

文章编号:1000-582X(2010)06-067-05

天然气/氢气/空气自燃着火过程的动力学特性

苟小龙,施万玲,王广军

(重庆大学 动力工程学院,重庆 400044)

摘要:在定压条件下,基于 GRI-Mech 3.0 机理(包含 53 种组分和 325 个基元反应),采用化学动力学模型,研究了在不同初始温度、压力和化学当量比等条件下,氢气掺混比例对天然气/氢气混合气体的自燃着火特性的影响。在仿真分析中,主要着眼于混合气体温度的变化,各主要组分浓度的变化,着火延迟时间的变化,以及火焰传播速度的变化等。研究表明:不同初始条件下,随着天然气掺氢比例的增加,混合气体的着火延迟时间明显缩短,火焰传播速度大幅提高,而对火焰温度影响较小。

关键词:天然气掺氢;着火;化学反应动力学;定压

中图分类号: TQ517.5;TK431

文献标志码: A

A study on kinetic characteristics of auto Ignition process of natural gas-hydrogen-air mixture

GOU Xiao-long, SHI Wan-ling, WANG Guang-jun

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: Based on GRI-Mech 3.0 mechanism, using kinetic model, the auto ignition characteristics of nature gas-hydrogen-air mixture are studied in different initial conditions under constant pressure. This study focuses on the changes of temperature and component concentrations, ignition delay time and flame propagation speed. The results show that under different initial conditions, with the increase of hydrogen fraction in the mixture, the ignition delay time decreases significantly and flame propagation speed increases significantly. On the other hand, Hydrogen fraction has been found of little influence on flame temperature.

Key words: natural gas-hydrogen mixtures; ignition; kinetics of chemical reactions; constant pressure

天然气作为一种重要的石油替代燃料,其经济性和清洁性得到了高度重视,为了高效、合理利用这种宝贵的资源,有必要从基础理论上研究其燃烧特性。其中,着火性能是最重要的性能之一。目前,天然气已经在实际生活中得到了广泛的应用,但是由于其稀燃能力差,火焰传播速度慢等缺点,在实际使用中,热效率低、燃烧循环变动率大、对燃油经济性影响很大。通过掺混氢气解决燃烧速率慢的方法被

认为是一项十分有效的措施, VanBlarigan 等^[1]的研究表明,天然气中掺混氢气有助于实现稀薄燃烧和改善排放的性能。Liao 等^[2]用球形火焰测量了天然气的层流燃烧特性,发现其燃烧速率等特性与甲烷接近,为采用甲烷代替天然气进行燃烧研究提供了理论基础。Di Sarli 等^[3]的研究证明掺氢的方式可以大大改善碳氢燃料的燃烧稳定性。Law^[4]、Briones^[5]等研究了甲烷中掺氢对火焰传播的影响。

收稿日期:2010-01-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50976003);重庆市自然科学基金资助项目(2008BB6167)

作者简介:苟小龙(1972-),男,重庆大学副教授,博士,主要从事动力工程研究,(E-mail)simgxl@cqu.edu.cn.

Cammarota 等^[6]研究了掺氢对甲烷爆炸特性的影响。Tahtouh 等^[7]研究了氢气和氮气对甲烷层流预混火焰的影响。Galletti^[8]和 Hsieh^[9]分别研究了掺氢对天然气燃烧过程中 NO、CO₂ 排放特性的影响。

对于特定着火时间要求条件下,如何配比甲烷和氢气,Wang 等^[10]、张勇等^[11]和 Gersen 等^[12]进行了定容条件下的研究工作。这些文献对天然气/氢气的燃烧特性研究得出了有价值的结果,然而在定压条件下的研究很少,并且对燃烧过程的主要组分的研究也较少。笔者在定压条件下研究其自然着火特性,并着眼于分析燃烧过程的温度及主要组分的变化过程,为机理研究提供更加充分的条件。

1 数学物理模型

文中仅研究封闭系统中均匀气体混合物的自然过程。

1.1 质量方程

对于各个组分有如下的关系式

$$\frac{dm_k}{dt} = V\dot{\omega}_k W_k, k = 1, 2, 3, \dots, K, \quad (1)$$

其中: m 为系统总的质量; m_k 为第 k 种组分的质量; K 为总的组分数目; $\dot{\omega}_k$ 为第 k 种组分在基元反应中的摩尔生成速率; W_k 为第 k 种成分的摩尔质量; V 为系统的容积(可能随时间变化)。

对等式(1)两边同除以总质量 m ,则有

$$\frac{dY_k}{dt} = \dot{\omega}_k W_k, \quad (2)$$

其中, Y_k 为第 k 种成分的质量份额, $\nu = V/m$ 为混合物的比容。

1.2 能量方程

根据热力学第一定律,对于一个绝热封闭系统而言,可得到

$$de + p dv = 0, \quad (3)$$

其中: e 为比内能(单位质量的内能); p 为压力。对于理想气体而言有

$$e = \sum_{k=1}^K e_k Y_k, \quad (4)$$

其中, e_k 为第 k 种成分的比内能。

对式(4)两边同时微分得

$$de = \sum_{k=1}^K Y_k de_k + \sum_{k=1}^K e_k dY_k, \quad (5)$$

对理想气体有

$$de_k = c_{v,k} dT, \quad (6)$$

其中: T 为气体的温度; $c_{v,k}$ 为第 k 种成分的定容比热。对于定压条件, $h = e + pv$,则有 $dh = de + v dp$

+ $p dv$ 。

根据式(3) $de + p dv = 0$,同时压力为定值,所以 $dh = 0$ 。

而 $h = \sum_{k=1}^K h_k Y_k$,所以有

$$\sum_{k=1}^K h_k dY_k + \sum_{k=1}^K Y_k dh_k = 0, \quad (7)$$

由 $\frac{dY_k}{dt} = \dot{\omega}_k W_k$,式(7)得

$$\nu \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k + \sum_{k=1}^K Y_k dh_k = 0, \quad (8)$$

由 $dh = c_p dT$,则其能量方程为

$$c_p \frac{dT}{dt} + \nu \sum_{k=1}^K h_k \dot{\omega}_k W_k = 0, \quad (9)$$

其中, C_p 为定压比热。

各个组分的生成速率 ω_k 由所有涉及到该组分的化学反应计算得到,每个化学反应均遵守质量守恒定律和反应速率方程(Arrhenius)。反应速率常数 k_f 计算式为

$$k_f = AT^\beta \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (10)$$

其中: E 为活化能; β 为温度指数; A 为前置系数,这些参数值均取自 GRI-MECH 3.0 机理。

2 试验结果及分析

采用 GRI-MECH 3.0 机理,利用基元模拟方法,完成各种初始条件下天然气/氢气混合物的着火特性计算。以下 H₂ 的掺混浓度均以摩尔浓度计算。

2.1 不同掺氢比例下温度及主要组分浓度的变化

在初始温度为 1 400 K,初始压力为 0.1 MPa 的初始条件下,化学当量比为 1.0 时,得到如图 1~图 5 所示的结果。

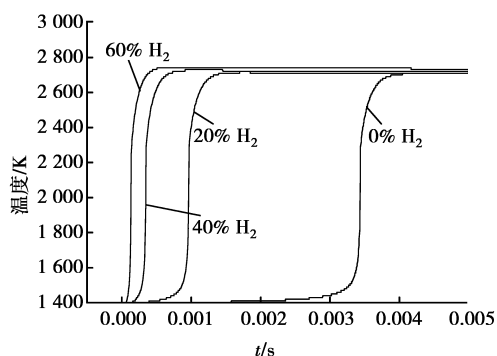


图 1 不同 H₂ 掺混浓度下温度变化曲线

图 1 给出了不同掺氢比例下燃烧温度的变化曲

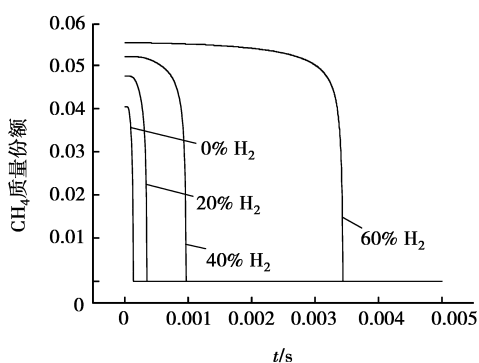


图 2 不同 H₂ 掺混比例下 CH₄ 质量份额变化曲线

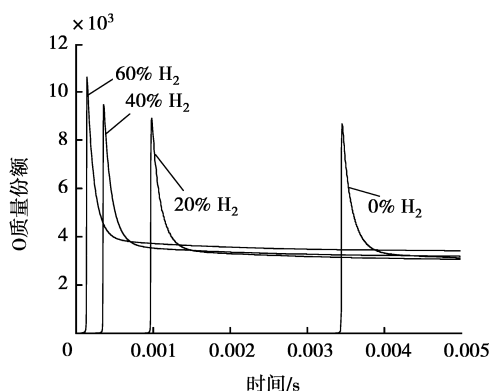


图 5 不同 H₂ 掺混比例下 O 质量份额变化曲线

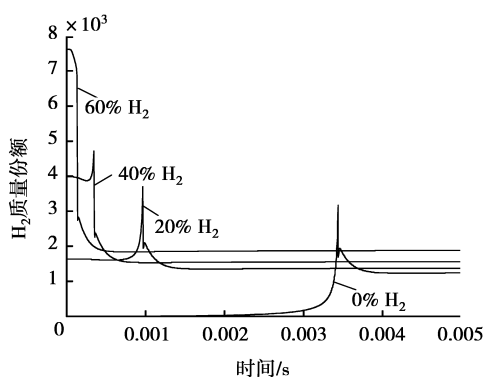


图 3 不同 H₂ 掺混比例下 H₂ 质量份额变化曲线

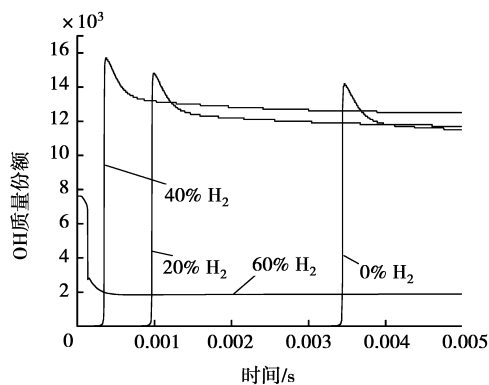


图 4 不同 H₂ 掺混比例下 OH 质量份额变化曲线

线。由图可见,随着掺氢比例的增加,着火阶段温度变化速率也相应增大,而稳定燃烧温度变化不大。图 2~图 5 为主要组分浓度随时间的变化曲线。由图 2~图 5 可见,随着掺氢比例的增加,活化分子 OH 和 O 的浓度迅速增加,加快了反应的速度,这正是温度变化率增大的原因。

2.2 不同初始压力下不同掺氢比例对着火延迟时间的影响

图 6 给出了在初始温度为 1 400 K 的条件下,不同初始压力和不同掺氢比例对着火延迟时间的影响。着火延迟时间采用公认的温度变化量识别法,即混合物的温度为初始温度之上 400 K 时为着火点^[13-14]。从图中可见,随着掺氢比例的增加,延迟时间也相应减小,低压条件下其减小的幅度更大。同时掺氢比例对着火延迟时间的影响也逐渐减弱。

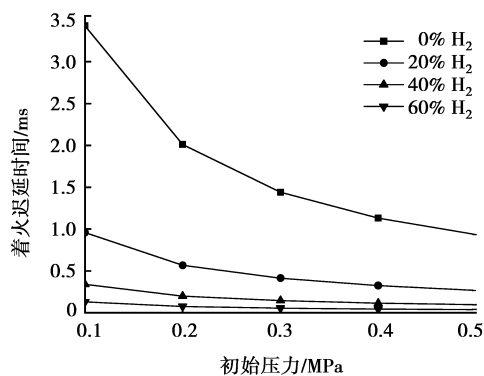


图 6 不同 H₂ 掺混浓度下着火延迟时间随初始压力变化曲线

2.3 不同初始温度下不同掺氢比例对着火延迟时间的影响

图 7 给出了在初始压力为 0.1 MPa 下,不同初始温度和不同掺氢比例对着火延迟时间的影响。从图中可见,随着掺氢比例的增加,延迟时间也相应减小,低温情况减小的幅度更大。

2.4 不同化学当量比下不同掺氢比例对着火延迟时间的影响

图 8 给出了初始温度为 1 400 K,初始压力为

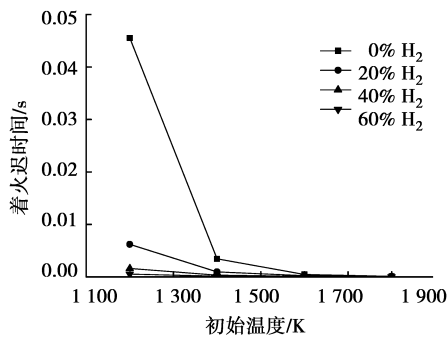


图 7 不同 H₂ 掺混比例下
着火延迟时间随初始温度变化曲线

0.1 MPa 时,不同化学当量比下不同掺氢比例对着火延迟时间的影响。从图中可见,随着掺氢比例的增加,在不同化学计量当量比下,着火延迟时间都相应减小,而对于稀薄情况减小的幅度更大。

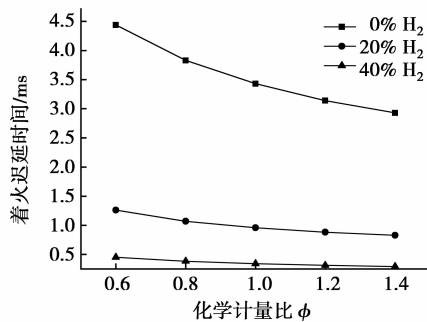


图 8 不同 H₂ 掺混比例下
着火延迟时间随化学当量比变化曲线

2.5 不同化学当量比下不同掺氢比例对火焰传播速度的影响

图 9 给出了初始温度为 1 400 K,初始压力为 0.1 MPa 时,不同化学当量比下,不同掺氢比例对火焰传播速度的影响。从图中可以看出随着掺氢比例的增加,火焰传播速度随化学当量比的变化曲线上抬,出现最大火焰传播速度对应的化学当量比点后移,整体变化趋势没有发生变化,最大火焰传播速度仍出现在稍富燃的混合物处。而随着化学当量比的增加,掺氢的比例对火焰传播速度的影响也加剧。

2.6 不同初始压力下不同掺氢比例对火焰传播速度的影响

图 10 给出了初始温度为 1 400 K,化学当量比 $\phi=1$ 时,不同初始压力下,不同掺氢比例对火焰传播速度的影响。文中的火焰传播速度采用预混火焰广泛使用的定义方式^[8],即火焰前锋沿其法线方向

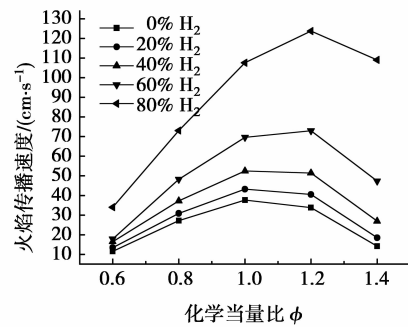


图 9 不同 H₂ 掺混比例下
火焰传播速度随化学当量比变化曲线

相对于未燃可燃混合气的推进速度。从图中可以看出随着掺氢比例的增加,火焰传播速度随初始压力的变化曲线上抬,整体变化趋势没有发生变化,低压时初始压力对火焰传播速度变化的影响更为明显。

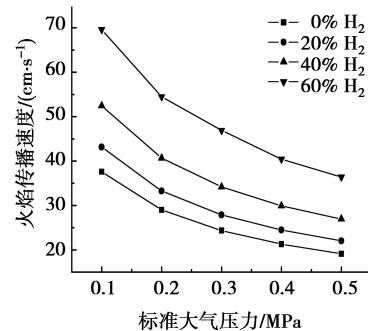


图 10 不同 H₂ 掺混比例下
火焰传播速度随初始压力变化曲线

3 结 论

对不同氢气配比下天然气/H₂/空气混合气体的自燃特性进行了研究。通过试验得到如下结论:

- 1)不同的掺氢比例对天然气/H₂/空气混合气体的稳定燃烧温度的影响不大。
- 2)不同初始温度、压力和化学当量比下,掺氢均能明显地缩短着火延迟时间。
- 3)不同初始压力和化学当量比下,掺氢均能明显地提高火焰传播速度。
- 4)在低 H₂ 掺混比例时,掺氢对改善天然气的着火延迟时间和火焰传播速度等着火性能更为明显,但各参数随氢气变化的梯度较大,其燃烧稳定性较差。

5)H₂ 的掺混比例在低初始温度、压力的情况下对混合物的着火特性影响更大。低化学当量比时,

掺氢比例对火焰延迟时间影响更大;高化学当量比时,掺氢比例对火焰燃烧速度影响更大。

6)高的氢气掺混比例不仅可以缩短着火延迟时间,提高火焰传播速度,还可以减小压力、温度、化学计量比等初始条件变动对着火延迟时间、火焰传播速度等燃烧特性的影响,确保火焰稳定燃烧。

由上述研究可见,通过掺混氢气的方法,能够在较大范围内调节天然气的着火性能。

参考文献:

- [1] VAN BLARIGAN P, KELLER J O. A hydrogen fueled internal combustion engine designed for single speed/power operation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996, 23(7): 603-609.
- [2] LIAO S Y, JIANG D M, GAO J, et al. Measurements of markstein numbers and laminar burning velocities for natural gas-air mixtures [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18: 316-326.
- [3] DI SARLI V, DI BENEDETTO A. Laminar burning velocity of hydrogen-methane/air premixed flames [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(5):637-646.
- [4] LAW C K, KWON O C. Effects of hydrocarbon substitution on atmospheric hydrogen-air flame propagation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(8):867-879.
- [5] BRIONES A M, AGGARWAL S K, KATTA V R. Effects of H₂ enrichment on the propagation characteristics of CH₄-air triple flames [J]. *Combustion and Flame*, 2008, 153(3):367-383.
- [6] CAMMAROTA F, DI BENEDETTO A, DI SARLI V, et al. Combined effects of initial pressure and turbulence on explosions of hydrogen-enriched methane/air mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2009(22):607-613.
- [7] TAHTOH 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): 8329-8338.
- [8] GALLETTI C, PARENTE A, DERUDI M, et al. Numerical and experimental analysis of NO emissions from a lab-scale burner fed with hydrogen-enriched fuels and operating in MILD combustion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(19):8339-8351.
- [9] HSIEH S C, JOU C J G. Using hydrogen-rich multifuel to improve energy efficiency and reduce CO₂ emission for high-energy furnace [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(1):83-88.
- [10] WANG J H, ZUO H, MIAO H Y. Characteristics of direct injection combustion fuelled by natural gas-hydrogen mixtures using a constant no volume vessel [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(7):1947-1956.
- [11] 张勇. 天然气/氢气燃烧特性研究[J]. *内燃机学报*, 2006, 24(3):200-205.
ZHANG YONG. Natural gas/hydrogen combustion characteristic research[J]. *Internal Combustion Engine Journal*, 2006, 24(3):200-205.
- [12] GERSEN S, ANIKIN N B, MOKHOV A V, et al. Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(7): 1957-1964.
- [13] LAW C K. *Combustion physics* [D]. Cambridge University: Cambridge University Press, 2006.
- [14] GLASSMAN I. *Combustion*, 3rd edition [D]. San Diego, California: Academic Press, 1996.

(编辑 陈移峰)