 OH, O, O₂ 基团,而 OH 自由基在富氧条件下起主要作用^[18]。因此对过氧条件下炭烟的研究须考虑 O₂ 和 OH 的分布情况。本工作分析了不同 Rf 值工况下轴向炭烟的体积分数分布和轴向 OH, H 自由基摩尔分数分布,如图 7 和 8 所示。

由图 7 可知,炭烟体积分数沿轴向先增大后减小,与炭烟先生成后氧化的规律一致。随 Rf 值增大,炭烟体积分数的峰值位置越靠近燃料进口,且峰值先减小后增大,在 $Rf \approx 0.5$ 时达极小值,最后在 $Rf=1$ 时炭烟完全不产生。由图 8 可知各工况下 H 和 OH 自由基的摩尔分数均沿轴线先增大后减小。随 Rf 值增大, H 和 OH 自由基摩尔分数峰值增大,且位置提前。对比图 7 和 8 可知, H 自由基的摩尔分数峰值与炭烟体积分数峰值坐标基本吻合。OH 自由基摩尔分数峰值与炭烟体积分数下降最快区域的坐标基本吻合。通过对比图 4 轴向温度的峰值与图 7 轴向炭烟体积分数的峰值,亦可发现二者坐标基本相同。

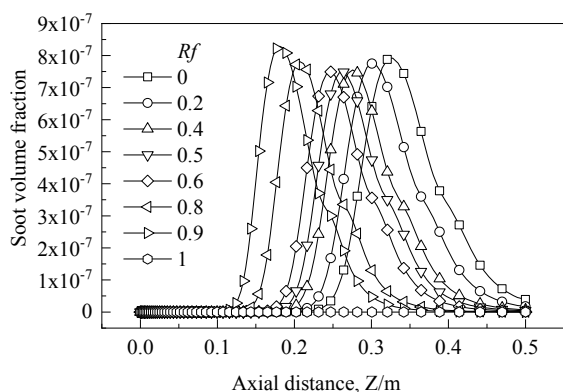


图 7 轴向炭烟体积分数分布
Fig.7 Axial volume fraction distribution of soot

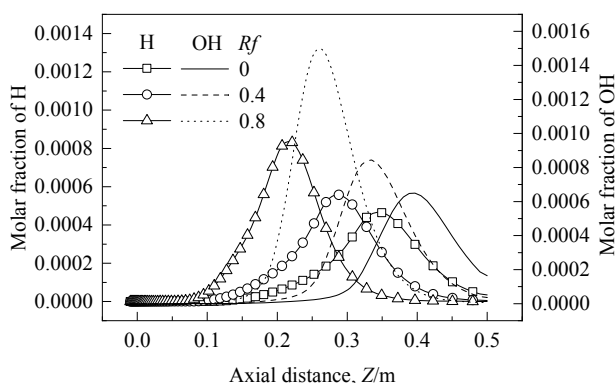


图 8 轴向 H, OH 自由基摩尔分数分布
Fig.8 Axial molar fraction distribution of H, OH radicals

由此分析炭烟的生成氧化机理,在燃烧前期, O₂ 与燃料反应,部分 CH₄ 未充分燃烧,又处于燃烧温度的高温区,炭烟颗粒开始形成,此时受两方面因素影响:(1) 随 Rf 增大, H₂ 比例增大,燃烧温度上升,基元反应 $O+H_2 \rightleftharpoons H+OH$ 同时促进了 H 和 OH 的生成,其中 H 的作用促进了炭烟成核;(2) Rf 增大时燃料中 CH₄ 浓度减小,使可生成炭烟的 C 原子数减小,减少了炭烟的生成,直到 $Rf=1$ 时纯 H₂ 燃烧完全不产生炭烟。两方面因素耦合,使炭烟体积分数最大值随 Rf 值先减小后增大,在 $Rf \approx 0.5$ 时达低点。而在燃烧后期,由于 O₂ 剩余, O₂ 浓度变大,且随 Rf 值增大,产生的 OH 自由基增多,促进了炭烟粒子的氧化分解,所以在燃烧后期,炭烟体积分数快速下降且下降速度随 Rf 增大而加快。

3.4 NO_x 生成研究

NO_x 按生成机理分为热力型^[19]、快速型^[20]、燃料型。大量研究表明,天然气富氧燃烧产生的 NO_x 中 NO 占比最高约 95%,其他氮氧化物只占比约 5%^[21]。快速型 NO_x 只在富燃料的火焰中产生^[22],在化学当量比为 1.4 时其生成量达到峰值。而在实际富氧燃烧的工况下,大多为贫燃料或化学当量比约为 1 的条件下,快速型 NO_x 生成量占比可忽略不计。由于本研究中的燃气组分理论不含氮元素,且过氧系数为 1.1,因此为简化模型,只考虑热力型 NO_x,涉及 $O+N_2 \rightleftharpoons NO+N$ 和 $N+O_2 \rightleftharpoons NO+O$ 基元反应,其中 O 自由基在链式反应中作用显著,故需分析 O 自由基的生成。图 9 为轴向 O 自由基的摩尔分数分布。图 10 为各工况反应出口 NO_x 的径向摩尔分数分布。

由图 9 可知,随 Rf 值增大, O 自由基生成于燃烧的中后部,达最高值后沿轴向摩尔分数逐渐变小; O 自由基摩尔分数峰值变小、位置提前、从峰值区域到出口

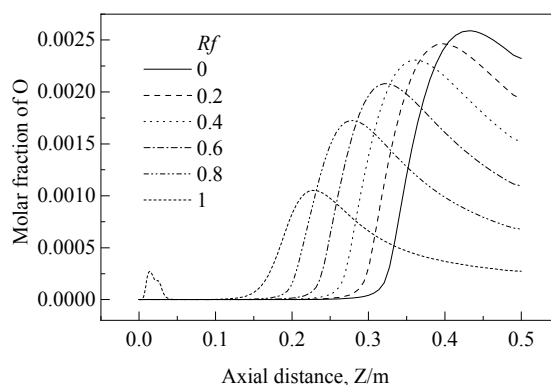
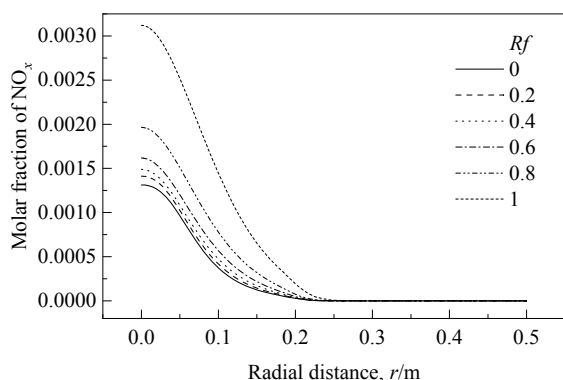


图 9 轴向 O 自由基摩尔分数分布
Fig.9 Axial molar fraction distribution of O radical

图10 出口NO_x径向摩尔分数分布Fig.10 Radial molar fraction distribution of outlet NO_x

的摩尔分数差值变化不大。说明热力型NO_x在燃烧后部生成,与文献[15]的规律一致。参与反应的O自由基总量变化不大,但作用距离延长。由图10可知,出口的NO_x摩尔分数随Rf值增大而增加,说明H₂参与燃烧反应对NO_x有促进作用。这是因为随Rf值增大,参与热力型NO_x生成的O自由基总量变化不大,但作用距离加大,所以NO_x生成更充分,且H₂的加入使OH自由基生成量增大,促进NO_x生成机理中N+OH \rightleftharpoons NO+H链式反应的进行。因此,H₂的加入使NO_x排放浓度增加。但H₂燃烧所需空气少,故随掺氢比增加,尾气排放总量减小,对NO_x的总排放量的影响需进一步分析。

3.5 CO生成研究

CO由含碳燃料的不完全燃烧而产生,有毒且会降低燃料的利用率,在工业上对其防治有严格的规定。本工作为研究掺氢对CO排放的影响,对各工况产生的CO轴向摩尔分数分布和出口径向摩尔分数分布进行了对比,分别如图11和12所示。由图可知,随Rf值增大,(1)CO生成的峰值降低,且出现的位置提前;(2)出口CO排放浓度降低。因为CO是CH₄燃烧机理^[23]反应CH₄

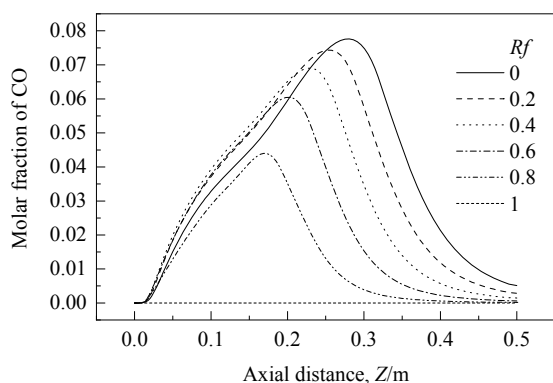


图11 轴向CO摩尔分数分布

Fig.11 Axial molar fraction distribution of CO

$\rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 的中间产物。其中O, OH会推动链式反应 $\text{CH}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$, $\text{CH}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的进行。随Rf值增大,OH生成浓度变大,加速了链反应的进行;同时H₂含量的增加会降低燃料中的含碳量,从源头上减少CO的生成,故CO生成的峰值减小,位置提前,出口排放降低。

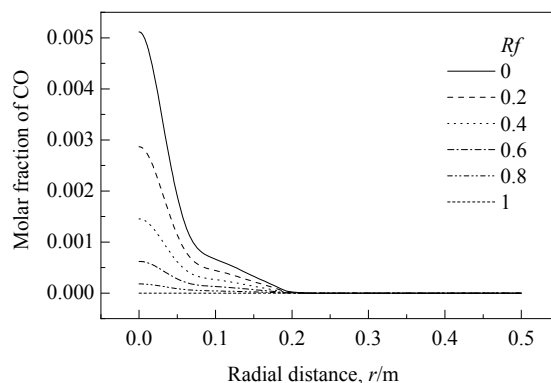


图12 出口CO径向摩尔分数分布

Fig.12 Radial molar fraction distribution of outlet CO

4 燃料互换性分析与污染物排放检测

由以上工况的模拟结果可知,当过氧系数恒定时,随CH₄中掺混H₂量增加,燃烧速率加快,热损失减小,产生的CO、炭烟的浓度均降低,而NO_x浓度增加。下一步根据燃气的互换性分析和污染物的排放标准,从控制污染物排放方面确定适合工业运用的最佳掺氢比,表4为CH₄与H₂的物性参数^[24]。

表4 甲烷与氢气物性参数对比^[24]Table 4 Comparison of physical parameters of methane and hydrogen^[24]

Parameter	Hydrogen	Methane
Density/(kg/Nm ³)	0.090	0.717
Relative density	0.070	0.555
Combustion potential/(MJ/Nm ³)	12.70	39.83
Low calorific value/(MJ/Nm ³)	10.79	35.91
High Wobbe index/(MJ/Nm ³)	48.70	53.40
Low Wobbe index/(MJ/Nm ³)	40.91	48.41
Gas burning rate index	378.80	40.20
Upper explosion limit	75.90	15
Lower explosion limit	4	5
Minimum ignition energy/(MJ)	0.019	0.28
Diffusion coefficient in air/(cm ² /s)	0.61	0.16

4.1 互换性分析

燃料的燃烧性质与其组分有关, 掺混 H_2 后会对燃气的性质造成一定的影响。为确定 CH_4 掺混 H_2 后的各项指标均能符合工业燃气的标准, 根据 GB-T13611-2006《城镇燃气分类和基本特征》^[25], 燃气的华白指数和燃烧势需同时满足燃气互换性规定范围的要求。

华白指数, 即互换性因子, 度量气体燃料可互换性测量值。计算公式如下:

$$W = \frac{H}{\sqrt{d}} \quad (6)$$

式中, W 为华白数(高华白数 W_s , 低华白数 W_i), 我国采用高华白数, H 为燃气热值(MJ/m^3), d 为燃气相对于空气的密度。

燃烧势即燃烧速度指数, 反映燃烧稳定状态, 无量纲, 计算公式如下:

$$C_p = k \frac{1.0f_{H_2} + 0.6(f_{C_mH_n} + f_{CO}) + 0.3f_{CH_4}}{\sqrt{d}} \quad (7)$$

式中, $k = 1 + 0.0054f_{O_2}^2$, C_p 是燃烧势, f_{H_2} , $f_{C_mH_n}$, f_{CO} , f_{CH_4} , f_{O_2} 分别为 H_2 , C_mH_n , CO , CH_4 , O_2 的体积分数, k 是氧气含量修正系数。

以北京地区燃气集团管道燃气为例, 其燃气为 12 T 天然气。高华白数范围 45.67~54.78 MJ/m^3 , 燃烧势范围 36.3~69.3。通过对各掺氢比工况的燃气高华白数和燃烧势进行计算, 得出满足互换性条件的掺氢比, 计算结果见图 13 和 14。

通过计算可得, Rf 取值为 0~0.614 和 0.946~1.0 时, 华白数可达到燃气互换性要求; Rf 取值为 0~0.23 时燃烧势达到要求, 因此 Rf 取值 0~0.23 时满足燃气互换性要求。

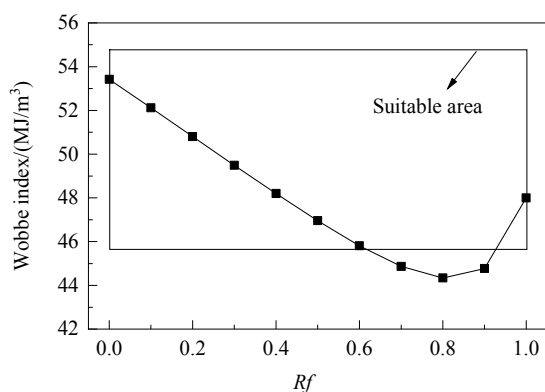


图 13 华白数计算

Fig.13 Wobbe index calculation

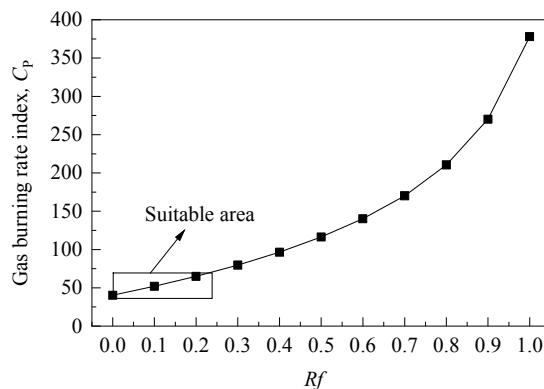


图 14 燃烧势计算

Fig.14 Gas burning rate index calculation

4.2 污染物排放预测

在满足燃气互换性标准的基础上, 为确定最优掺氢比工况, 需对污染物排放浓度进行预测。由于出口截面出风不均匀, 采用面积加权平均数法[式(8)]测量出口 CO 、炭烟、 NO_x 排放浓度。由于过氧系数为 1.1, 氧化剂过量, 未反应的氧化剂会对污染物的排放浓度起到稀释作用。为保证实际的排放浓度不受影响, 需使用大气污染物基准含氧量排放浓度折算方法[式(9)]进行校核。

$$\frac{1}{A} \int \phi dA = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n \phi_i |A_i| \quad (8)$$

式中, ϕ 为通用变量, A 是出口截面, A_i 是面积微元。

$$c = c' \frac{21 - \phi(O_2)}{21 - \phi'(O_2)} \quad (9)$$

式中, c 是污染物基准氧含量排放浓度(mg/m^3), c' 是实测污染物排放浓度(mg/m^3), ϕ 是实测氧含量(%), ϕ' 是基准氧含量(燃气锅炉取 3.5%)。

计算结果见图 15 和 16。为得出符合标准的掺氢比区间, 需将计算结果与各主要污染物排放限值标准进行对比。根据 DB11/T1231-2015《燃气工业锅炉节能监测方法》^[26]规定 CO 含量不得超过 0.01%。重点地区锅炉污染物特别排放限值^[27]规定燃气锅炉炭烟颗粒物排放不得超过 20 mg/m^3 , NO_x 排放不得超过 150 mg/m^3 。而由于掺氢比增加, 所需消耗的空气减少, 尾气排放减少, 所以单一排放浓度指标并不充分, 还应分析污染物排放总量(用质量流速衡量, mg/s)的变化, 见图 17 和 18。

由各图分析可知, 随掺氢比增加, 炭烟和 CO 排放浓度与排放总量均减小, 且始终符合排放标准; NO_x 的排放浓度增加, 当 $Rf > 0.9$ 时排放超标, 排放总量先减小后增大, 在 $Rf = 0.6$ 时达最小值。因此在满足燃气互换性的 0%~23% 掺氢比区间内, 随掺氢比增加, 污染物排放浓度达标且排放总量下降, 故取最佳掺氢比为 23%。

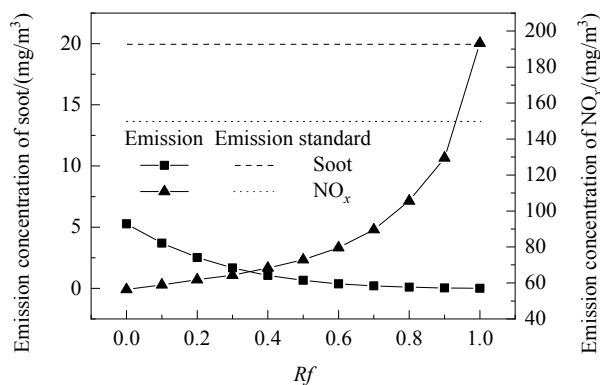
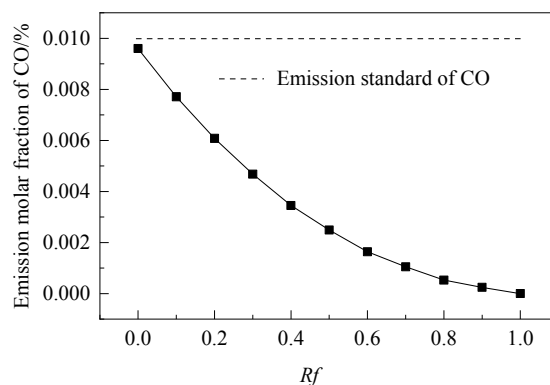
图15 出口炭烟和NO_x排放浓度及排放标准Fig.15 Export soot and NO_x emission concentrations and emission standard

图16 出口CO排放浓度及排放标准

Fig.16 Export CO emission concentration and emission standard

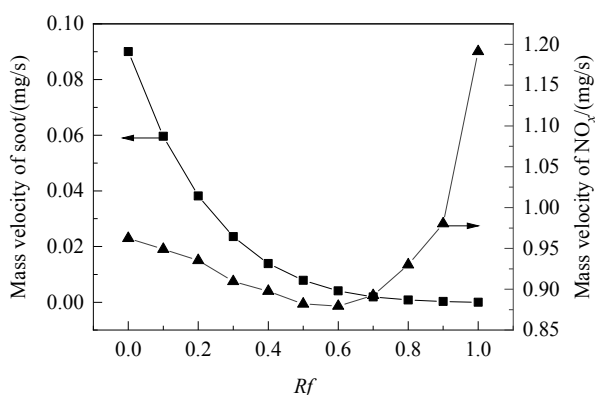
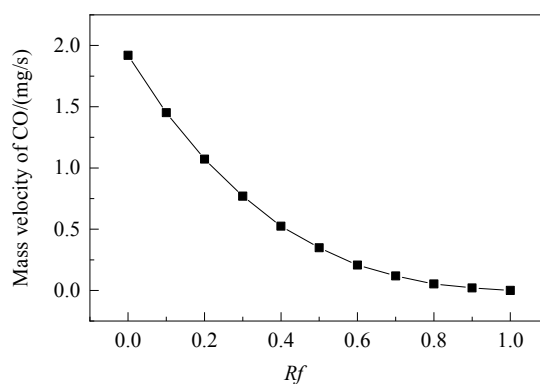
图17 出口炭烟和NO_x排放质量流速Fig.17 Export soot and NO_x emission mass flow rate

图18 出口CO排放质量流速

Fig.18 Export CO emission mass flow rate

5 结论

本工作对常规空气氛围下的甲烷掺混氢气进行了燃烧数值模拟,利用文献[14]数据对比验证了模型的可靠性。在设置不同的掺氢比、保持恒定的过量空气系数的条件下,从机理上分析并比较了不同掺氢比对燃料燃烧温度、燃烧速率、污染物(炭烟、NO_x、CO)排放浓度与排放总量的影响规律及其原理。并进行了燃料互换性分析,验证了甲烷掺氢燃烧技术在我国城镇燃气标准下应用的合理性,提出了最佳的掺氢比,得出以下结论:

(1) 甲烷掺氢相比传统燃料而言优势明显,随掺氢比增加,燃烧效率、燃烧反应速率均有提高,在污染物排放中,炭烟和CO的浓度与排放总量均降低,NO_x的浓度上升,但排放总量先减小后增大。

(2) 在机理方面,H₂的加入会增加H和OH自由基浓度,并使O自由基提前生成、峰值提前、作用区域延长。其中OH自由基通过氧化作用抑制了CO和炭烟的排放浓度;O和OH自由基的氧化作用与掺氢燃烧所引

起的燃烧温度的升高共同促进了热力型NO_x的生成。

(3) 掺氢比为0%~23%时满足我国城镇燃气互换性要求。在此前提下,随掺氢比增加,污染物排放浓度均达标且排放总量下降,因此取最佳掺氢比为23%,为工业锅炉的燃气掺氢燃烧技术应用提供了一定的参考。

参考文献

- [1] Meziane S, Bentebbiche A. Numerical study of blended fuel natural gas-hydrogen combustion in rich/quench/lean combustor of a micro gas turbine [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15610–15621.
- [2] Hu Z Q, Zhang X. Study on laminar combustion characteristic of low calorific value gas blended with hydrogen in a constant volume combustion bomb [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(1): 487–493.
- [3] Thema M, Bauer F, Sterner M. Power-to-gas: electrolysis and methanation status review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2019: 775–787.
- [4] Gondal I A. Hydrogen integration in power-to-gas networks [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(3): 1803–1815.
- [5] Judd R, Pinchbeck D. Hydrogen admixture to the natural gas grid [J].

- Compendium of Hydrogen Energy, 2016, 24(11): 8–15.
- [6] Suez G D F. GDF Suez, McPhy in French GRHYD project on methane, hydrogen [J]. Fuel Cells Bulletin, 2012, 2012(12): 10.
- [7] 王一家, 董朝阳, 徐岩, 等. 利用电转气技术实现可再生能源的大规模存储与传输(英文) [J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(14): 3586–3595.
- Wang Y J, Dong Z Y, Xu Y, et al. Enabling large-scale energy storage and renewable energy grid connectivity: a power-to-gas approach [J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(14): 3586–3595.
- [8] 黄明, 吴勇, 文习之, 等. 利用天然气管道掺混输送氢气的可行性分析 [J]. 煤气与热力, 2013, 33(4): 39–42.
- Huang M, Wu Y, Wen X Z, et al. Feasibility analysis of hydrogen transport in natural gas pipeline [J]. Gas & Heat, 2013, 33(4): 39–42.
- [9] 罗子萱, 徐华池, 袁满. 天然气掺混氢气在家用燃气具上燃烧的安全性及排放性能测试与评价 [J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(2): 50–56.
- Luo Z X, Xu H C, Yuan M. Safety and emission performance test and evaluation of natural gas mixed with hydrogen combustion on domestic gas appliances [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2019, 48(2): 50–56.
- [10] Dally B B, Karpets A N, Barlow R S. Structure of turbulent non-premixed jet flames in a diluted hot coflow [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, 29: 1147–1154.
- [11] 王锋. 甲烷富氧分段燃烧 NO_x 排放特性的数值模拟 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009: 23–34.
- Wang F. Numerical simulation for NO_x emission characteristic of methane's oxygen-enriched and staged combustion [D]. Chongqing: Chongqing University, 2009: 23–34.
- [12] Tesner P A, Snegirova T D, Knorre V G. Kinetics of dispersed carbon formation [J]. Combustion and Flame, 1971, 17: 253–260.
- [13] 董清丽, 蒋勇, 邱榕. 基于浓度敏感性分析和遗传算法的甲烷燃烧机理简化与优化 [J]. 火灾科学, 2014, 23(1): 41–49.
- Dong Q L, Jiang Y, Qiu R. Reduction and optimization of methane combustion mechanism based on PCAS and genetic algorithm [J]. Fire Safety Science, 2014, 23(1): 41–49.
- [14] 邓吉龙. 稀释热伴流 CH_4/H_2 射流扩散火焰的数值模拟 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014: 37.
- Deng J L. Numerical simulation of a CH_4/H_2 jet diffusion flame in dilution hot coflow [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014: 37.
- [15] 姚强, 李永清, 王宇. 燃烧学导论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2009: 127–131, 137–139.
- Yao Q, Li Y Q, Wang Y. Introduction to combustion [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2009: 127–131, 137–139.
- [16] Richter H, Howard J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26: 565–608.
- [17] 张引弟. 乙烯火焰反应动力学简化模型及烟黑生成模拟研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2011: 8–9.
- 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: 8–9.
- [18] Wentzel M, Gorzawski H, Naumann K H, et al. Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols [J]. Journal of Aerosol Science, 2003, 34(10): 1347–1370.
- [19] Malte P C, Pratt D T. Combustion Science and Technology [J]. 1974, 9: 221.
- [20] Fenimore C P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames [J]. Symposium on Combustion, 1971, 13(1): 373–380.
- [21] Zeldovitch J. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions [J]. 1946, 21(21): 577–628.
- [22] 钟北京, 傅维标. 燃烧过程中快速型氧化氮形成机理及其影响因素 [J]. 燃烧科学技术, 1997, 3(4): 388–393.
- Zhong B J, Fu W B. Study on mechanism of prompt NO formation and its affecting factors in combustion process [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 1997, 3(4): 388–393.
- [23] 洪迪昆. CH_4 在 O_2/CO_2 与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛下燃烧的分子动力学模拟 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015: 38–43.
- Hong D K. Molecular dynamics simulation of CH_4 combustion in O_2/CO_2 and $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ environments [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015: 38–43.
- [24] 吴嫦. 天然气掺混氢气使用的可行性研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018: 9.
- Wu C. Feasibility study on blending hydrogen into natural gas distribution network [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018: 9.
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 城镇燃气分类和基本特征: GB-T13611-2006 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2007: 4.
- Standardization Administration. Classification and essential property of city gas: GB-T13611-2006 [S]. Beijing: China Quality Press, 2007: 4.
- [26] 北京市质量技术监督局. 燃气工业锅炉节能监测方法: DB11/T1231-2015 [S]. 北京: 北京地方标准, 2015: 2.
- Beijing Quality and Technical Supervision. Gas industrial boiler energy saving monitoring method: DB11/T1231-2015 [S]. Beijing: Beijing Local Standard, 2015: 2.
- [27] 国家质量监督检验检疫总局. 锅炉大气污染物排放标准: GB 13271-2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014: 3.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. Boiler air pollutant discharge standard: GB 13271-2014 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2014: 3.