

# 添加 CO<sub>2</sub> 对甲烷/空气扩散火焰中 NO 形成的影响

张悦 顾中铸

(南京师范大学 能源与机械工程学院 江苏 南京 210042)

**[摘要]** 以结构简单的同向层流扩散火焰作为研究对象,通过实验和数值模拟的方法研究了燃料侧添加 CO<sub>2</sub> 对甲烷/空气火焰中 NO 生成的影响.结果表明,燃料侧添加 CO<sub>2</sub> 可以降低 NO 的排放.CO<sub>2</sub> 的稀释效应、热效应以及化学效应可以降低火焰的温度、降低 O 原子、H 原子、OH 自由基以及 CH 自由基的最大摩尔浓度,抑制了快速型 NO 的形成.

**[关键词]** NO 稀释剂 层流扩散火焰

**[中图分类号]** TK227.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-4292(2012)02-0050-03

## The Effect of CO<sub>2</sub> as an Additive in a Methane/Air Diffusion Flame on NO Formation

Zhang Yue ,Gu Zhongzhu

(School of Energy and Mechanical Engineering , Nanjing Normal University , Nanjing 210042 , China)

**Abstract:** Taking the simple-structured coflow laminar diffusion flame as the object of study , the paper investigated the effect of CO<sub>2</sub> as an additive in a CH<sub>4</sub>/air flame on NO formation by experiment and numerical simulation. The result shows that CO<sub>2</sub> addition to fuel side can reduce NO emission index effectively. The dilution , thermal and chemical effects of CO<sub>2</sub> addition to fuel side can decrease the flame temperature , the maximum concentrations of O atom , H atom , OH radical and CH radical , which leads to the suppression of prompt NO.

**Key words:** NO , diluents , laminar diffusion flame

在碳氢燃料燃烧中添加一定量的气体稀释剂研究其对 NO<sub>x</sub> 形成的影响,这是一个很重要的研究领域.由于 CO<sub>2</sub> 是废气的主要组分之一,可以很容易获得,因此研究 CO<sub>2</sub> 稀释对碳氢燃料燃烧 NO<sub>x</sub> 形成的影响具有重要的意义.由于添加 CO<sub>2</sub> 可能会改变燃烧反应,降低 NO<sub>x</sub> 的排放,因此有关 CO<sub>2</sub> 稀释对燃烧过程中 NO<sub>x</sub> 形成的影响研究一直没有间断. Fengshan Liu 等<sup>[1]</sup> 通过数值模拟的方法研究了层流乙烯/空气扩散火焰中添加 CO<sub>2</sub> 对 NO<sub>x</sub> 形成的影响.结果表明无论在燃料侧还是氧化侧添加 CO<sub>2</sub> 都会因其引起的化学反应而抑制 NO<sub>x</sub> 的形成. Jeong Park 等<sup>[2]</sup> 讨论了在氧化侧添 CO<sub>2</sub> 对甲烷/空气逆流扩散火焰中温度和 NO<sub>x</sub> 排放的影响.结果表明添加 CO<sub>2</sub> 对 NO<sub>x</sub> 排放的抑制很有效.杨浩林等<sup>[3]</sup> 研究了富氧甲烷/空气扩散火焰中添加 CO<sub>2</sub> 对 NO<sub>x</sub> 生成的影响后认为,加入 CO<sub>2</sub> 时,NO 的排放指数随着 CO<sub>2</sub> 浓度的增加而减小.

甲烷作为天然气的主要成分,燃烧机理相对成熟,因此被选作本研究的燃料.CO<sub>2</sub> 作为气体稀释剂,被添加到燃料侧.虽然有关甲烷火焰中添加 CO<sub>2</sub> 对 NO<sub>x</sub> 形成的影响,有关学者也做了一定的研究,但有所区别的是,本文的研究对象为同轴同向层流扩散火焰,该火焰物理化学性质相对简单,利于分析各种条件下的燃烧情况.

本研究以实验与模拟相结合的方法分析测试燃料侧添加 CO<sub>2</sub> 后甲烷/空气扩散火焰中 NO 的浓度,以数值模拟的方式得到火焰的温度分布以及自由基的变化规律,探讨 CO<sub>2</sub> 稀释对 NO 形成的影响.

## 1 实验方法

本研究的实验在自行搭建的燃烧实验台上完成,如图 1 所示.燃烧器由加拿大国家科学院(NRC)提

收稿日期: 2012-04-18.

基金项目: 江苏省政府留学基金( JS-2006-024 ).

通讯联系人: 顾中铸,教授,研究方向: 通风与除尘,燃烧污染物控制. E-mail: guzhongzhu@njnu.edu.cn

供,可以产生稳定的同轴同向层流扩散火焰.燃烧器的燃料喷嘴是内径为10.9 mm的不锈钢管,空气喷嘴为内径101 mm的同轴不锈钢管.空气喷嘴中内置蜂窝状金属球以提高气流流动稳定性,确保火焰稳定燃烧.燃烧室由可活动式不锈钢罩包围起来,使火焰不受室内空气流动的影响,以保证燃烧室流场和温度场的稳定性.

在CO<sub>2</sub>稀释试验中,空气流量为3.92 L/min,甲烷流量为215 mL/min,添加CO<sub>2</sub>的浓度范围为0~0.5,尾气中NO的浓度由烟气分析仪测得.

## 2 数值模拟方法

应用数值模拟的方法建立与实验火焰一致的模型.

所采用的控制方程包括质量守恒方程、动量守恒方程、能量守恒方程以及气体组分浓度守恒方程.控制方程的具体细节参见文献[4].数值模型采用低马赫数下流动的

假设,用轴对称柱坐标系下的有限容积法来离散控制方程;应用压力耦合方程组的半隐式算法来进行压力和速度的耦合;用中心差分法来离散守恒方程中的扩散项;用迎风差分法来离散守恒方程中的对流项<sup>[5]</sup>.为了加速收敛过程在每个控制体中用全耦合的方法来求解气态组分方程,而动量、动能以及压力修正的离散方程用对三角矩阵法来求解.在本研究中,燃烧计算采用GRI-MECH 3.0<sup>[6]</sup>基元反应动力学模型,其考虑了53种组分和包括氮氧化物生成在内的325组基元反应.每种化学组分的热力学参数可以通过CHEMKIN数据库<sup>[7]</sup>得到.

## 3 结果与分析

本文将NO排放指数定义为产生单位热量时NO的生成量.NO排放指数 $EI_{NO}$ 的计算公式如下:

$$EI_{NO} = \frac{1000X_{NO}Q_{FG}W_{NO}}{Q_{CH_4}q_{CH_4}W_{CH_4}} \quad (g/J),$$

其中 $X_{NO}$ 为NO的体积分数; $Q_{FG}$ 为常温常压下理论干烟气的体积流量; $Q_{CH_4}$ 为常温常压下CH<sub>4</sub>的体积流量; $W_{NO}$ 为NO的分子量; $W_{CH_4}$ 为CH<sub>4</sub>的分子量; $q_{CH_4}$ 为CH<sub>4</sub>的热值.

图2显示的是燃料侧添加CO<sub>2</sub>对NO排放指数的影响.CO<sub>2</sub>稀释浓度从0变化到0.5.从图中可以明显地看出:随着CO<sub>2</sub>稀释浓度的增加,NO排放指数迅速地单调下降.数值模拟的结果与实验结果的变化趋势基本一致.

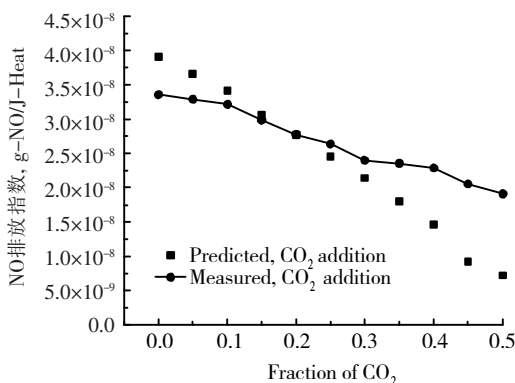


图2 NO排放指数随CO<sub>2</sub>浓度的变化趋势

Fig.2 Variation of NO emission index at different CO<sub>2</sub> fractions

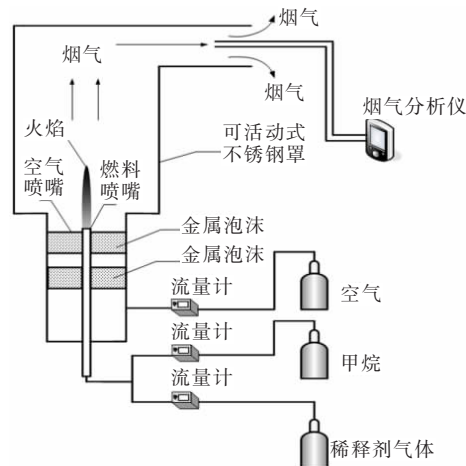


图1 实验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the measurement system

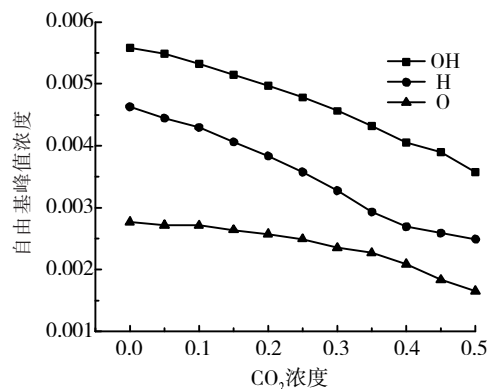


图3 OH自由基、O原子、H原子的最大摩尔浓度随CO<sub>2</sub>浓度的变化趋势

Fig.3 Variations of the concentrations of OH, H, O radicals at different CO<sub>2</sub> fractions

燃料侧添加  $\text{CO}_2$  所引起的  $\text{NO}$  生成量的变化趋势可以用  $\text{CO}_2$  的稀释效应、热效应以及化学效应这3方面进行解释.  $\text{CO}_2$  的稀释效应会引起燃烧中的  $\text{O}$  原子、 $\text{H}$  原子以及  $\text{OH}$  自由基的变化,如图3所示.随着  $\text{CO}_2$  稀释浓度的增加, $\text{O}$  原子、 $\text{H}$  原子以及  $\text{OH}$  自由基的最大摩尔浓度逐渐降低.  $\text{CO}_2$  的热效应会降低火焰的峰值温度,如图4所示.  $\text{CO}_2$  所引起的化学效应主要包含以下两个反应:



文献[8]对甲烷氧化的主要过程的研究表明,  $\text{CH}_4$  与  $\text{O}$  原子、 $\text{H}$  原子以及  $\text{OH}$  自由基反应生成  $\text{CH}_3$ , 而  $\text{CH}_3$  与  $\text{H}$  原子进一步反应生成  $\text{CH}_2$  以及  $\text{CH}$ . FengShan Liu 等<sup>[9]</sup>的研究表明, 辨别燃烧中  $\text{NO}$  的形成机理的方法不应当取决于  $\text{NO}$  最终是通过何种途径形成的, 而是取决于氮分子是如何转变为氮原子和含氮自由基的. 在甲烷/空气扩散火焰中, 氮原子的形成是来自  $\text{N}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{N}$  以及  $\text{N}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{N}$  这两种途径, 这是典型的快速型  $\text{NO}$  的氮转化方式. 当  $\text{CO}_2$  被添加到燃料侧以后, 会引起  $\text{O}$  原子、 $\text{H}$  原子以及  $\text{OH}$  自由基浓度的减少, 从而导致反应中  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$  自由基的摩尔浓度的减少, 进而使得  $\text{N}$  原子的生成受到抑制, 最终减少了快速型  $\text{NO}$  的生成量. 所以, 添加  $\text{CO}_2$  会抑制甲烷/空气扩散火焰中  $\text{NO}$  的排放.

## 4 结论

添加  $\text{CO}_2$  时,  $\text{NO}$  的生成量随着  $\text{CO}_2$  稀释浓度的增加而单调下降, 数值模拟的结果与实验结果的变化趋势基本一致. 其原因在于  $\text{CO}_2$  的稀释效应、热效应以及化学效应可以降低火焰的温度、降低  $\text{O}$  原子、 $\text{H}$  原子、 $\text{OH}$  自由基以及  $\text{CH}$  自由基的最大摩尔浓度, 从而抑制了快速型  $\text{NO}$  的形成.

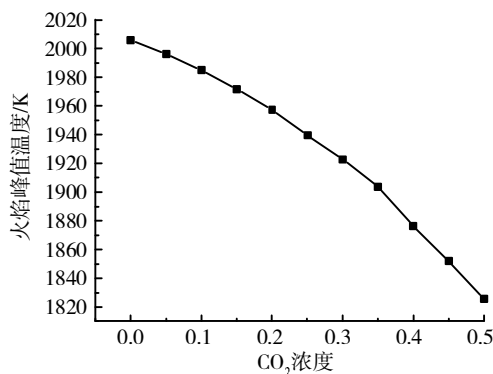


图4 火焰峰值温度随  $\text{CO}_2$  浓度的变化趋势

Fig.4 Variation of peak temperature at different  $\text{CO}_2$  fractions

## [参考文献] (References)

- [1] Liu F, Guo H, Smallwood G J, et al. The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and  $\text{NO}_x$  formation [J]. Combustion and Flame, 2001, 125: 778-787.
- [2] Jeong Park, Seung-Gon Kim, Kee-Man Lee, et al. Chemical effect of diluents on flame structure and  $\text{NO}$  emission characteristics in methane/air counterflow diffusion flame [J]. Int J Energy Res, 2002, 26: 1141-1160.
- [3] 杨浩林, 赵黛青, 鲁冠军.  $\text{CO}_2$  稀释燃料对富氧扩散燃烧中  $\text{NO}_x$  生成的抑制作用 [J]. 热能动力工程, 2006, 21(1): 43-47.  
Yang Haolin, Zhao Daiqing, Lu Guanjun. The role played by  $\text{CO}_2$  diluted fuel in suppressing  $\text{NO}_x$  formation during an oxygen-enriched diffusion combustion process [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2006, 21(1): 43-47. (in Chinese)
- [4] Guo H, Liu F, Smallwood G J, et al. Numerical study on the influence of hydrogen addition on soot formation in a laminar ethylene/air diffusion flame [J]. Combustion and Flame, 2006, 145: 324-338.
- [5] Liu Z, Liao C, Liu C, et al. Implicit multigrid method for modeling 3D turbulent diffusion flames with detailed chemistry [C]// Reno: 33rd Aerospace Science Meeting and Exhibit, 1995.
- [6] Smith G P, Golden G M, Frenklach M, et al. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech), 1995.
- [7] Kee R J, Rupley F M, Miller J A. CHEMKIN-II: a fortran chemical package for the analysis of gas-phase chemical kinetics [C]// Albuquerque: Sandia Report No SAND89-8009, Sandia National Laboratories, 1989.
- [8] Guo H, Neill S W, Smallwood G J. A numerical investigation of  $\text{NO}_x$  formation in counterflow  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Air}$  diffusion flames [C]// Chicago: International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2006.
- [9] Guo H, Liu F, Smallwood G J, et al. Effects of radiation model on the modeling of a laminar coflow methane/air diffusion flame [J]. Combustion and Flame, 2004, 138: 136-154.

[责任编辑: 刘 健]