

采用详细化学反应机理模拟燃烧污染物 生成的研究进展*

郭啸峰 魏小林[†] 张宇 李森

中国科学院力学研究所, 等离子体与燃烧中心, 北京 100190

摘要 结合燃烧污染物数值模拟研究的发展和现状, 阐述了采用详细化学反应机理进行模拟的方法, 重点介绍了详细化学反应机理模型以及机理简化方法, 概括综述了湍流燃烧模拟方法, 并结合具体实例, 展示了这个领域取得的成果, 最后通过分析, 指出了发展前景和可以取得突破性进展的方向.

关键词 详细化学反应机理, 机理简化方法, 湍流燃烧, 燃烧污染物, 数值模拟

1 引言

当今社会, 能源危机日益显著, 社会对于能源高效利用的呼声越来越高. 此外, 由于燃烧产物中有害物质的过度排放, 对环境造成了严重的危害. 如何高效清洁地利用能源, 成为全社会关注的焦点.

在燃烧领域的研究中, 尤其在工程应用中, 一般采用简单反应机理, 即通观模型 (global mechanism) 来研究燃料燃烧和污染物排放, 由于该方法无法考虑到中间产物和自由基对反应进程的影响, 已经不能满足高效清洁利用能源的要求. 因此, 很多学者开始采用详细反应机理来研究燃料的燃烧过程.

在实际的燃烧设备和装置中, 燃烧多是大雷诺数或者大格拉晓夫数下的湍流燃烧. 湍流流动能够使反应物的混合增强, 使热传导和活性物质的扩散速率提高; 湍流引起的火焰面皱褶能够增大反应面积, 提高燃料的燃烧效率; 湍流燃烧能够增加火焰传播速度, 使火焰更短, 燃烧室尺寸更加紧凑. 因此, 湍流燃烧在实际工程中得到了广泛的应用. 研究湍流燃烧对能源高效利用和污染物控制都具有重要的意义.

由于湍流流动和燃烧的复杂性, 人们很难得到分析解, 加之昂贵的实验成本, 使得理论和实验

在燃烧理论的研究中受到了很大的限制. 最近 20 年, 由于计算机硬件的飞速发展, 以及数值算法的逐步成熟, 使得数值模拟成为研究湍流燃烧污染物生成 (如 CO , NO_x , SO_x 和 soot 等) 的有力工具. 建立相对完善的详细反应机理, 并对其做合理的简化, 然后结合计算流体力学 (computational fluid dynamics, CFD) 方法, 将湍流燃烧与 CFD 进行耦合求解, 已经成为当今燃烧领域研究的热点方向.

本文正是基于这种研究思路, 结合相关文献的分析, 说明采用详细化学反应机理进行湍流燃烧污染物生成数值模拟的具体方法、步骤和最新进展. 在第 1 部分引言之后, 第 2 部分介绍污染物详细化学反应机理模型的典型代表及其发展现状; 第 3 部分总结机理简化中具有代表性的 3 类方法; 第 4 部分说明 CFD 模拟的方法和发展前景; 第 5 部分介绍湍流燃烧与 CFD 进行耦合求解的一些模型和方法; 第 6 部分结合已有的成果, 对数值模拟方法进行更全面的展示; 最后一部分对湍流燃烧污染物生成的数值模拟方法进行总结, 并对其未来的发展提出一些展望.

2 详细化学反应机理

随着计算流体力学、计算传热学和计算燃烧学的飞速发展, 以及能源高效清洁燃烧的要求, 对

收稿日期: 2010-07-14, 修回日期: 2010-09-22

* 国家自然科学基金项目 (50776099), 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KGCX2-YW-321) 资助

[†] E-mail: xlwei@imech.ac.cn

于燃烧的数值模拟,已经具体到模拟流场中主要组分浓度分布、温度分布以及污染物排放等精细的领域,这些需要详细化学反应机理来描述.近20年来,随着对燃烧反应研究的不断深入和发展,详细化学反应机理模型也不断完善.在燃烧污染物CO、NO_x等模拟方面,GADM98和GRI-Mech 3.0两个详细化学反应机理得到了较多的应用.此外,对硫化物SO_x和碳烟生成的模拟,也提出了一些详细反应机理模型.

2.1 CO和NO_x详细化学反应机理

CO是不完全燃烧时产生的未燃成分,不仅降低燃烧效率,而且容易导致中毒.一般情况下,燃烧温度过低、氧气或空气量不足,都会产生CO.氮氧化物(NO_x)也是一种危害性气体,它不但刺激人的呼吸系统、破坏臭氧层,而且还是造成光化学烟雾的主要物质之一.NO_x的生成机理有3种,即热力型、快速型和燃料型.热力型NO_x是空气中的氮气在高温下氧化而形成,其生成可用泽尔多维奇(Zeldovich)机理来表达;快速型NO_x是在燃料过浓区,在火焰面上大量生成,由费尼莫尔(Fenimore)理论表述;燃料型NO_x中的氮则是来源于燃料,它是燃料中含有的氮化合物的在燃烧过程中热分解后氧化生成.

目前燃烧领域对气相反应研究得相对透彻,其中比较有代表性的是GADM98和GRI-Mech 3.0两个详细化学反应机理,它们被广泛应用于气体燃烧以及煤粉挥发份燃烧等数值模拟工作中,经过众多学者检验和使用,它们对CO和NO_x污染物排放的模拟与实验符合得较好.

GADM98详细化学反应机理由Miller-Bowman机理发展而来^[1].Miller-Bowman机理包括51种组分和259个基元反应^[2],受到人们的广泛重视,如Kim等^[3]应用此机理研究了甲烷-氢气湍流燃烧火焰在绕过钝体时NO的生成情况.1998年,Glarborg等^[1]在研究碳氢和氮氧化物在燃烧器流动中的相互作用时,以此为基础,忽略一些特定的组分和反应,并结合自己的研究工作和实验结果,加入更多的碳氢和氮氧化物的化学反应,最终形成了包含64种组分和438个基元反应的GADM98机理,它是C₁-C₂碳氢燃料与氮氧化物的均相反应机理,也是针对C/H/O/N的化学反应系统之一.例如,Han等^[4]选用了GADM98详细化学反应机理模拟煤粉燃烧中再燃与喷氨时对NO_x还原的影响;Magel等^[5]也选用了此机理研究湍流在燃烧反

应器中的流动.

GRI-Mech是若干研究小组合作,在美国气体动力学研究所(Gas Research Institute)的支持下,在Frenklach等的优化技术基础上提出的标准甲烷氧化机理,在不断的更新中,由最初的1.2版本,发展到包含49种组分和277个基元反应的2.11版本^[6].随后在此基础上,更新、改进和扩展了动力学机理,加入了丙烷和C₂物质氧化产物,以及甲醛和NO形成和再燃的机理,最终发展为涵盖C/H/O/N/Ar,包含53种组分和325个基元反应的GRI-Mech 3.0详细化学反应机理,其中包含有11种C₂组分(C₂H, C₂H₂, HCCO, C₂H₃, CH₂CO, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, HCCOH, CH₂CHO, CH₃CHO)和2种C₃组分(C₃H₈, C₃H₇)^[7].Zhou等^[8]应用此机理对旷野火焰中裂解气体的燃烧机理进行简化和研究;Han等^[9]在模拟煤粉燃烧中的甲烷再燃对NO_x还原影响时也应用了此反应机理.值得一提的是,GRI-Mech机理是针对甲烷天然气燃料进行优化的,它并不包含天然气中其他碳氢组分,如乙烷和丙烷等的燃烧反应;同时,由于优化中不包括与其他燃料相关的对象,因此,即使该机理包含诸如甲醇、丙烷、乙烯和乙炔等组分,GRI-Mech也不适用于这些物质构成的纯燃料的燃烧^[7].

GADM98和GRI-Mech 3.0详细化学反应机理是目前应用较多的两个污染物生成的燃烧动力学模型.在这些机理的基础上,补充适当的反应,可以研究更多的现象.例如,Xu等^[10-11]在研究选择性非催化还原技术SNCR(selective non-catalytic reduction)减少NO_x排放时,将GRI-Mech2.11机理应用于碳氢火焰,并结合B96机理研究SNCR的NO_x减排效果.

尽管气相详细化学反应机理不断发展,尤其是对甲烷燃烧的研究更加丰富了,但是气相详细化学反应机理还有待完善.因为大多数机理只是集中于研究结构简单的气体,如甲烷等.况且,即使是目前广泛应用的标准甲烷氧化机理GRI-Mech 3.0,也并不完善,Curran^[12]在研究甲烷的燃烧时指出,当温度低于大约1175 K时,反应CH₃O₂ + CH₃ → CH₃O + CH₃O变得非常重要,而3.0版本的机理中并没有包含CH₃O₂组分及其相关反应.

由于高能量密度的大分子混合物的广泛应用,对于油裂解时污染物生成的研究也逐步开展起来,它的详细反应机理一般包括上百种组分以及近千个基元反应.Honnet等提出的由80%的正癸烷,

20%的 1,2,4- 三甲基苯组成 (以质量计) 的航空燃油, 其详细化学反应机理包含有 122 种组分和 900 个基元反应^[13]. 此外, 发电厂应用较多的煤粉, 其燃烧过程分为两步, 即挥发份的析出和燃烧, 以及焦炭颗粒的燃烧. 焦炭无论在煤中的质量百分比还是发热量百分比都是主要的 (见表 1), 因此煤的燃烧速度及燃尽时间主要由焦炭决定. 然而, 在目前的研究工作中, 多是对挥发份的主要气相组分 (如 CO, H₂, CH₄ 等) 的燃烧采用详细反应机理进行计算, 而碳的表面反应机理, 由于其成分的复杂性和多样性, 发展并不成熟, 多是依赖简单的反应机理. 此外, 研究表明, 当温度较低或煤粉颗粒很小时, 可以略去空间的气相反应^[14]. 由此可见, 对于油的裂解和碳的表面反应机理, 同样有待进一步的研究和发展.

表 1 典型煤种中焦炭可燃成分及发热量^[14]

燃料种类	焦炭占可燃成分的重量/%	焦炭占煤发热值的份额/%
无烟煤	96.5	95
烟煤	57~58	59.5~83.5
褐煤	55	66
泥煤	30	40.5
木柴	15	20

2.2 SO_x 详细化学反应机理

燃料中的硫可分为有机硫和无机硫两大类. 以煤粉的燃烧为例, 有机硫构成煤分子的一部分, 在煤中均匀分布, 它的主要存在形式是硫茂, 是煤中最普通的含硫有机结构, 其余的有机硫有硫醇 R—SH, 硫化物 R—S—R, 二硫化物 R—S—S—R. 无机硫主要成分为黄铁矿, 它在煤中呈独立相弥散分布. 煤受热后, 在热解释放挥发份的同时, 煤中的有机硫和无机硫也挥发出来.

Glarborg 提出的包含 15 种主要组分和 67 个基元反应的硫化学详细反应机理^[15], 是一个相对完善的机理库, 涉及 H, S, O 三种元素. 由于前人提出的高温条件下硫化学反应机理在热化学、反应过程以及动力学数据等方面存在不确定性, 所以 Glarborg 对其进行了补充和修改, 加入了 HSO₂/HOSO, HSOH/H₂SO 和 HOSO₂ 复合物, 并对一些硫化物的热力学性质重新进行了评估和测量, 最后用 QRRK(quantum Rice-Ramsperger-Kassel) 理论对反应系统进行了分析. 分析显示, SO₂ 与 O 的反应是 SO₂ 最重要的消耗反应, 而 SO₂ 与 OH 和 H 的反应变得相对不重要, 因为 OH 与

SO₂ 的反应产物 HOSO₂ 由于不稳定, 会很快发生逆向分解, 而 SO₂ 与 H 所生成的 HOSO 虽然稳定, 但是由于 H 的浓度很低, 所以限制了反应的重要程度. 此外, SO₃ 与 SO₂ 的相对浓度, 取决于 SO₃ 的生成反应 SO₂+O+M 和 SO₃ 与 O 或 HO₂ 进行的消耗反应之间的竞争结果. 该机理与实验结果对比符合较好, 得到了较多应用. 例如, 魏小林等^[16] 应用此硫化学详细反应机理, 加上 GADM98 详细反应机理, 模拟了煤粉燃烧中 NO_x 和 SO_x 生成.

针对 SO_x 进行数值模拟的硫化学详细反应机理, 学者提出了多种机理模型, 比如 Glassman^[17] 以及英国 Leeds 大学^[18] 的硫化学详细反应机理. Leeds 大学硫化学详细反应机理还在不断丰富和发展, 最新的硫化学机理为 5.2 版本, 于 2005 年提出, 其中包括 41 种组分和 116 个可逆基元反应. 曹玉春等^[19] 结合 Glassman 的硫化学机理和 Leeds 大学提出的机理, 选取具有代表性的 16 种组分和 23 个可逆基元反应, 建立了 SO_x 反应机理, 进行了 CO 和 SO_x 排放的关联研究.

2.3 碳烟详细化学反应机理

碳烟对环境和人类的危害也十分严重. 生物活体试验表明, 碳烟颗粒是导致人体内肿块形成的主要原因. 另外, 在碳粒表面吸附着一些液态碳氢和液态的 SO_x, 可溶于有机溶剂形成可溶性有机物 SOF. SOF 中的一些物质, 对人体危害也很大, 特别是多环芳烃 PAH 和含氮的多环芳烃有更大的致癌作用. 因此, 燃烧领域的热点主题之一就是碳烟及其前驱物 PAH 产生和变化机制的研究, 采用数值方法进行碳烟颗粒物生成、生长过程的模拟计算是当前研究工作开展的主要方法之一.

Frenklach 等^[20] 发展了包含有 200 种组分和 600 个基元反应的详细碳烟模型, 研究了碳烟的成核和生长过程; Curran 等^[21] 采用包含 160 种组分和 1 540 个基元反应的详细机理, 描述庚烷的燃烧和碳烟的形成; Qin 等^[22] 在研究丙烷燃烧过程时, 建立了由 70 种组分和 463 个基元反应组成的碳烟详细化学反应机理; Balthasar 等^[23] 在研究部分搅拌的栓塞流反应器中碳烟的形成时, 采用了包含 83 种组分和 450 个基元反应的详细模型模拟碳烟形成过程中的气相化学反应; Richter 等^[24] 在研究层流低压的苯/氧气/氩气预混火焰中多环芳烃和碳烟生成时, 采用了包含 295 种组分的详细化学反应机理, 其中包括描述气相反应的 1 102 个基元反应, 以及 5 552 个描述颗粒形成和生长

的反应;查莫斯理工大学 (Chalmers University of Technology)^[25] 提出了 CTH 碳烟详细化学反应机理,由 70 种组分和 313 个基元反应组成,是描述柴油替代燃油正庚烷在燃烧过程中碳烟生成的详细化学反应机理;Agafonov 等^[26] 建立了包含 210 种组分和 2 250 个基元反应的详细机理,来描述甲苯和正庚烷在激波管中热解和氧化过程中碳烟的形成。

可以看出,对于碳烟的详细化学反应机理,学者们提出了多种机理模型,但由于碳烟的形成过程非常复杂,还没有透彻的了解,因此目前还没有可以用于不同燃料与不同工作条件的通用碳烟机理模型。在采用碳烟的详细化学反应机理进行数值模拟方面,学者多是针对特定的燃料及工况,根据碳烟形成的基本原理,发展相应的详细化学反应机理。

3 详细反应机理简化方法

由详细化学反应机理可见,即使研究燃烧情况最为简单的甲烷,采用详细机理,需要将每个基元反应都与湍流方程耦合求解,进行 CFD 模拟,这将会产生巨大的计算量,那么无论计算资源还是计算效率,都无法满足科研以及工程的要求。同时,由于工程中的湍流燃烧问题通常比较复杂,若直接采用详细的反应机理进行数值模拟,则对计算机的速度和存储量会有更高的要求。此外,由于各个化学反应的时间尺度不尽相同,求解时容易造成刚性问题,使求解效率降低。例如,Roomina 等指出^[27],采用 GRI-Mech 2.11 详细化学反应机理,对甲烷-空气湍流射流火焰进行计算,需要在 DEC 3000/4000-ALPHA 工作站上花费 120 h 左右的时间。

因此,大多数学者都主张在详细反应机理的基础上进行适当简化,使对于湍流燃烧及污染物生成的数值模拟结果在保证一定精度的前提下,能够兼顾计算效率。纵观当前主要的机理简化方法,其思想大体分为 3 个方向,即基于敏感性分析的机理简化方法、基于数学手段的机理简化方法和近些年提出的直接关系图法。

3.1 基于敏感性分析的机理简化方法

敏感性分析 (sensitivity analysis, SA) 是比较成熟的,同时也是应用广泛的机理简化方法,并一直处于发展之中。该方法研究反应机理中反应参数变化对整体计算结果的影响,即计算结果对反应

参数变化的敏感程度。通过敏感性分析,考察各个基元反应对计算结果影响的程度,将影响较小的基元反应去除以达到简化的目的。基于敏感性分析思想的详细机理简化方法,主要分为传统的敏感性分析法,以及主成分分析法。

3.1.1 敏感性分析法^[10-11,28-31]

该方法是最早提出的详细反应机理简化方法,并且结合准稳态假设 (quasi-steady-state assumption, QSSA) 和局部平衡近似 (partial-equilibrium approximation),获得了与详细反应机理符合良好的结果。简化的具体过程分为两步:

(1) 由详细反应机理通过敏感性分析建立骨干机理

骨干机理 (skeletal mechanism) 的建立可以借助化学反应分析软件,如 CHEMKIN^[16],或者 CHEMKIN 与诸如 CARM (computer assisted reduction mechanism code)^[28] 等程序的结合,进行敏感性分析和反应流 (integral reaction flow) 分析。通过这些程序,可以求得各基元反应对各种组分的一阶敏感性系数

$$S_{k,i} = \frac{\partial X_k}{\partial A_i} \quad (1)$$

式中, $S_{k,i}$ 表示基元反应 i 对组分 k 的敏感性系数; X_k 为组分 k 的摩尔分数; A_i 代表基元反应 i 的反应速率系数的频率因子。然后计算无量纲敏感性系数

$$\frac{S_{k,i}}{S_{k,\max}} < \delta \quad (2)$$

式中 $S_{k,\max}$ 为不同基元反应对各个组分的敏感性系数的最大值。所得的数值越大,表示该基元反应对该组分越重要。简化过程中规定一个临界值 δ ,通常可取 5%~10%,对于小于此值的基元反应,表示它对组分不重要,可以略去。同样借助化学反应机理分析软件,对各个基元反应的反应流进行计算

$$q_i = k_{f_i} \prod_{k=1}^K X_k^{v'_{ki}} - k_{r_i} \prod_{k=1}^K X_k^{v''_{ki}} \quad (3)$$

式中, q_i 为基元反应 i 的正反应和逆反应的速率差值,代表反应物的生成和消耗的相对结果,也代表了反应流发生的程度和方向; k_{f_i} 和 k_{r_i} 分别表示正向和逆向的反应速率常数; v'_{ki} 和 v''_{ki} 分别为正反应和逆反应的计量系数。在反应流分析的过程中,采用

$$\frac{\int_0^{\Delta t} q_i dt}{\max \left(\int_0^{\Delta t} q_i dt \right)} < \delta \quad (4)$$

式中 Δt 表示反应持续时间, 分子是反应流在反应时间段内的累积值, 分母是不同基元反应的反应流累积值的最大值, δ 的取值范围通常为 1%~5%, 将相对累积反应流小于指定临界值的基元反应略去, 这样, 就得到了骨干机理。

(2) 由骨干机理通过准稳态假设和局部平衡假设得到简化反应机理

因为计算的花费主要依赖于组分的数量, 而由详细反应机理简化而得到的骨干机理仍然包含较多的组分和基元反应, 所以需运用合适的准稳态假设和局部平衡假设对骨干机理做进一步的简化。

准稳态组分通常为一些中间产物, 其生成反应很慢而消耗反应很快, 结果使得自由基的浓度远远小于其他非稳态组分的浓度。通过下式可以判断一个组分是否属于准稳态组分

$$X_k \frac{|\dot{\omega}_k^p - \dot{\omega}_k^d|}{\max(\dot{\omega}_k^p, \dot{\omega}_k^d)} < \delta \quad (5)$$

式中, $\dot{\omega}_k^p$ 和 $\dot{\omega}_k^d$ 分别表示组分 k 的生成率和消耗率; δ 可取为 0.1%~1%。求得准稳态组分后, 通常选择将对于准稳态组分敏感性系数最小的基元反应略去, 这样可以保证误差最小以及简化机理方程的刚性最小。许多燃烧过程同时涉及快速和慢速反应, 其中快速反应的正逆反应都很快。此时, 可以将快速反应当作平衡态处理, 这样可以简化化学反应动力学机理, 从而无需写出所涉及组分的速率方程。利用以上方法, 就可以得到一组关于主要组分的化学当量关系式, 其数目为主要组分数减去元素数。局部平衡是假设一个方程处于正逆反应速率平衡, 而准稳态假设是一个组分的净生成率为零, 虽然它们有同样的效果, 即可以用代数方程来确定组分的浓度, 而不必求解常微分方程, 但是, 由于局部平衡假设有时会使模拟产生不准确的结果, 所以有些简化过程中, 并不采用局部平衡假设。

很多学者应用此方法进行机理的简化和燃烧现象的研究, 例如, Zhou 等^[8]对旷野火焰中裂解气体的燃烧机理进行简化和研究, 选择 GRI-Mech 3.0 详细反应机理, 根据敏感性系数分析和配对反应的数量级估计, 得到了包含 22 个基元反应和 13 种组分的骨干机理模型, 与完全反应机理相比, 其最大的不同就是忽略了所有 C_2 类物质, 并且由于含 N 类物质的反应在整个氧化过程中只起到很小的作用, 因此也被排除。通过建立在反应系数数量

级估计基础上的稳态物质假设, 得到 CH_3 , CH_2O , HCO , O , OH 和 HO_2 符合准稳态组分假设, 并将这些组分的表达式删除来简化机理, 但是因为 CO 和 H_2 在旷野火焰中是反应物而不是中间物质, 因此应用局部平衡假设并不准确, 所以并没有应用局部平衡假设。这样建立了包含 7 种组分 (H , H_2 , O_2 , H_2O , CO , CH_4 , CO_2) 和 4 个基元反应的简化机理。

3.1.2 主成分分析法^[32-33]

建立在敏感性分析 SA 基础上的主成分分析法, 即浓度敏感性分析 PCAS (principal component analysis of the concentration sensitivity matrix), 由 Turanyi 首先提出^[32], 该方法通过对敏感性系数矩阵进行特征值和特征向量的分析, 得出各个基元反应之间的关联性, 从而删除次要反应, 使详细化学反应机理得到大幅简化。

基于浓度敏感性矩阵分析的主成分分析, 研究的是反应参数摄动对特定多个重要目标组分浓度的影响, 通过

$$e(\bar{p}) = \int_{z_2}^{z_1} \sum_{i=1}^k \left(\frac{Y_i^*(z) - Y_i(z)}{Y_i(z)} \right)^2 dz \quad (6)$$

的目标函数来进行衡量。其中, $Y_i(z)$ 为参数摄动前向量 \bar{Y} 的分量, $Y_i^*(z)$ 为参数摄动后的变量值。 z 为特定参数, z_1, z_2 为参数的变化区间。相关研究表明, 可以将上式简化为

$$e(\mathbf{a}) \approx (\Delta \mathbf{a})^T \tilde{\mathbf{S}}^T \tilde{\mathbf{S}} (\Delta \mathbf{a}) \quad (7)$$

式中 $\Delta \mathbf{a} = \Delta \ln \bar{p}$, 其中矩阵 $\tilde{\mathbf{S}}$ 由一系列规范局部敏感性矩阵组成: $\tilde{\mathbf{S}} = (\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_n)^T$, $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_n$ 为参数在变化区间离散后不同参数值 z_m 下的规范局部敏感性矩阵

$$\mathbf{S}_m = \{\partial \ln y_i(z_m) / \partial \ln p_j\} \quad (8)$$

引入矩阵 $\tilde{\mathbf{S}}^T \tilde{\mathbf{S}}$ 的特征值 λ 和对应的特征向量 \mathbf{U} , 目标函数可以演变为

$$e(\mathbf{a}) = \sum \lambda_i (\Delta \boldsymbol{\psi}_i)^2 \quad (9)$$

这里的 $\Delta \boldsymbol{\psi} = \mathbf{U}^T \Delta \mathbf{a}$ 即称为主成分。目标函数受基元反应的影响程度通过特征值反映出来, 绝对值较大特征值对应的特征向量中, 绝对值较大的分量对应的基元反应就是重要反应。在反应机理简化过程中, 可以根据不同的需要选取不同的临界值, 特征值高于临界值以及分量值也高于临界

值所对应的反应为重要反应. 逐渐提高临界值, 反复将得到的简化机理模拟结果与详细机理计算结果进行比较, 使基元反应的数目逐渐减少, 直到得到一个符合实际需要的最佳临界值下的最小简化机理 [33].

由敏感性分析的主要思想可以看出, 敏感性分析不仅可以用于机理的简化, 其思想本身对于认识化学反应机理及其基元反应途径也是很有帮助的, 但是它也存在一些无法克服的缺点. Mass 和 Pope 指出 [34], Smooke 等 [35] 提出的应用敏感性分析和准稳态及局部平衡假设的机理简化方法存在 3 方面的劣势: (1) 对于任一燃料-氧化剂系统, 要想得到包含任何步数的简化机理, 敏感性分析法都需要花费大量的时间; (2) 引入局部平衡和准稳态假设会影响到组分和温度的排列, 从而导致低精度的近似; (3) 误差估计和应用范围只有在详细反应机理和简化结果的对比中得到, 而不能从简化方法本身得出. 陈义良等 [36] 也指出, 敏感性分析用于机理简化时, 只能在某一计算点 (时间点或空间点) 上进行, 若要获得整个计算区域的简化机理, 则计算量较大. 此外, 用这种方法得到的简化机理只是详细机理的一个子集, 无法得到最大形式的简化, 因而在复杂燃烧问题中的应用受到了一定的限制.

3.2 基于数学手段的机理简化方法

敏感性分析方法随反应条件的改变, 精度往往变差, 所以一些学者发展了若干利用数学手段简化详细化学反应机理的方法, 其多是基于对反应系统时间尺度的分析. 由图 1 可见, 化学反应的时间尺度一般在 $10^{-9} \sim 10^2$ s, 完全涵盖了通常的物理时间尺度. 化学反应中的快时间尺度代表了

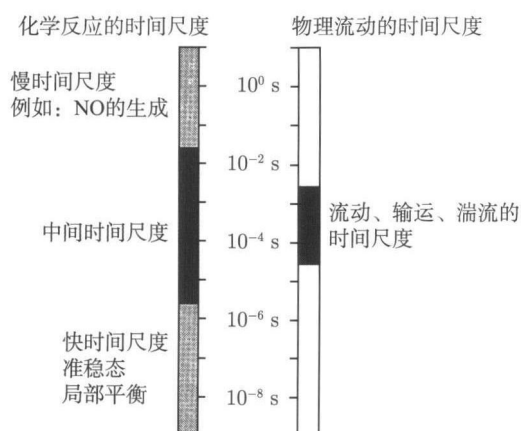


图 1 化学反应流中的时间尺度 [34]

平衡过程, 对组分来说是稳态, 对基元反应来说是局部平衡. 因此, 可以通过去除较快特征时间尺度的组分和反应将其解耦, 从而减少组分数以及简化系统的刚性. 通常充分利用数学手段使简化过程不依赖于经验知识, 具有较好的通用性, 能够精确再现详细机理预测的主要特性 [37]. 其中最具代表性的方法是计算奇异摄动理论、固有低维流形法和自适应列表法.

3.2.1 计算奇异摄动理论

计算奇异摄动理论 (computational singular perturbation, CSP) 由 Lam 等提出 [38]. 该方法通过对反应机理中物质速率方程的 Jacobian 矩阵进行特征值和特征向量的分析, 根据物质生成速率进行分离, 生成速率慢的物质, 其变化过程用反应速率方程描述, 代表了复杂反应系统的动力学特性; 生成速率快的物质作为准稳态物质, 用稳态代数关系式描述, 并以显式的方式包含于总包反应的速率常数表达式中 [37]. 概括地说, 将相互独立的模式的时间尺度相加, 得到一个由充分大的全局指针来权衡的指标, 这些相互关联的全局指针定义为组分的时间尺度. 选择一个临界时间尺度将各个组分的时间尺度归一化, 如果一种组分的归一化时间尺度 $\bar{\tau}_i$ 小于指定的临界时间尺度 α , 那么就认为该组分为准稳态组分, 表达式如下

$$\bar{\tau}_i < \alpha, \quad \bar{\tau}_i = \tau_i / \tau_{ch}, \quad \tau_i = -1 / \sum_{r=1}^K R_{ir} \lambda_r \quad (10)$$

式中, τ_{ch} 为化学反应进程的临界时间, K 为组分总数, R_{ir} 为与第 i 个模式和第 r 种组分相关的全局指针, λ_r 为第 r 种模式的特征值. 临界时间尺度的选取依赖于反应系统的种类, 对于全混流反应器 PSR, 它的熄火时间和自动点火时间可以分别用来表示熄火和点火问题的特征时间 [39].

3.2.2 固有低维流形法

固有低维流形法 (intrinsic low-dimensional manifolds, ILDM) 由 Mass 等提出 [40-41]. ILDM 方法首先根据反应机理中物质生成速率的快慢进行分组, 在与大时间尺度物质相对应的组分所组成的低维子空间中描述系统的反应过程, 生成时间尺度小的物质在迅速达到平衡后落入该子空间, 这样, 便通过降低反应组分维数的方法使反应机理得到简化 [37]. 它的具体做法是: 对均匀化学反应系统中三维控制方程进行特征向量分析, 辨识出与特征值紧密相关的组分空间内的各个时间

尺度,选择其中最快的时间尺度所对应的那些基元反应使用局部平衡假设以减少求解方程的个数,机理中各组分的浓度可以用数量等于自由度数目的那些参数的函数形式自动表示出来。

应当指出的是,ILDM方法在接近高温燃烧态时模拟效果很好,只需用很少几个自由度自变量就能很好反应燃烧状态,这种方法揭示出一个反应体系尽管初始条件可能不相同,但反应进行了一段时间后接近稳定燃烧状态时,可以用相对较慢的那部分反应来加以近似。但是,在处于低温燃烧(如点火阶段)时,很难只用少数几个自由度来描述,ILDM方法对这个阶段燃烧的描述不是很成功^[42]。但近年来将ILDM方法与火焰面概念结合起来的方法有了较大发展。

3.2.3 自适应列表法

自适应列表法(in situ adaptive tabulation method, ISAT)由Pope提出^[43]。该方法的思想是边计算边生成表格,表格在初始时刻是空的。每次求解反应速率方程之前先查表,若表中存在一个入口,则直接从中查得结果;若表中没有入口,则直接求解方程,并将计算结果存入表中。这样不断扩充的表将逐渐覆盖组分空间中计算过程达到的区域,不仅减少了求解方程组的时间,而且也大大减少了数据存储和查找的时间^[37]。

值得注意的是,虽然上述利用数学手段进行机理简化的方法有明显的优点,但是,求解简化机理相应的代数方程组仍将消耗大量的CPU时间,特别是针对较为复杂的机理。因此,在应用这些方法前,往往需要查明和去除不重要的组分和基元反应,即一般仍需要利用敏感性分析和主成分分析等方法获得骨干机理。此外,Wang和Frenklach^[44]通过直接比较反应速率与预设临界值,提供了快速查明非重要反应的方法,但是该方法的不足在于没有考虑组分与反应的耦合,因为在包含关键自由基时,较慢反应并不总是不重要的。所以这种基于数学手段的理论虽然已经提出多年,但是从理论到应用上都还没有成熟,目前多是用在对骨干机理的简化上。同时,该方法仍然存在随反应条件变化,简化结果不稳定等诸多问题^[37,45]。

3.3 直接关系图法

2005年,Law等^[39]学者发展了一种重要的机理简化方法,即直接关系图法(directed relation graph, DRG),并和Pitsch等学者针对全混流反应

器中碳氢燃料的着火,应用直接关系图法分别进行了详细反应机理简化的研究,取得了与详细反应机理符合较好的简化结果^[46-47]。该方法的基本思想叙述如下^[39,45-46]。

详细反应机理中各组分之间有着强烈和复杂的耦合关系,组分A可以与B同时出现在一个快速反应中而发生强烈耦合,也可以分别同组分C发生强烈耦合而产生间接的耦合关系。因此,从详细反应机理中去除某单个组分一般需要去除一组与其强烈耦合的组分,查明并去除非重要组分往往是十分困难的,而DRG理论能很好地识别组分之间复杂的耦合关系。DRG中的节点代表详细机理中的每一组分,如果某组分B的去除将导致组分A的生成或消耗产生较大误差,即定义存在从A到B的边线,这意味着为了修正估计A的产生率时所生成的误差,B必须被保留下来。A的产生率的表达式为

$$R_A = \sum_{i=1, I} v_{Ai} \omega_i \quad (11)$$

$$\omega_i = k_{fi} \prod_{j=1}^K C_j^{v'_{ij}} - k_{bi} \prod_{j=1}^K C_j^{v''_{ij}} \quad (12)$$

$$k_{fi} = [A_i T^{n_i} \exp(-E_i/RT)] F_i \quad (13)$$

式中, i 和 j 分别表示第 i 个基元反应和第 j 个组分, I 和 K 分别表示基元反应和组分的总数, v_{Ai} 表示组分的化学计量数, ω_i 为生成速率, k_{fi} 和 k_{bi} 分别为正向和逆向的反应速率, v'_{ij} 和 v''_{ij} 分别表示正向和逆向的计量系数, C_i 为摩尔浓度, A_i 为指前因子, T 为温度, n_i 表示第三个反应的温度指数, E_i 为活化能, F_i 定义为包含三体组分的修正项。定义正规化贡献为

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1, I} |v_{Ai} \omega_i \delta_{Bi}|}{\sum_{i=1, I} |v_{Ai} \omega_i|} \quad (14)$$

式中

$$\delta_{Bi} = \begin{cases} 1, & \text{第 } i \text{ 个基元反应包含 B} \\ 0 & \end{cases} \quad (15)$$

DRG方法通过化学计量数、组分浓度和生成速率等已知量,计算组分B对组分A的正规化贡献,如果正规化贡献足够大,那么去除组分B将导致组分A的生成速率产生较大的误差。因此,假如A保持,那么B也将保持,称为A强烈依赖

B, 强烈依赖的组分在机理简化过程中或者整体保持, 或者整体去除. 执行中可预设一个小的阈值, 当正规化贡献小于所设定的阈值时, A 和 B 之间的依赖可以忽略, 从 A 到 B 不存在边线. 如图 2 所示, 在各组分间复杂的关系图中, 假定开始节点 A 是机理中的重要组分, 应用图搜索法 (depth first search, DFS) 能够剥离复杂的非线性关系, 从而找到到达 A 的路径. 图中的箭头表示一种组分依赖于另一种组分的方向, 箭头的宽度表示依赖的强度. 所以, 如果 A 保留, 那么 B 也要保留, 同时, 由于 D 和 B 强烈依赖, 记为 {B,D}, 那么它们将作为 A 的依赖组分被整体保留, 而 C 以及 {E,F} 被去除. 值得一提的是, 开始点集合中并不需要包含机理中所有重要组分, 因为其它重要组分可由 DFS 找出.

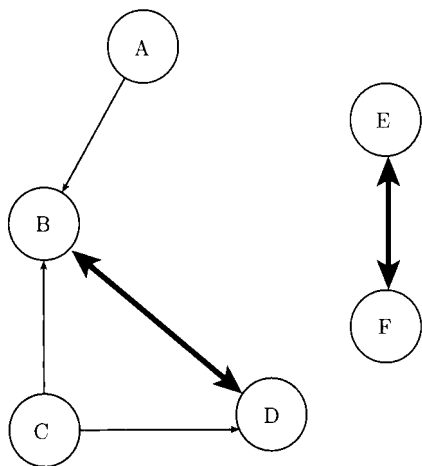


图 2 直接关系图法所表示的组分之间的典型关系^[39]

基于 DRG 的去除非重要组分和基元反应的方法与基于 Jacobian 分析的方法相比, 两类方法都查明与机理中重要组分强烈耦合的组分. 然而, 由于没有 Jacobian 矩阵分析中的迭代计算, DRG 方法降低了简化计算时间, 同时 DRG 能够根据给定精度, 查明所有备选机理, 单次简化运行时间仅与机理图中边线数成线性正比关系; 其次, 在 DRG 中可定义 0 和 1 之间的阈值, 从而提供了简化机理的上下误差限; 再者, DRG 框架化学机理包括了组分和基元反应的去除, 它可以直接评价去除的作用, 而在 Jacobian 分析中, 是通过组分浓度的局部摄动来评估^[45].

纵观机理简化方法几十年来的发展, 其基本思想大体都是分为两步, 即由详细机理发展为骨干机理, 再由骨干机理得到最终的简化机理. 经过众多学者对不同方法的研究和对比, 结合方法

自身的优缺点, 基本形成了以下的共识, 即在第一步中, 通常采用敏感性分析法和直接关系图法等; 在第二步中, 通常采用固有低维流形法和计算奇异摄动法等. 例如, Lu 和 Law^[48] 在研究包含氮化学的甲烷氧化过程中, 对 GRI-Mech3.0 详细反应机理, 应用 DRG 方法得到骨干机理, 并应用 CSP 方法最终得到简化机理, 与实验结果和详细反应机理均符合较好.

此外, 反应机理的最优简化法及其简化结果在燃烧数值计算中的应用共同构成了自适应化学理论 (AdapChem) 的完整体系^[49]. 在 AdapChem 中, 原来复杂的化学反应模型被简化为适用于不同空间区域和反应条件下的若干个小的简化反应模型. 针对空间某一网格, 系统只调用这些被简化过的反应模型进行化学项的数值计算. 采用这一方法, 可以在保证精度的同时, 大大减少计算所需的时间. 该方法正逐步形成完整的体系, 有望提供针对复杂反应流燃烧数值计算的一种精确而又经济的求解方法^[37].

4 湍流流动的 CFD 数值模拟方法^[50-51]

自从 19 世纪末, 雷诺提出用统计平均的方法来研究湍流问题的一个多世纪以来, 借助高速电子计算机的发展, 人们发展了多种湍流数值模拟的方法. 根据研究的目的和精度的不同, 湍流数值模拟大致可以分为 3 个层次: 一是基于雷诺平均 N-S 方程 (Reynolds averaged Navier-Stokes equations, RANS) 的模式理论; 二是大涡模拟 (large eddy simulation, LES); 三是直接数值模拟 (direct numerical simulation, DNS), 三者的特点和区别总结如表 2 所示.

5 湍流燃烧与 CFD 耦合求解

在湍流燃烧中, 湍流脉动、化学反应、传热传质等过程有着强烈的非线性耦合关系. 燃烧放热改变流体的密度和能量, 从而影响湍流的流动状态; 湍流流动通过强烈的混合, 也可以影响平均化学反应速率, 从而影响化学反应过程. 因此, 如何解决湍流流动与化学反应之间强烈的相互作用, 是湍流燃烧污染物数值模拟的关键, 同时也是评价湍流燃烧模型合理性的一个重要标准. 20 世纪 80 年代以来, 国际上对于湍流燃烧模型的研究十分广泛, 国内对此也开展了很多研究, 文献^[53-57] 等对湍流燃烧模型进行了详细的描述, 所以本文

表 2 3 种湍流数值模拟方式的比较

	原理	计算量	计算精度	应用范围和前景
RANS	对所有尺度的湍流建立模型进行求解	相对最小, 需要的计算资源小	相对最差, 仅能捕捉流场变量的平均量信息	广泛应用于工程和研究中, 其中 $k-\epsilon$ 两方程模型应用最广泛 在科学研究中的应用逐渐增多, 并可望在不久的将来普遍用于工程中, 其中 Smagorinsky 模型 [52] 应用最广泛
LES	大尺度湍流用 N-S 方程直接求解, 小尺度湍流用模型进行求解	相对较大, 需要的计算资源较大	比较精确	仅应用于对湍流机理的研究, 不能用于工程设计中
DNS	对所有尺度湍流用 N-S 方程直接进行求解	最大, 划分网格数应大于 $Re_L^{9/4}$, 需要巨大的计算资源	最精确, 能够捕捉到流场最细微的信息	

只选择了几种具有代表性的模型进行概括性综述, 包括概率密度函数方法 [58]、火焰面模型 [59]、条件矩封闭模型 [60-62]、旋涡耗散概念模型 [63] 和二阶矩模型 [55,64-65]。

5.1 概率密度函数模型

概率密度函数方法 (probability density function methods, PDF) 由 Pope 提出 [58], 其基本思想是把标量脉动关联矩、矢量脉动关联矩、标量矢量脉动关联矩以及非线性的化学反应源项的封闭建立在确定标量和矢量的联合概率密度函数的基础上。因此, 应用该方法时, 与湍流输运和化学反应速率有关的项都以封闭的形式出现, 从而避免了对一些重要过程的模拟, 因此对点火、吹熄和局部熄火等复杂的燃烧现象可以精确计算; 同时, 还可以提供比通常的湍流模型更多的信息 [56]。

然而, 尽管引入的 PDF 模型已经封闭了方程组, 但是 PDF 为未知量, 需要对其进行模拟。求解 PDF 可以有两种形式, 一种是依据概率和统计理论可以严格建立湍流燃烧系统中变量的联合概率密度函数的输运方程来求解, 另一种就是假定联合概率密度函数形状的简化 PDF 模型, 通常是 Guass 函数、Beta 函数和 Dirac-Delta 函数 [66]。第一种方法从理论上说是解决有限反应速率和考虑详细反应机理最合适和最理想的方法, 多采用 Monte Carlo 方法进行求解, 在该方法中, 动量和标量的输运方程被转化为 Lagrangian 方程, 概率密度函数并不是被直接求解出来, 而是由大量的具有速度和标量值以及满足上述 Lagrangian 方程的计算颗粒统计来获得, 但对复杂机理的有限反应速率

的化学反应流来说, 这种数值方法会导致巨大的计算量, 因此, PDF 的输运方程求解方法一般应用于不同程度的简化反应机理。但是, 求解 PDF 方程的简化 PDF 模型, 由于其计算量较小, 已经在数值模拟中有很多应用, 是解决湍流燃烧数值模拟常用的方法之一。

5.2 火焰面模型

火焰面模型 (flamelet models) 由 Peters 提出 [59], 其基本思想是将湍流火焰看作嵌入湍流流场内的局部具有一维结构的薄的层流火焰的一个系综, 湍流场中平均火焰结构由层流火焰面系综作统计平均得到。在该模型中, 化学反应的时间尺度与湍流流动的 Kolmogorov 时间尺度相比要小, 即燃烧是在湍流的最小涡旋的一个脉动周期内完成, 因此, 湍流燃烧的火焰面模型是一种基于快速反应假设的模型, 在火焰面内以分子扩散和输运过程为主 [56]。概括说来, 为了获得这个一维结构的薄的层流火焰面, 需要求解层流火焰面方程, 给定一系列当量标量耗散率, 求解火焰面方程, 将结果保存就可以得到层流火焰面数据库。湍流扩散火焰中的平均热力学参数可以由层流火焰面系综作统计得到。

Peters 指出 [67], 湍流扩散火焰的火焰面模型的适用条件是燃烧反应区厚度小于湍流最小涡旋的长度尺度。而从这一条件可以看出, 火焰面模型覆盖了湍流燃烧相当大的范围, 尤其是在工程实际中最关心的从接近层流燃烧的弱湍流燃烧到内燃机内的燃烧到绝大部分超音速燃烧这些范围, 火焰面模型都能很好适用 [42]。同时, 由于该燃烧

模型既考虑混合过程的影响,同时也考虑有限化学反应速率的影响,能用于详细反应机理,而计算量大大小于 PDF 的输运方程方法,所以目前被广泛应用于工程计算之中^[68-69]。

5.3 条件矩封闭模型

条件矩封闭 (conditional moment closure, CMC) 模型最早由 Klimenko 和 Bilger 等各自独立的针对湍流非预混燃烧提出^[60-62]。前者认为在混合物分数空间中讨论湍流扩散并建立模型的方法比在物理空间中来得更加严谨,后者则基于反应标量的脉动与混合物分数的脉动是有联系的实验结果^[42]。因此,CMC 模型的关键是引入一个守恒标量作为条件变量,这样平均值和脉动矩就成为该守恒标量的条件矩。考察燃烧场中某点某时刻反应标量的条件平均值,推导一组以混合物分数为条件的标量条件平均值的输运方程,采用条件平均标量处的化学反应速率模拟条件平均的化学反应速率来达到一阶精度的模拟^[69]。

CMC 方法最突出的优点就是能够有效地将反应动力学和流动的非均匀性解耦,同时保持了标量耗散,即微尺度混合的影响,它可以模拟相当复杂的反应动力学。但是,它在数值积分过程中的计算量相当大,并且时均湍流反应率采用级数展开的方法引入了较大的误差^[56],这是 CMC 模型不可避免的缺点。

5.4 旋涡耗散概念模型

旋涡耗散概念 (eddy dissipation concept, EDC) 燃烧模型由 Magnussen 提出^[63],是基于对湍流中旋涡耗散的详细描述,引入化学反应发生在不连续的湍流动能耗散区这样的物理假定而发展起来的。在 EDC 方法中,总的空间被划分为微观混合 (fine structure) 和环境流体 (surrounding fluid) 两个子区,并假设所有气相的化学反应在微观混合区域中发生,这个区域代表了旋涡耗散成热能的最小涡尺度,并将它作为充分混合的反应器考虑;而在环境流体区域发生的反应被忽略掉。这样,微观混合区域产生的质量和能量传递就只能传递到环境流体区域,从而每一个反应都可以应用 EDC 模型进行计算,每种物质的反应速率根据微观混合区域中的质量和焓平衡进行计算^[5,16]。

与火焰面模型和条件矩封闭模型一样,EDC 模型也可以耦合化学反应动力学机理,并且其计算量适中,因此在实际工程计算中被广泛使用。例如,德国斯图加特大学开发的大型煤粉锅炉流动、

燃烧和传热过程数值模拟程序 AIOLOS, 采用了 EDC 模型,并很好地得到了实验的验证^[70]。

5.5 二阶矩模型

周力行等对湍流燃烧模型进行了系统的研究,提出了多种二阶矩模型。有限反应速率的二阶矩模型^[55]采用了温度指数函数的级数展开近似,取 $E/RT \ll 1$,但是多数燃烧过程 $E/RT \gg 1$,所以这种二阶矩模型会造成严重误差。因此,提出了二阶矩-概率密度模型 (SOM-PDF)^[64],不用级数展开近似,而是采用二阶矩处理与简化 PDF 概念相结合,对忽略三阶关联项的时均反应速率表达式中的浓度脉动用二阶矩输运方程封闭,而对反应速率系数 k 和浓度脉动关联则用简化 PDF 概念进行模拟,可以表达为温度和浓度脉动的函数,因而不需要温度指数函数的级数展开近似。虽然这种模型避免了第一种方法中指数函数展开的近似,但是仍然没有完全摆脱用温度 PDF 和浓度 PDF 乘积来模拟温度和浓度脉动的联合 PDF 的近似,因此又进一步提出了统一二阶矩模型 (USM)^[65],在求解时均反应速率时,对包括反应速率系数 k 的脉动和浓度脉动关联在内的各关联量都用统一形式的输运方程加以封闭,代替以上两种近似。SOM-PDF 和 USM 模型已经应用于模拟燃烧污染物,其结果与实验数据符合良好^[71-72],并且其计算量能够为工程所接受。除此之外,还发展了统一二阶矩代数模型 (AUSM) 和统一二阶矩两相湍流模型 (USM- Θ) 等多种二阶矩模型,具体可参考文献^[53-57, 73-74]等。

值得一提的是,在湍流燃烧中,燃料氧化反应速率要比污染物的生成速率大得多,因此,在湍流燃烧污染物的数值模拟中,如何兼顾两者的反应,是一个尚未完全解决的问题。目前采用的处理方式有两种:一是将污染物与燃料氧化同时计算,这种处理方式能够考虑污染物对反应进程,特别是自由基的影响,结果相对准确,但是由于各反应速率相差很大,计算过程容易造成发散,通常采取的措施是考虑较少的组分,采用较小的松弛因子,这样既能保证计算时间不会过长,又能使计算过程尽量收敛;二是采用后处理 (post-processing) 的方法,将污染物的反应与燃料氧化反应分开计算,认为污染物的生成和消耗与前面的流动、传热和燃烧没有耦合关系,这种方法能够保证计算的收敛,但是必然会影 响结果的准确性,然而由于其误差满足工程问题中的要求,所以这两种处理方式都

有较多的应用,应根据具体研究目标和计算资源而进行合理选择.

到目前为止,研究和多种湍流燃烧模型,分为统观模型和细观模型两大类,其中统观模型有火焰面模型、条件矩封闭 CMC 模型、旋涡耗散概念 EDC 模型和旋涡破碎模型 EBU 等;细观模型如概率密度函数 PDF 方法、直接数值模拟 DNS 方法等^[75].但是,从能够兼顾工程应用中的合理性、准确性和经济性的方面而言,还不具备十分令人满意的模型.另外,由于燃烧污染物的生成速率比较小,一些基于快速反应假设的模型是否合适也值得商榷.因此,燃烧污染物模型仍然在不断的探索和完善之中,其总的趋势是寻找更为合理的模拟有限速率详细反应动力学与湍流相互作用的方法.

6 采用详细化学反应机理的燃烧污染物数值模拟成果

尽管湍流燃烧数值模拟技术是伴随着计算机技术的发展而发展起来,其历史并不久远,但是它在科研和工程领域已经被广泛认可和使用,并发挥了不可替代的作用.由前面的叙述可见,虽然详细化学反应机理还不完善,机理简化方法的效率和精度还有待提高,高精度 CFD 方法还不能够广泛应用,解决湍流流动和化学反应相互作用的燃烧模型还不够成熟,但是,由于众多学者的不懈努力和探索,采用详细化学反应机理进行湍流燃烧污染物生成的数值模拟工作仍然取得了丰硕的成果,并在科研和工程计算领域发挥着重要的作用.

Kong 等^[76]对不同条件下柴油雾化火焰的抬升情况、生成碳烟的趋势以及 NO_x 污染物的排放进行了研究.数值模拟以 KIVA-3V 的 CFD 程序为基础,采用 RNG $k-\epsilon$ 模型模拟湍流流动,将正庚烷的详细化学反应机理和包含 22 种组分、101 个基元反应的 GRI NO 机理通过 SENKIN, XSENKIN 进行机理优化和简化,分别作为燃料的化学反应机理和 NO 的生成机理,其中简化后的 NO 机理包含 4 种组分 (N , NO , NO_2 , N_2O) 和 9 个基元反应,此外,采用半经验模型对碳烟进行模拟,该模拟包括碳烟的生成和氧化两个过程.对高温高压条件下柴油雾化火焰抬升和碳烟的生成进行模拟,结果与 Sandia 的实验数据符合较好.模型还成功预测了碳烟生成趋势随着喷口直径和气室

初始温度的减小而减小,与实验所观察的现象一致.此外,对柴油可控预混充量压燃 PCCI 燃烧进行了模拟,热释放率、 NO_x 和碳烟的变化趋势的预测结果与实验符合较好.从模拟结果可以看出,如图 3 所示,喷油时刻提前能够促进氧化反应,喷油时刻滞后能够减少碳烟的生成.

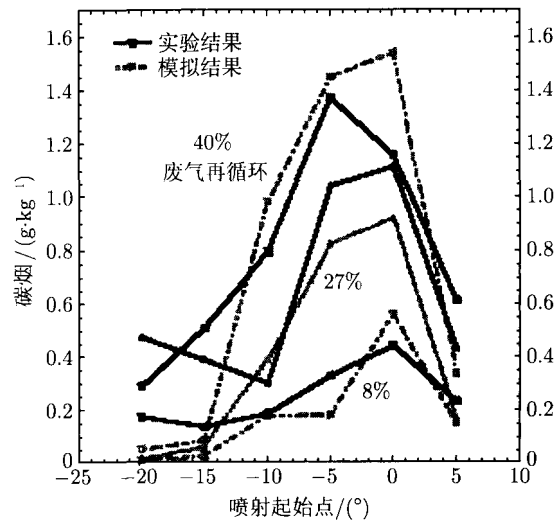


图 3 碳烟生成的测量和数值模拟结果^[76]

此外,其他一些学者对内燃机燃烧污染物生成进行了数值模拟. Domingo 等^[77]采用大涡模拟 LES 方法,利用 GRI-Mech3.0 详细化学反应机理,对高温燃烧产物环境中的甲烷抬升射流火焰的自然和部分预混火焰的传播进行了研究,得到了与实验结果符合很好的数值模拟结果. Park 等^[78]采用包含 36 种组分和 74 个基元反应的简化反应机理对柴油均质充量压缩着火的燃烧方式进行了数值研究,通过对不同当量比、进气温度、进气门关闭时间、发动机转速和燃油量的运行情况进行模拟,确定了低污染物排放 (CO , HC , NO 和碳烟) 的运行条件. Patel 等^[79]对贫油直喷燃烧器中雾化燃烧进行了研究,湍流流动采用亚格子线性涡模型 LEMLES,喷雾模型采用 SSF 拉格朗日方法,化学反应机理应用包含 7 种组分和 3 个基元反应的通观模型,模拟结果与实验数据符合良好.宋雅娜等^[80]用正庚烷氧化的气相反应机理及描述固相碳烟颗粒形成物理、化学过程的详细动力学模型对直喷式内燃机工作过程中的化学反应流进行了数值计算,得到了柴油机燃烧室内多环芳烃质量、碳烟质量、体积分数随转角的变化曲线,在一定壁面温度条件下,得到的模拟结果与测试水平相符,验证了碳烟详细模型与三维 CFD 流场耦合计算

的合理性。

魏小林等^[16]对煤粉燃烧中 NO_x 和 SO_x 生成进行了研究,针对含有C,H,O,N,S的系统,选用了Glarborg提出的GADM98详细反应机理和硫化学反应机理,采用敏感性分析和反应流分析的方法,简化得到了包含63种组分和242个基元反应的骨干机理,并且引入准稳态假设,最终得到了包含15个主要组分的简化反应机理。为了模拟燃烧室内的实际三维过程,将简化反应机理植入AIOLOS程序,该程序由3部分组成,即湍流两相流模型、均相与非均相反应模型及辐射传热模型,这3个模型互相关联,求解时需要耦合求解。采用有限体积法对空间进行离散化处理,并应用压力隐式算子分裂(pressure implicit with splitting of operators, PISO)方法^[81]解决速度-压力场耦合问题,湍流模

拟采用 $k-\varepsilon$ 模型,气固两相流采用简单的“无滑移”模型来模拟。煤的燃烧模型分为均相和非均相两部分,其均相反应速率采用简化反应机理来描述,挥发份组成采用FG-DVC模型,即Solomon的功能团-裂解蒸发网络模型^[82]进行预测。湍流流动与化学反应的相互作用,采用EDC旋涡耗散模型。同时,为了验证数值模拟的效果,在高为2.5 m,内径为200 mm的反应器中采用不同种类煤粉(实验煤种为两种高挥发份烟煤,即Polish烟煤和Goettelborn烟煤)进行了燃烧实验,对比验证的结果表明简化机理符合较好。通过数值模拟可以看出,NO的最终浓度随温度的升高而增加,而 SO_2 的最终浓度不受温度的影响,温度只影响硫的释放过程。图4为部分NO和 SO_2 浓度分布数值模拟结果与实验数据的对比。

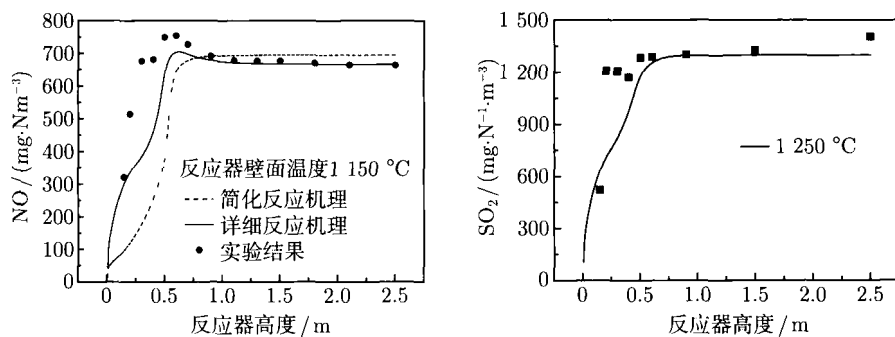


图 4 NO 和 SO_2 浓度分布的数值模拟与实验结果^[16]

近 20 年来,湍流燃烧污染物生成的数值模拟研究得到了很多有指导意义和实际应用价值的结果,这里不再一一叙述。从各学者的研究可以看出,GADM98 详细反应机理,特别是GRI-Mech 3.0 详细反应机理,仍然是目前使用较多的化学动力学机理,而研究的不同之处主要集中在机理简化方法和湍流燃烧模型两个方面,虽然在进行湍流模拟中 $k-\varepsilon$ 模型应用较多,但是随着近年来高速计算机的发展,加上并行计算的逐步普及,大涡模拟LES方法越来越受青睐,并且在很多工程计算中开始使用。

7 总结和展望

通过国内外燃烧污染物数值模拟方法的发展和现状,可以看出,根据所研究的目标,选取适当的详细化学反应机理模型,结合计算资源的限制和计算效率的要求,应用一定的机理简化方法得

到具有一定准确度的简化反应机理,根据流动的性质和特点,选取适当的湍流CFD方法和火焰模型,进行湍流燃烧与CFD耦合求解,来完成对所研究问题的数值模拟,这一研究问题的思路已经被广大学者接受并使用。纵观各学者的研究结果,可以看出,为了获得更加精确高效的燃烧污染物模拟结果,可以从如下方面加以改进:

(1) 发展更为全面的详细化学反应机理

由前述的甲烷气体燃烧的详细反应机理GRI-Mech可见,其经历了由1.2版本到2.11版本,再到3.0版本的不断发展,并且仍有需要完善的地方。另外,相对于丰富发展的气相详细反应机理,固体的表面反应机理、大分子油类物质裂解的详细反应机理和通用的碳烟详细反应机理,还都相对欠缺。例如对煤粉燃烧的数值模拟,如果能够提出一套比较完善的碳燃烧详细反应机理,将碳的表面反应机理也进行精确考虑,将能够大大提高煤粉燃

烧中污染物生成的数值模拟的准确性。

(2) 提出更加完善的机理简化方法

反应机理的简化直接影响着污染物生成数值模拟结果的精度和效率。目前应用的机理简化方法中,其结果与详细反应机理还有一定的误差;而误差较小的方法,其应用又因为较低的计算效率受到限制。目前采用的解决方法是,结合各个单一方法的优势,将几种方法结合使用;此外,自适应方法的逐步成熟,也将为复杂反应提供一种既精确又简单的机理简化方法。

(3) 应用更高精度的 CFD 方法

虽然直接数值模拟 DNS 应用于工程研究的可能性还不大,但是由于近些年来计算机硬件的发展,以及诸如并行计算等技术的成熟,大涡模拟 LES 方法已经逐步发展起来,并在一些实际应用中发挥作用。将湍流燃烧污染物生成与 LES 方法进行耦合求解,能够得到更加理想的结果。关于 LES 模拟湍流燃烧及污染物生成的最新进展可以参见文献 [83] 等。

(4) 建立更加合理的湍流燃烧模型

虽然经过众多学者的努力,提出了很多湍流燃烧模型,但是从计算结果来看,往往难以同时满足较高的计算效率和计算精度,另外,准确模拟反应速率较慢的污染物生成也遇到困难。因此,如何模拟湍流流动与化学反应之间的相互作用,建立起更加合理的模型,仍是今后的研究方向之一。

从近些年的研究情况看,采用详细反应机理的湍流燃烧污染物生成数值模拟方法已经进入工程应用领域,对大型燃烧设备,甚至是电站锅炉的数值模拟也有出色的表现。可以预期,随着其不断完善,基于详细化学反应机理的燃烧污染物生成数值模拟方法必将发挥越来越重要的作用。

参 考 文 献

- Glarborg P, Alzueta M U, Kim D J, et al. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame*, 1998, 115: 1-27
- Miller J A, Bowman C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1989, 15: 287-338
- Kim S H, Huh K Y. Use of the conditional moment closure model to predict NO formation in a turbulent CH₄/H₂ flame over a bluff-body. *Combustion and Flame*, 2002, 130(1-2): 94-111
- Han X H, Wei X L, Schnell U, et al. Detailed modeling of hybrid reburn/SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces. *Combustion and Flame*, 2003, 132: 374-386
- Magel H C, Schnell U, Hein K R G. Simulation of detailed chemistry in a turbulent combustion flow. In: Twenty-Sixth Symposium(International) on Combustion/The Combustion Institute, 1996. 67-74
- Turns S R. 燃烧学导论: 概念与应用. 第 2 版. 姚强, 李水清, 王宇, 译. 北京: 清华大学出版社, 2009
- Bowman C T, Hanson R K, Davidson D F, et al. GRI-Mech version 3.0(2002). GRI-Mech Home Page, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, 2010-5-26
- Zhou X Y, Mahalingam S A. Evaluation of reduced mechanism for modeling combustion of pyrolysis gas in wild-land fire. *Combustion Science and Technology*, 2001, 171: 39-70
- Han X H, Ruckert F, Schnell U, et al. Computational modeling of NO_x reburning by hydrocarbons in a coal furnace with reduced kinetics. *Combustion Science and Technology*, 2003, 175: 523-544
- Xu H, Smoot L D. A reduced kinetic model for NO_x reduction by advanced reburning. *Energy & Fuel*, 1998, 12: 1278-1289
- Xu H, Smoot L D. Computational model for NO_x reduction by advanced reburning. *Energy & Fuels*, 1999, 13: 411-420
- Curran H J. Detailed chemical kinetic modeling; Is there life after GRI-Mech 3.0? *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2004: 49(1): 263-264
- Honnet S, Seshadri K, Niemann U, et al. A surrogate fuel for kerosene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32: 485-492
- 岑可法, 姚强, 骆仲泱, 等. 高等燃烧学. 杭州: 浙江大学出版社, 2002
- Glarborg P, Kubel D, Dam-Johansen K, et al. Impact of SO₂ and NO on CO oxidation under post-flame conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1996, 28(10): 773-790
- 魏小林, 韩小海, Schnell U, 等. 煤粉燃烧中 NO_x 和 SO_x 生成的详细反应机理模拟. *力学学报*, 2008, 40(6): 760-768
- Irvin Glassman. *Combustion*. 3rd ed. New York: Academic Press, 1996
- Hughes K J, Tomlin A S. <http://gaorfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.htm>, 2010-5-29
- 曹玉春. 流化床垃圾焚烧炉内流动和燃烧污染物生成数值模拟研究. [博士论文]. 杭州: 浙江大学, 2005
- Frenklach M, Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. In: *Proceedings of the 23rd International Symposium on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1990. 1559-1566
- Seiser H, Pitsch H, Seshadri K, et al. Extinction and autoignition of n-Heptane in counterflow configuration. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28: 2029-2037
- Qin Z W, Lissianski V V, Yang H X, et al. Combustion chemistry of propane: A case study of detailed reaction mechanism optimization. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28: 1663-1669
- Balthasar M, Mauss F, Knobel A, et al. Detailed modeling of soot formation in a partially stirred plug flow reactor. *Combustion and Flame*, 2002, 128: 395-409
- Richter H, Granata S, Green W H, et al. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30: 1397-1405
- Golovitchev V I. Chalmers University of Technology: Gothenburg, Sweden, 2007. <http://www.tfd.chalmers.se/valeri/MECH.html>

- 26 Agafonov G L, Naydenova I, Vlasov P A, et al. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock tube pyrolysis and oxidation of toluene and *n*-heptane. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 575-583
- 27 Roomina M R, Bilger R W. Conditional moment closure (CMC) predictions of a turbulent methane-air Jet Flame. *Combustion and Flame*, 2001(125): 1176-1195
- 28 Chen J Y. Development of reduction mechanisms for numerical modelling of turbulent combustion. Workshop on "Numerical Aspects of Reduction in Chemical Kinetics" CERMICS-ENPC Cite Descartes-Champus sur Marne, France, 1997, September 2nd
- 29 Zhou X Y, Pereira J C F. Comparison of four combustion models for simulating the premixed combustion in inert porous media. *Fire and Materials, Fire Mater*, 1998, 22: 187-197
- 30 Fortsch D, Kluger F, Schnell U, et al. A kinetic model for the prediction of NO emission from staged combustion of pulverized coal. In: Twenty-Seventh Symposium(International) on Combustion/The Combustion Institute, 1998. 3037-3044
- 31 Niksa S, Liu G S. Incorporating detailed reaction mechanisms into simulations of coal-nitrogen conversion in p.f. flames. *Fuel*, 2002, 81: 2371-2385
- 32 Vajda S, Valko P, Turdnyi T. Mechanism reduction with principle component analysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1985, 12: 17-55
- 33 邢佳佳, 安江涛, 邱榕, 等. 基于浓度敏感性分析的甲烷机理简化. *火灾科学*, 2009, 18(4): 200-205
- 34 Maas U, Pope S B. Simplifying chemical kinetics-Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, 1992, 88: 239-264
- 35 Smooke M D. Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames: a topical volume. In: Lecture Notes in Physics. Smooke M D. New York: Springer-Verlag, 1991, 384
- 36 陈义良, 董刚, 李艺. 燃料氧化反应动力学机理简化的研究进展. 见: 中国工程热物理学会燃烧学学术会议论文集, 2000. 47-52
- 37 徐晓光, 徐明厚, 乔瑜. 反应动力学机理简化的研究现状及进展. *煤炭转化*, 2004, 27(4): 1-6
- 38 Lam S H, Goussis D A. The CSP method for simplifying kinetics. *Inter J Chem Kinet*, 1994, 26: 461-468
- 39 Lu T F, Law C K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30: 1333-1341
- 40 Mass U, Pope S B. Implementation of simplified chemical kinetics based in intrinsic low-dimensional manifolds. In: 24th Symp(Int) on Combust. The Combustion Institute, 1992. 103-112
- 41 Mass U, Pope SB. Laminar flame calculations using simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In: 25th Symp(Int)on Combust. The Combustion Institute, 1994. 1349-1356
- 42 陆阳. 燃烧计算中火焰面模型的研究: [博士论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009
- 43 Pope S B. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. *Combust Theory and Modeling*, 1997, 1: 41-63
- 44 Wang H, Frenklach M. Detailed reduction of reaction mechanisms for flame modeling. *Combustion and Flame*, 1991, 87(3-4): 365-370
- 45 蒋勇, 邱榕. 基于直接关系图法的碳氢燃料复杂化学机理简化. *物理化学学报*, 2009, 25(5): 1019-1025
- 46 Lu T F, Law C K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: *n*-Heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, 2006, 144: 24-36
- 47 Pepiot-Desjardins P, Pitsch H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 2008, 154: 67-81
- 48 Lu T F, Law C K. A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species: A reduced mechanism for methane oxidation with NO chemistry. *Combustion and Flame*, 2008, 154: 761-774
- 49 Green W H, Schwer D A. Computational fluid and solid mechanics. In: Bathe K J, ed. New York: Elsevier Science Ltd, 2001. 1209-1212
- 50 陶文铨. 数值传热学. 第 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001
- 51 庄礼贤, 尹协远, 马晖扬. 流体力学. 第 2 版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009
- 52 Smagorinsky J. General circulation experiments with the primitive equations. Part 1: the basic experiment. *Mon Weather Rev*, 1963, 91: 99-165
- 53 赵坚行. 燃烧的数值模拟. 北京: 科学出版社, 2002
- 54 周力行著. 湍流两相流动与燃烧的数值模拟. 北京: 清华大学出版社, 1991
- 55 周力行, 著. 湍流气粒两相流动和燃烧的理论及数值模拟. 陈文芳, 林文漪, 译. 北京: 科学出版社, 1994
- 56 张会强, 陈兴隆, 周力行, 等. 湍流燃烧数值模拟研究的综述. *力学进展*, 1999, 29(4): 567-575
- 57 徐旭常, 周力行. 燃烧技术手册. 北京: 化学工业出版社, 2008
- 58 Pope S B. PDF methods for turbulent reactive flows. *Prog Energy Combust Sci*, 1985, 11: 119-192
- 59 Peters N. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. *Prog Energy Combust Sci*, 1984, 10: 319-339
- 60 Klimenko A Y. Multicomponent diffusion of various admixtures in turbulent flow. *Fluid Dyn*, 1990, 25: 327-343
- 61 Bilger R W. Conditional moment closure for turbulent reacting flow. *Phys Fluids*, 1993, A5(2): 436-473
- 62 Klimenko A Y, Bilger R W. Conditional moment closure for turbulent combustion. *Prog Energy Combust Sci*, 1999, 25: 595-687
- 63 Magnussen B F. Modeling of pollutant formation in gas turbine combustors based on the eddy dissipation concept. In: Proceedings of 18th International Congress on Combustion Engines, International Council on Combustion Engines, Tianjin, China, 1989
- 64 周力行. 湍流燃烧的新二阶矩模型. *工程热物理论*, 1996, 17(3): 353-356
- 65 乔丽, 周力行, 陈兴隆, 等. 湍流燃烧的统一二阶矩模型. *燃烧科学与技术*, 2002, 8(4): 297-301
- 66 郭治民, 张会强, 王希麟, 等. 湍流燃烧的简化的联合 PDF 模拟. *清华大学学报 (自然科学版)*, 2001, 8: 75-78
- 67 Peters N. Turbulent Combustion. U.K.: Cambridge University Press, 2000
- 68 邢建文, 乐嘉陵. 火焰面模型在超燃冲压发动机数值模拟中的应用. *实验流体力学*, 2008, 22(2): 40-45
- 69 王海峰, 陈义良. 采用考虑详细化学反应机理的火焰面模型模拟湍流扩散火焰. *燃烧科学与技术*, 2004, 10(1): 77-81
- 70 Schnell U. Numerical modeling of solid fuel combustion processes using advanced CFD-based simulation tools. *International Journal of Progress in Computational Fluid Dynamics*, 2001, 1(4): 208-218

- 71 Zhou L X, Chen X L, Zhang J. Studies on the effect of swirl on NO formation in methane-air turbulent combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2003, Part 1, 29: 561-568
- 72 Zhou L X, Wang F, Zhang J. Simulation of swirling combustion and NO formation using a USM turbulence-chemistry. *Fuel*, 2003, 82: 1579-1586
- 73 张宇, 周力行, 张健. 旋流煤粉燃烧 NO 生成的 AUSM 湍流反应模型. *燃烧科学与技术*, 2003, 9(3): 209-213
- 74 于勇, 蔡飞鹏, 周力行, 等. 考虑颗粒间碰撞的稠密气/固流动二阶矩两相湍流模型. *化工学报*, 2005, 56(4): 620-626
- 75 张俊霞. 化学动力学机理耦合 EDC 燃烧模型对湍流扩散火焰的数值模拟. *工业炉*, 2007, 29(1): 41-44
- 76 Kong S C, Sun Y, Rietz R D. Modeling diesel spray flame liftoff, sooting tendency, and NO_x emissions using detailed chemistry with phenomenological soot model. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2007, 129: 245-251
- 77 Domingo P, Vervisch L, Veynante D. Large-eddy simulation of a lifted methane jet flame in a vitiated coflow. *Combustion and Flame*, 2008, 152: 415-432
- 78 Park S W, Reitz R D. Numerical study on the low emission window of homogeneous charge compression ignition diesel combustion. *Combustion Science and Technology*, 2007, 179: 2279-2307
- 79 Patel N, Kirtas M, Sankaran V, et al. Simulation of spray combustion in a lean-direct injection combustor. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 2327-2334
- 80 宋雅娜, 钟北京. 基于精细碳黑模型的柴油机燃烧模拟. *清华大学学报*, 2009, 49(5): 739-742
- 81 Wanik A, Schnell U. Some remarks on the PISO and SIMPLE algorithms for steady turbulent flow problems. *Computers and Fluids*, 1989, 17(4): 555-570
- 82 Solomon P R, Fletcher T H, Pugmire R J. Progress in coal pyrolysis. *Fuel*, 1993, 72: 587-597
- 83 Pitsch H. Large-eddy simulation of turbulent combustion. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2006, 38: 453-482

PROGRESS IN NUMERICAL SIMULATION OF COMBUSTION POLLUTANT EMISSIONS WITH DETAILED REACTION MECHANISM*

GUO Xiaofeng WEI Xiaolin[†] ZHANG Yu LI Sen

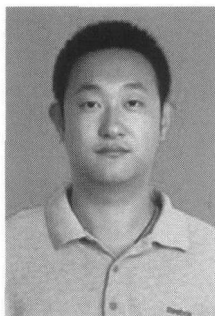
Center for Plasma and Combustion Research, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract Based on the state of arts of simulational studies on combustion pollutant, the present work reviews the method of numerical simulation with detailed reaction mechanism. The detailed reaction mechanisms and mechanism reduction methods are presented in detail, and turbulent combustion simulation methods are briefly summarized. With emphases laid on specific examples, some results in this area are elucidated. Finally, development perspective is described as well as promising topics which could result in further advancement or breakthrough.

Keywords detailed reaction mechanism, mechanism reduction method, turbulent combustion, combustion pollutant emissions, numerical simulation

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China(50776099), the Knowledge. Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (KG CX2-YW-321)

[†] E-mail: xlwei@imech.ac.cn



郭啸峰, 中国科学院力学研究所研究生, 主要研究方向为生物质、煤高效洁净燃烧的实验研究及数值模拟工作.



魏小林, 西安交通大学热能工程系毕业, 中国科学院力学研究所研究员, 博士生导师. 获得德国洪堡基金会资助, 在斯图加特大学过程工程与发电厂技术研究所工作两年. 目前任中国力学学会环境与工业流体力学专业组成员、中国工程热物理学会燃烧学分会委员会委员、中国科学院能源研究委员会专家组成员以及《力学与实践》和《燃烧科学与技术》杂志编委. 主要从事热能工程领域中燃烧与节能等方面的研究工作, 具体研究方向为气固两相流与燃烧, 煤、生物质、废弃物利用, 余热发电等. 主持完成了 1 项国家 863 计划课题和 3 项国家自然科学基金项目等. 获得教育部科技进步二、三等奖等省部级科研奖项 3 次. 发表国内外期刊论文 90 余篇, 会议论文 70 余篇, 其中 SCI 收录 23 篇, 被 SCI 他引 110 余次, EI 收录 50 余篇, 专利授权 12 项.