

信息技术应用

以甲醇为辅助燃料的超临界水热燃烧反应器数值模拟研究

张洁^{1*}, 王树众², 卢金玲¹, 王波¹, 陈森林¹

(1.西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地(西安理工大学), 陕西 西安 710048;
2.西安交通大学能源与动力工程学院热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:对容积式超临界水热燃烧反应器内的燃料与氧化剂的混合与燃烧反应的物理化学过程进行模拟研究,揭示了反应参数、燃料特性及反应器喷嘴尺寸对反应器内温度场、浓度场和燃烧反应速率场的影响规律。研究结果表明,同轴喷射的非预混水热火焰发生化学反应的区域是狭窄的,并且反应器内的最高温度出现在以轴线上出现化学当量的轴向距离定义的火焰长度位置处。初始燃料浓度的增加会使反应器内的火焰温度升高、火焰长度延长;氧化系数的增大,不仅降低了火焰温度,并且可以缩短水热火焰长度;随着入射速度的增加,反应器内开始出现最高温度的位置远离反应器入口,火焰位置延迟。

关键词:超临界水热燃烧;反应器;模拟;甲醇

中图分类号:TK16

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)06-0184-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.044

Numerical simulation for supercritical hydrothermal combustion reactor using methanol as auxiliary fuels

ZHANG Jie^{1*}, WANG Shu-zhong², LU Jin-ling¹, WANG Bo¹, CHEN Sen-lin¹

(1.State Key Laboratory Base of Eco-hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2.School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Simulation on the physical and chemical process of mixing and combustion between fuels and oxidants in a volumetric type supercritical hydrothermal combustion reactor is studied. The influences of reaction parameters, characters of fuels and nozzle size of reactor on the temperature, concentration and reaction rate fields in the reactor are discovered. It is found that during non premix hydrothermal flames the area with happening of chemical reaction is narrow, which happens only at the interface between the fuel and oxidant flows. The maximum temperature in reactor appears at the position of flame length. Both the flame temperature and flame length increases with the initial fuel concentrations. The increment of oxidation coefficient not only can decrease the flame temperature, but shortens the flame length. Finally, the distance between the flame and the reactor inlet will extend when the flow inlet velocity increases, and the flame position is delayed.

Key words: supercritical hydrothermal combustion; reactor; simulation; methanol

超临界水热火焰是一种新的燃烧方式,发生在温度高于可燃物自燃温度的超临界水氧化过程中,当有机物浓度足够高,并且温度高于其自燃温度的条件下,有可能形成水热火焰^[1-4]。在超临界水热火焰的条件下,有机污染物可以在数毫秒的停留时间内完全降解,并且不会产生传统燃烧过程引起的燃烧副产物(如NO_x、二噁英等)。引入水热火焰的辅助式超临界水氧化过程相对于传统超临界水氧化技术具有明显的优势。

(1)有机污染物在超临界水热火焰中可以在数毫秒的反应时间内实现完全降解,进而有效减小反应器体积。

(2)当选择容积式辅助超临界水氧化反应器

时,物料以亚临界温度入射,燃烧氧化反应仍可进行,从而避免预热阶段的堵塞和腐蚀问题。

(3)较高的操作温度有利于能量回收。

超临界水热燃烧反应器是系统中的核心设备,在保证燃料稳定着火、快速燃尽的基础上,尽可能降低燃料预热温度,还需实现对反应器冷却保护、脱盐除渣、腐蚀防控等功能^[5-10]。为了深入地了解超临界水热燃烧反应器内的燃烧反应,本文中初步设计了一个8.33 L/h的容积式水热燃烧反应器,以甲醇溶液为辅助燃料。通过CFD数值模拟软件对反应器内的燃烧反应进行模拟,得到不同运行参数条件下反应器内的温度场、燃烧反应速率、反应物浓度场等。

收稿日期:2016-11-02;修回日期:2017-04-11

基金项目:国家自然科学基金(21606176);陕西省教育厅开放基金(15JK1546);西安理工大学科学研究计划项目(2015CX012)

作者简介:张洁(1988-),女,博士,讲师,研究方向为超临界水技术,通讯联系人,029-82312187, jiezhang26@126.com。

1 模型的建立

1.1 物理模型

模拟中所采用的物理模型如图1所示,采用径向同轴混合器,甲醇溶液由芯管进入反应室,氧气进入外环隙,反应室内径为40 mm,长度为150 mm,甲醇芯管内径为2.5 mm,氧气环隙通道尺寸为2.5 mm,燃烧反应产物从反应室底部出口流出。

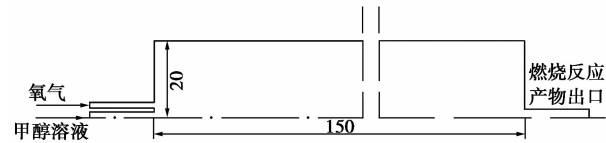


图1 物理模型

1.2 模型构建

由于反应器为轴对称结构,采用二维坐标模型。采用 $k-\epsilon$ 湍流模型,化学反应与湍流的耦合模拟采用涡耗散概念模型,化学反应速率通过阿累尼乌斯动力学方程进行模拟,动力学参数选择 Brock 等^[11] 得出的甲醇超临界水氧化总体一阶反应动力学模型: $A = 1.995 \times 10^{12}$; $Ea = 326\ 570\ \text{J/mol}$ 。

2 模拟结果与讨论

2.1 超临界水反应器中的甲醇扩散水热燃烧过程

表1显示的是反应器模拟边界条件。

表1 反应器模拟边界条件

影响因素	燃料质 量分 数/%	燃料流 量 F_f / ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	燃料入 射速度/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	F_{O_2} / ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	氧化 系数 Φ	预热 温度 T_0/K
燃料浓度的影响						
A-1	8	2.310	0.59	0.556	2	673
A-2	12	2.310	0.59	0.833	2	633
A-3	15	2.310	0.59	1.042	2	573
A-4	18	2.310	0.59	1.250	2	573
A-5	20	2.310	0.59	1.389	2	573
氧化系数的影响						
B-1	15	2.310	0.59	0.781	1.5	573
B-2	15	2.310	0.59	0.911	1.75	573
B-3	15	2.310	0.59	1.042	2	573
B-4	15	2.310	0.59	1.302	2.5	573
燃料进口入射动量的影响						
C-1	15	2.310	0.44	1.042	2	573
C-2	15	2.310	0.59	1.042	2	573
C-3	15	2.310	0.79	1.042	2	573

图2分别显示了反应器内的阿累尼乌斯反应速率、温度、甲醇净反应速率、甲醇摩尔浓度、流体速度和比热容计算云图,在下面的分析中 x 表示不同轴向断面至喷嘴出口的距离, r 表示由射流轴心算起的径向尺寸。

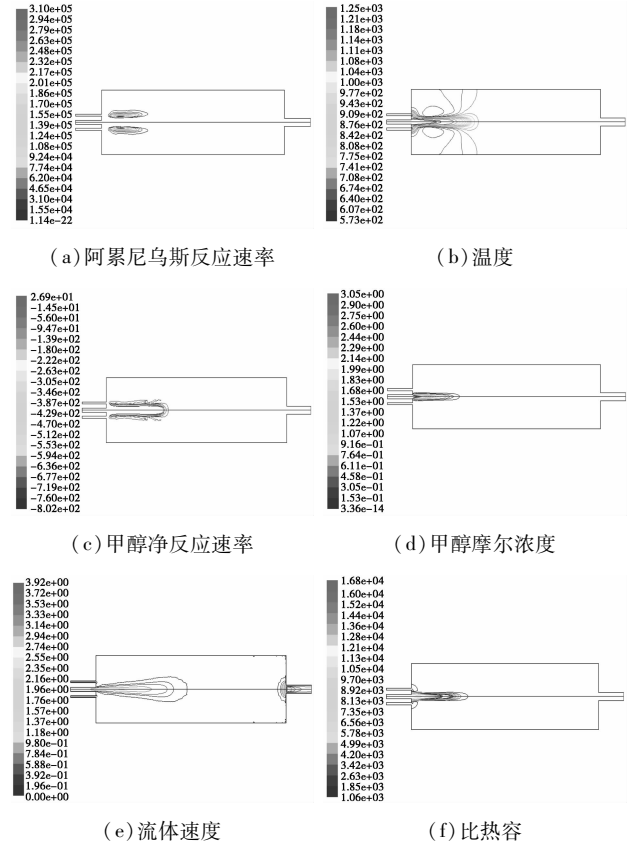


图2 反应器内质量分数15%甲醇溶液水热燃烧模拟计算云图

对于质量分数15%的甲醇溶液进入反应器进行水热燃烧反应,其阿累尼乌斯反应速率等高线图如图2(a)所示,反应速率在2股流体的交界面上达到最大值,并且反应也主要发生在这个区域,说明在整个火焰中,发生化学反应的区域是狭窄的。根据温度云图显示,燃烧反应的高温区也产生在入口射流的周围,并且反应器内的峰值温度出现在甲醇溶液与氧气进入反应器后混合的交界面上,与反应速率最大值出现在同样的位置。

从等温线图、流速、甲醇摩尔浓度云图可以看出,入口射流处存在一个射流核心,在这个区域里,黏性力和扩散作用还不起作用,流体的温度、流速和浓度均匀且保持不变,等于喷嘴出口值。在气流核心与射流边界之间,黏性力和质量扩散在射流区域内开始起作用,燃料流体的浓度和速度都沿着轴向方向单调减小,并在射流边界处减小为零,这个区域

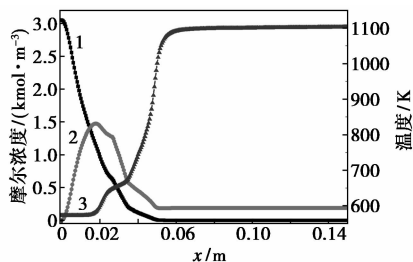
被称为射流基本段。而在射流基本段内,射流流体的温度是逐渐增加的,从入口的亚临界温度 573 K 逐渐被加热至超临界进一步增加至燃烧平衡温度,这个在射流区温度由亚临界转变为超临界状态的现象在比热容 C_p 等高线图中可以明显地看到。

对扩散火焰表面的定义,如式(1)所示。对于过氧燃烧,火焰长度被定义为轴线上氧化系数为 1.0 的轴向距离^[12],如式(2)所示。

$$\text{火焰表面} = \text{当量比等于 1 的点的轨迹} \quad (1)$$

$$\Phi(r = 0, x = L_f) = 1 \quad (2)$$

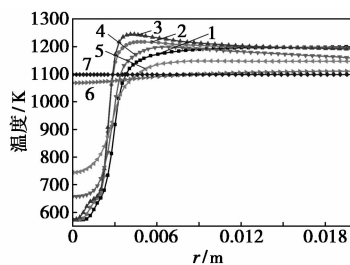
根据对火焰长度的定义,列出了轴线方向上甲醇浓度以及折算后的氧分子摩尔浓度变化曲线,如图 3 所示,那么 2 曲线的交点即为化学当量点 ($\Phi = 1$),而交点的横坐标就是火焰长度,从图中可以看出,对于质量分数 15% 的甲醇溶液在氧化系数 2.0 的条件下进行超临界水热燃烧反应,其火焰长度为 0.016 0 m。而在火焰长度所对应的轴线上流体温度仍为入口预热温度 573 K。火焰面之后轴线上的氧分子浓度随着轴线距离上升至最大值后又逐渐降低,这是因为火焰面之前, O_2 被喷入反应器后由于燃料主射流卷吸的作用被吸入射流,所以 O_2 的摩尔浓度逐渐升高,而在火焰面之后,卷吸作用逐渐减弱, O_2 向射流中心的流动通过扩散作用来进行,并且由于燃烧反应的进行,射流周围区域中的 O_2 浓度也逐渐降低,所以能达到射流中心的 O_2 量进一步降低。而对于轴线上的甲醇摩尔浓度,随着远离反应器喷口,浓度一直降低,这是因为入射的燃料射流中甲醇向射流表面扩散,并且沿着轴线距离在射流表面上一直被燃烧消耗,甲醇基本被消耗完的轴向距离 x 为 0.053 5 m,在射流消失的位置 $x = 0.061$ 0 m 附近。并且在这个轴向位置处, O_2 浓度和流体温度也同步达到平衡状态,平衡温度为 1 104 K。



1—甲醇摩尔浓度;2—氧分子摩尔浓度;3—温度
 $w_f = 15\%, T_0 = 573 \text{ K}, \Phi = 2.0$

图 3 轴线上 ($r = 0.0$) 的甲醇摩尔浓度、氧分子摩尔浓度与温度随轴线距离的变化
根据以上论述,化学当量比的轴向横断面 ($x =$

0.015 9 m) 和甲醇基本被消耗完的横断面 ($x = 0.053$ 5 m) 上的径向温度分布如图 4 所示。可以看出 x 在 0.005 0~0.053 5 m 的横断面上,轴线上的温度总是最低,随着向反应器边界延伸,流体温度逐渐增加。这是因为 $x \leq 0.053$ 5 m 的横断面中心也是射流中心,由于混合所引起的热量转移不明显,并且 $x \leq 0.015$ 9 m 区域的轴线中心还处于射流核心区,扩散作用还不起作用,所以此处的核心温度还是燃料流的入射温度 573 K。在化学当量比横断面 ($x = 0.015$ 9 m) 上,流体温度在径向上出现反应器内火焰温度 T_f 的最大值 1 245 K,将水热燃烧反应器内的最高流体温度定义为火焰温度。另外在化学当量比横断面附近的径向面 $x = 0.010$ 0 m 和 $x = 0.030$ 0 m 上也出现温度最大值,并且离化学当量比轴向面越远,流体温度越低,进一步说明了在水热燃烧反应器内,在达到火焰顶端之前,高温区是一个环形区域。轴线上的 $x = 0.053$ 5 m 处,甲醇基本被消耗完,此处的射流也基本消失,根据图 4 显示径向温度分布也趋于平坦。随着进一步远离物料进口,在 $x = 0.080$ 0 m 位置的径向温度已经分布一致,等于反应器平衡温度 1 104 K。



1— $x = 0.005$ 0; 2— $x = 0.010$ 0; 3— $x = 0.015$ 9; 4— $x = 0.030$ 0;
5— $x = 0.040$ 0; 6— $x = 0.053$ 5; 7— $x = 0.080$ 0
 $w_f = 15\%, T_0 = 573 \text{ K}, \Phi = 2.0$

图 4 不同横断面上的径向温度分布

2.2 燃料初始浓度的影响

根据 Wellig 等^[9]对甲醇超临界水热燃烧研究的实验结果,随着燃料初始温度的增加,水热火焰反应器运行过程中能够产生火焰的燃料入射温度降低。根据文献中的结果,确定了 CFD 模拟中,不同的甲醇浓度所需的入射温度,具体如表 1 所示。

图 5 显示的是不同甲醇浓度对超临界水热燃烧反应器内火焰温度 T_f 、物料出口温度 T_{out} 及火焰长度 L_f 的影响,从图中可以看出,甲醇质量分数从 8% 增加至 20%,火焰温度从 1 140 K 上升至 1 534 K,即质量分数 8% 和 12% 的甲醇溶液的预热温度比较高 (673 K 和 633 K)。对于反应器出口的流体温度,

由于质量分数 8% 所对应的预热温度比较高,根据能量守恒,反应器出口的流体温度要比质量分数 12% 的甲醇溶液高。另外,将模拟结果与 Wellig 等^[9]所得到的甲醇超临界水热燃烧实验结果进行对比,可以得出对于质量分数 8%~15% 的甲醇溶液,计算得到反应器出口平衡温度为 1 068~1 104 K,而实验所得到的燃烧室出口流体温度为 929~963 K,计算结果比实验结果稍高,这是因为 Wellig 等的实验过程中,有一股温度为 573 K 的废水对燃烧室进行冷却;对于质量分数 18%~20% 的甲醇溶液,计算得到反应器出口平衡温度为 1 272~1 378 K,而实验所得到的燃烧室出口流体温度为 990~1 053 K,此时计算结果比实验结果高 200~300 K。这是因为计算过程中为了方便与质量分数 15% 的甲醇溶液水热燃烧进行对比,对质量分数 18% 和 20% 工况进行计算时,燃料预热温度选择的是质量分数 15% 甲醇溶液的熄火温度 573 K,而实际实验过程中,质量分数 18% 和 20% 甲醇溶液的预热温度为 523 K,并且实验过程中仍存在燃烧室外壁废水的冷却作用,因而计算结果与实验结果之间的偏差在误差范围之内。

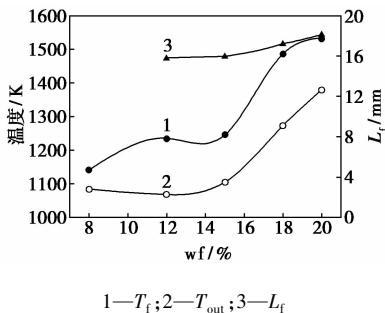


图 5 不同甲醇浓度对超临界水热火焰反应器内的火焰温度 T_f 、反应器出口流体温度 T_{out} 和火焰长度 L_f 的影响

2.3 氧化系数的影响

图 6 显示的是不同氧化系数条件下火焰温度 T_f 、反应器出口流体温度 T_{out} 和火焰长度 L_f 。氧化系数 Φ 从 1.5 增加至 2.5, T_f 的变化范围为 1 267.9~1 210 K, T_{out} 的变化范围为 1 123.5~1 084.7 K。这与甲醇溶液的超临界水热燃烧详细反应动力学机理 DCKM 模拟结果所得出的结论是一致的^[10],随着氧化系数的增加,反应体系的平均比热容降低速度比燃烧热的降低速度要慢,进而反应温度随着氧化系数的增加而降低。另外,随着氧化系数的增加, L_f 缩短。火焰长度缩短说明了轴线上甲醇的浓度降低速度加快,也就是说甲醇反应速率增加。对于同轴

入射 2 股流体,燃料射流卷吸外环隙喷出的 O_2 实现混合与反应,氧化系数增加,环隙中喷入的氧化剂流体增多,2 股射流相互间的引射作用也增大,那么与燃料混合的氧化剂量不仅增多,而且 2 股流体间的混合作用也增大,进而促进了甲醇的燃烧反应,使轴线上的甲醇浓度的下降速率加快,火焰长度 L_f 缩短。

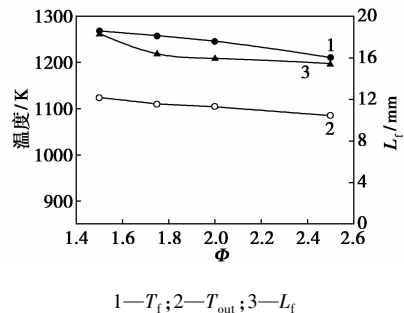


图 6 不同甲醇浓度对超临界水热火焰反应器内的火焰温度 T_f 、反应器出口流体温度 T_{out} 和火焰长度 L_f 的影响

2.4 入射动量的影响

根据模拟结果得出,随着入射速度的增加,反应器内开始出现最高温度的位置远离反应器入口,说明较高的入射速度延迟了火焰的位置,这与 Bermejo 等^[12]和 Cabeza 等^[7]进行异丙醇的水热燃烧实验研究所得出的结论一致。燃料溶液的入射速度越高,反应器内的最高温度区域范围变大,火焰区被拉长,但是反应器内的最高温度和反应器出口的流体平衡温度与燃料溶液入射速度的关系不大,3 个速度所对应的火焰温度和反应器出口流体温度分别保持在 1 300 K 和 1 100 K,说明入射速度对稳态下火焰温度和流体出口平衡温度影响不大。较高的燃料入射速度对水热燃烧反应器的运行安全性是不利的。另外,图 7 显示不同入射速度条件下的火焰长度,燃料的入射速度还会明显地改变火焰长度,随着入射速度增加,火焰长度明显增大。根据 2.1 部分的论述,火焰长度轴向位置处会出现反应器内的最高温度,火焰长度的延长说明了燃料初始速度的增加导致了反应器内火焰位置延迟。

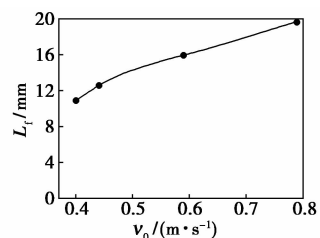


图 7 不同燃料溶液入射速度对反应器内的火焰长度影响

3 结论

通过数值模拟的研究方法,对扩散超临界水热火焰反应器内燃料与氧化剂的混合与燃烧反应耦合的物理化学过程进行了研究。超临界水热燃烧反应器运行过程中,同轴喷射的燃料溶液主射流卷吸周围氧化剂介质,2种介质沿不同的方向向火焰表面扩散,在火焰面上实现混合并且发生化学反应。增加初始燃料浓度,不仅会使超临界水热燃烧反应器内的火焰温度升高,甲醇质量分数从8%增加至20%,火焰温度从1 140 K上升至1 534 K,而且导致火焰长度延长,这对于反应器运行的安全性是不利的。增大氧化系数,不仅降低了火焰温度,氧化系数从1.5增加至2.5,火焰温度从1 270 K降低至1 210 K,并且可以缩短水热火焰长度,进而提高反应器运行的安全性。最后,随着入射速度的增加,反应器内开始出现最高温度的位置远离反应器入口,火焰位置延迟。

参考文献

- [1] Cabeza P, Queiroz J P S, Arca S, *et al.* Sludge destruction by means of a hydrothermal flame[J]. Optimization of Ammonia Destruction Conditions, 2013, 232: 1-9.
- [2] Queiroz J P S, Bermejo M D, Cocero M J. Kinetic model for isopropanol oxidation in supercritical water in hydrothermal flame regime and analysis[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 76: 41-47.
- [3] Cabeza P, Silva Queiroz J P, Criado M, *et al.* Supercritical water oxidation for energy production by hydrothermal flame as internal heat source[J]. Experimental Results and Energetic Study, 2015, 90

(2): 1584-1594.

- [4] Queiroz J P S, Bermejo M D, Mato F, *et al.* Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: Efficient and clean energy production from waste[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2015, 96: 103-113.
- [5] Serikawa R M, Usui T, Nishimura T, *et al.* Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: Investigation in a pilot scale continuous reactor[J]. Fuel, 2002, 81: 1147-1159.
- [6] Bermejo M D, Cabeza P, Queiroz J P S, *et al.* Analysis of the scale up of a transpiring wall reactor with a hydrothermal flame as a heat source for the supercritical water oxidation[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 56: 21-32.
- [7] Cabeza P, Bermejo M D, Cristina J, *et al.* Experimental study of the supercritical water oxidation of recalcitrant compounds under hydrothermal flames using tubular reactors[J]. Water Research, 2011, 45: 2485-2495.
- [8] Wellig B, Lieball K, Rudolf von Rohr P. Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, 34: 35-50.
- [9] Wellig B, Weber M, Lieball K, *et al.* Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 49: 59-70.
- [10] Zhang J, Wang S, Xu D, *et al.* Kinetics study on hydrothermal combustion of methanol in supercritical water[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 98: 220-230.
- [11] Brock E E, Oshima Y, Savage P E, *et al.* Kinetics and mechanism of methanol oxidation in supercritical water[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100: 15834-15842.
- [12] Bermejo M D, Jiménez C, Cabeza P, *et al.* Experimental study of hydrothermal flames formation using a tubular injector in a refrigerated reaction chamber. Influence of the operational and geometrical parameters[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 59: 140-148. ■

盛禧奥 2017 Automotive Innovation Day 在北京隆重举行

2017年5月12日盛禧奥在北京举办2017 Automotive Innovation Day,向业界领先汽车OEM及零部件制造商介绍将在中国生产的本体法MAGNUM ABS材料,并共同探讨最新的汽车材料技术发展,同时向业界展示创新的汽车材料及零部件,推动汽车行业的创新发展。

对于汽车行业来说,消费者需要高性能的车体和车厢设计,享受安全舒适又环保的驾驶体验;而汽车OEM则希望提高生产效率和质量,同时降低成本。而MAGNUM ABS树脂以本体聚合工艺生产,能够实现低气味和低光泽,并同时兼顾耐热和韧性。该材料以性能卓越、颜色和批次间品质一致、节省成本等特点,深受汽车主要OEM青睐,在北美

及欧洲市场享誉已久。

为方便中国客户,盛禧奥致力在临近客户需求的地方生产材料,因此,将于今年采用与欧洲一样的技术和生产方法在中国本地生产高性能MAGNUM ABS和高耐热级MAGNUM ABS树脂,并保证产品质量全球一致。

盛禧奥高性能塑料业务部亚太区销售总监刘大煜表示,中国的汽车产业发展迅猛,潜力巨大,是盛禧奥非常重视的市场。在汽车主要产地进行材料本地化生产,将增强其满足客户材料需求以及支持客户零部件认可过程的能力。而中国这个全新的ABS产能将可以帮助盛禧奥满足未来中国市场快速增长的材料需求。(盛禧奥)