

分类号 TK16

UDC 662.6

密级                     

编号                     

# 中国科学院研究生院

## 博士学位论文

替代燃料二甲醚的燃烧特性及其污染物甲醛的生成  
消耗机理研究

曾小军

指导教师 赵黛青 研究员 中国科学院广州能源研究所

申请学位级别 博士                      学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2009年12月      论文答辩日期 2009年12月

培养单位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 马晓茜教授

二零零九年十一月

---

中国科学院研究生院  
博士学位论文

替代燃料二甲醚的燃烧特性及其污染物甲醛  
的生成消耗机理研究

曾小军

中国科学院广州能源研究所

导师：赵黛青 研究员

学科专业名称：热能工程

二零零九年十一月

---

---

**Graduate University of Chinese Academy of Sciences**

**Dissertation for Degree of Doctor of Philosophy  
In Thermal Engineering**

**Studies on Combustion Characteristics and  
Formaldehyde Formation Mechanism of  
Dimethyl ether**

*by*

**Zeng xiaojun**

**Directed by  
*Professor Zhao Daiqing***

**Guangzhou Institute of Energy Conversion  
Chinese Academy of Sciences**

**November, 2009**

---

## 摘 要

化石燃料的不可再生性决定了其不能长久为全球经济和科技的发展提供能源动力，从可持续发展和能源战略的角度考虑，能够替代石油及其衍生品的清洁替代燃料研究已经成为提高能源供应安全、改善环境污染问题、应对气候变化的重要措施，对替代燃料的研究和应用已经成为各方关注和开发的热点。

二甲醚(DME、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )是一种最简单的醚类，它不含 C-C 键，可以由天然气、煤、生物质燃料等大量制备，而且具有较高的辛烷值(55-60)，较低的碳氢化合物、CO 排放，没有 PM 排放，因而被认为是一种非常有发展前景的发动机替代燃料，已经受到了广泛的关注。但是，在发动机燃用 DME 的实验研究表明，在其排气中有非常规污染物甲醛(HCHO)、乙醛( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )，甲酸甲酯( $\text{HCOOCH}_3$ )等排放，这些有机污染物会对环境和人类健康产生严重的危害，在环保要求日益严格的趋势下，这就制约了二甲醚的规模化应用。因此，对二甲醚燃烧性能、氧化中间产物甲醛等的产生和排放机理、相关污染物抑制技术需要进行着重研究，这对二甲醚燃料规模化应用、相关二甲醚燃烧器设计、燃烧性能的优化以及污染物控制技术的研究等都有着重要的理论指导意义和参考价值。

为了充分理解二甲醚燃料的燃烧特性、非常规污染物甲醛的产生和消耗机理，本文以实验和二甲醚化学反应动力学机理为指导，对二甲醚预混燃烧的燃烧特性、相关污染物和甲醛产生和消耗的机理做了详细的研究；并针对二甲醚燃料的不同应用背景，对二甲醚燃料低温下的氧化和甲醛生成特性、DME 与 LPG 掺混燃烧特性和甲醛生成消耗机理进行了深入的研究，具体工作有：

研究了二甲醚预混燃烧特性、火焰中甲醛等污染物的产生特性，建立了火焰中甲醛取样、测量的方法和实验平台。并对当量比和燃料流量对二甲醚预混燃烧的燃烧特性、甲醛生成特性影响进行了考察，实验结果表明二甲醚是一种优良的替代燃料，在二甲醚火焰中甲醛是其重要的中间产物，甲醛浓度分布与当量比和预混气流速密切相关。当量比一定时，随着预混气流速的增加，火焰中甲醛产生的范围变窄，且甲醛浓度峰值逐渐移向燃烧器出口，而甲醛产生的浓度峰值数值上相差不大，甲

醛在形成峰值后被快速消耗，其浓度在 0.1mm 内下降到几乎为零；在二甲醚流量一定时，随着当量比的增加，火焰中产生了更多的甲醛，火焰中甲醛分布的范围也变宽，而且当量比越大，甲醛的消耗也变缓，在当量比为 0.8 时，甲醛浓度从峰值到被消耗距离变为 2mm，远大于当量比 0.6 和 0.7 下 0.1mm 的消耗距离。

对二甲醚预混燃烧进行数值研究和化学动力反应机理分析后发现，在二甲醚燃烧中，二甲醚的氧化反应途径主要是通过脱氢生成  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  和在高温下的直接裂解反应而进行，其中脱氢反应是低温下二甲醚消耗的主要途径，而在高温反应阶段 ( $T > 1000\text{K}$ )，DME 的直接裂解和燃料的脱氢反应共同起主导作用；非常规污染物甲醛通过 DME 脱氢产物  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  的裂解和外部氧化而生成，在高温时通过 DME 直接裂解后被氧化产生；甲醛的消耗反应则是通过与 H、O、OH 和  $\text{CH}_3$  基的氧化反应而完成，其中与 O、OH 基的反应在燃烧中起主要作用。因此二甲醚燃烧中甲醛的抑制关键在燃烧中甲醛的消耗阶段，采取有效的技术措施，如优化燃烧器结构提高二甲醚燃烧室内的温度、在燃烧区保证充足的氧气供应等措施，加快甲醛的消耗速度以促进其被完全氧化，可以实现二甲醚燃烧中甲醛的零排放。

针对柴油发动机燃用 DME 燃料时，燃料在燃烧室停留时间过短，造成部分未燃二甲醚随尾气排放，对 DME 在低温下 ( $< 800\text{K}$ ) 的氧化特性和甲醛生成特性进行了实验研究。结果表明，二甲醚在  $200^\circ\text{C}$  左右就开始发生氧化反应，在  $200\sim 400^\circ\text{C}$  温度范围内被氧化而生成大量中间产物甲醛，且在此温度范围内甲醛不易被氧化分解，而发动机尾气温度（一般在  $200\sim 600^\circ\text{C}$  之间）处于甲醛最易生成的范围，因此未燃二甲醚在尾气中发生低温氧化反应生成的甲醛，是发动机燃用 DME 而排放高浓度甲醛的重要来源。研究结论为柴油发动机燃用 DME 抑制非常规污染物甲醛的排放提供了新的参考。

DME 作为替代燃料，部分替代及与其他石化系燃料掺混燃烧是目前的重要应用方向，对 DME 与 LPG 掺混燃烧特性和甲醛生成特性进行了实验研究，结果表明，在 DME 与 LPG 掺混燃烧中，固定当量比和燃料质量流量的条件下，两种燃料存在一个最佳掺混比，在此掺混比例下，混合燃料着火提前，燃料燃烧性能最佳；DME 与 LPG 混合燃料中，二甲醚是燃烧中甲醛产生的主要来源，控制 DME 的完全氧化

和燃烧是抑制 DME 与 LPG 掺混燃烧排放甲醛的主要途径，这为更好地应用 DME 与 LPG 混合燃料提供了参考。

能否清洁高效燃烧是决定替代燃料 DME 应用规模和途径中的关键任务，本文对 DME 燃烧特性、非常规污染物甲醛的生成排放特性、低温下 DME 的氧化特性、DME 与 LPG 掺混燃烧特性的研究，从不用的应用方向和领域对 DME 清洁高效燃烧进行了探讨和研究，研究成果可以为清洁高效利用二甲醚、抑制甲醛排放，以及开发相关燃烧技术、燃烧器提供实验依据和理论指导。本文在 DME 燃烧特性和非常规污染物甲醛的产生与排放方面取得了具有创新性的研究成果。

**关键词：**替代燃料、二甲醚、燃烧特性、甲醛、低温氧化、非常规污染物、掺混燃烧



## Abstract

Petrochemical fuel is not a renewable energy and it could not afford the power for the development of global economy, science and technology for ever. The study on clean alternative fuel which could substitute the petroleum and fuel deriving from it, has been an important measure for enhancing the security of energy supply, reducing pollution and dealing the problem of climate change with the considering from point of view of sustainable development and energy development strategy. And it has also become a hotspot which causing great attention.

Dimethyl ether (DME,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) is the simplest aliphatic ether. It has no carbon-carbon bonds and has a high cetane number in the range of 55-60. It can be mass produced from natural gas, coal or biomass, and so on. It is reported that the lower hydrocarbon (HC) and carbon monoxide (CO), none particulate matter (PM) emissions could be obtained in DME combustion due to its special chemical structure and physical behavior. These properties make DME be regarded as one of the most prosperous alternative fuels in diesel engines and has already caused many attentions. However, its unsuitable combustion can make the emission of unregulated pollutants in diesel engines, such as formaldehyde (HCHO, is an carcinogen), acetaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), methyl formate ( $\text{HCOOCH}_3$ ) and so on. Those unregulated pollutants would accumulate little by little and do harm to the human health when DME are used as the alternative fuel on a large scale. Today the environmental protection become more urgent and automotive emission exhausts tendency become stricter. The application scale of DME was restricted because of those unregulated pollutants. The studies on combustion characteristics of DME、 formation and consumption mechanism of formaldehyde and controlling technology of reducing pollution are more important and should be an emphasis in the fields of DME research. The results of those studies would greatly promote the development of the using scale and fields of DME, the design of DME combustor, the

pollutant controlling technology and optimizing the combustion characteristics of DME.

In this paper, the DME premixed combustion characteristics、 formation and consumption mechanism of formaldehyde and other correlative pollutants are investigated in detail via the numerical simulation of chemical kinetics mechanism and experimental methods. The formaldehyde formation and oxidation characteristics of DME premixed gas in low temperature and characteristics in DME/LPG premixed Flame were also studied according to different using fields of DME. The detailed works in this paper are following.

The experimental device and method of measuring formaldehyde concentration and sampling in the flame were first built for study the combustion characteristics and formaldehyde formation in DME premixed combustion. The results show that DME flow rate and the fuel-air equivalence ratio greatly affect the combustion characteristics and formaldehyde formation in the flame. Formaldehyde is an important intermediate product in DME combustion process. With the increase of DME flow rate, the area of formaldehyde formation become narrow in the flame and the peak position of formaldehyde concentration is gradually moving to the fuel nozzle surface in same fuel-air equivalence ratio. The peak values of formaldehyde concentration in different flow rate have little difference. Formaldehyde is consumed rapidly and its concentration almost decline to zero in about 0.1mm after forming the peak value. With the increase of the fuel-air equivalence ratio, more formaldehyde and the higher concentration were formed, and longer distance in which formaldehyde was consumed is needed in same DME flow rate. The distance of formaldehyde consumption from the peak value to zero is about 2mm in the equivalence ratio 0.8. It is bigger than the distance which is about 0.1mm in equivalence ratio 0.6 and 0.7.

The numerical simulation of chemical kinetics mechanism in DME premixed combustion was carried out. The results show that the main reaction paths of DME oxidation include high temperature pyrolysis and oxidation of radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  which

was formed from the dehydrogenation reaction of Dimethyl ether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ). The dehydrogenation reaction is mainly taking place in LTR area (temperature below 800K). Both high temperature pyrolysis and dehydrogenation reactions play the leading role in HTR area (temperature above 1000K). The formaldehyde formed from pyrolysis and outer oxidation of radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ . High temperature pyrolysis of DME becomes the main production path of formaldehyde forming in high temperature reaction area. The formaldehyde consumption mainly takes place via the oxidation reactions with radical OH, H, O or  $\text{CH}_3$ . The oxidation reactions of formaldehyde consumption with radical OH, O play the leading role in DME combustion. Therefore, the key measure of controlling formaldehyde emissions is to accelerate the consuming reaction of formaldehyde in DME combustion. The effective technology such as optimizing the combustor structure to enhance the temperature of DME combustion, supplying enough oxygen in combustion area to accelerate the consumption of formaldehyde, should be taken and it could help to achieve the zero emission of formaldehyde.

When DME was used in diesel engine, the resident time of DME fuel in the combustor is too short to emission some unburned DME fuel. For understanding the behaviors of those unburned DME fuel with exhaust gas in low temperature, the oxidation characteristics of DME premixed gas and formaldehyde formation mechanism in low temperature ( $T < 800\text{K}$ ) were studied. The results show that the oxidation reactions of DME start at the temperature about  $200^\circ\text{C}$ . The oxidation offspring formaldehyde was mass produced in the temperature range  $200\sim 400^\circ\text{C}$  and was difficult to decompose. The temperature of engine exhaust gas was commonly among the range  $200\sim 600^\circ\text{C}$  which could easily form the formaldehyde. Therefore the unburned DME fuel would take place the oxidation reactions in low temperature and produce mass formaldehyde which is the important source of formaldehyde emissions in diesel engine. These results would offer new reference for controlling formaldehyde emissions when diesel engine using DME.

DME could partial substitute other petrochemical fuel and be used as mixed fuel.

The formaldehyde formation and combustion characteristic in DME/LPG premixed flame were also studied. The results show that there exist an optimal mixed proportion of DME and LPG fuel in mixed combustion when the DME flow rate and the fuel-air equivalence ratio was constant. The combustion characteristic of mixed fuel was optimal and the fuel takes fire ahead of schedule in the optimal mixed proportion. The formaldehyde was mainly produced from the oxidation reactions of DME in the mixed combustion. Therefore, the key measure of reducing formaldehyde emissions in DME/LPG mixed combustion is to accelerate the complete combustion and oxidation reaction of DME. These results give important reference for using the mixed fuel of DME and LPG.

Clean and high efficiency of combustion is the key tasks to decide the using range and field of the DME. The studies in this paper discuss and investigate the clean and high efficiency combustion of DME in different using aspects and fields. These results give the experimental reference and academic guidance for clean and high efficiency using DME、reducing formaldehyde emissions in DME combustion、developing the new combustion technology and designing the new combustor of DME. This paper also achieved the innovative results in fundamental research of combustion characteristic and controlling formaldehyde emissions in DME combustion.

**Key words:** alternative fuel; Dimethyl ether (DME); combustion characteristic; formaldehyde; oxidation in low temperature; unregulated pollutants; mixed combustion

摘 要.....	I
Abstract.....	V
目 录.....	IX
第一章 前 言.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.1.1 替代燃料兴起及其发展.....	2
1.1.2 替代燃料燃烧研究现状.....	6
1.1.3 二甲醚燃烧的研究现状及其发展.....	11
1.2 课题选题意义及主要工作.....	20
第二章 二甲醚预混燃烧特性及其污染物的排放研究.....	27
2.1 实验系统和测试方法.....	27
2.1.1.实验系统及采样装置.....	27
2.1.2 火焰中甲醛浓度的测量方法.....	29
2.1.3、对甲醛浓度测量方法的重复性及其准确性检验.....	32
2.1.4 火焰中其他组分的取样及其测量方法.....	34
2.1.5、火焰中温度的测量.....	35
2.1.6 实验中气体供给和控制.....	36
2.1.7 火焰形态测量.....	37
2.2 二甲醚平面火焰燃烧特性.....	38
2.2.1 试验工况.....	38
2.2.2 燃料流速对二甲醚燃烧特性的影响.....	38
2.2.3 当量比对二甲醚燃烧特性的影响.....	41
2.3 二甲醚燃烧中常规污染物的排放特性.....	43
2.4 二甲醚燃烧中非常规污染物甲醛的生成与消耗.....	47
2.4.1 燃料流速对甲醛生成与消耗影响.....	47
2.4.2 当量比对甲醛的生成与消耗影响.....	48
2.5 小结.....	50
第三章 二甲醚燃烧特性及甲醛生成与消耗动力学机理研究.....	53

3.1 二甲醚燃烧中化学反应动力学分析.....	53
3.2 甲醛生成及消耗动力学反应机理分析.....	56
3.3 二甲醚预混燃烧计算模型和方法.....	57
3.3.1 数值计算模型.....	57
3.3.2 基本假设及控制方程.....	58
3.3.3 层流火焰中燃烧速度和火焰厚度的计算.....	60
3.4 二甲醚层流预混燃烧计算结果与讨论.....	62
3.4.1 二甲醚预混火焰结构和燃烧特性.....	62
3.4.2 甲醛的生成与消耗特性.....	66
3.5 二甲醚燃烧中甲醛排放抑制方法分析.....	70
3.6 小结.....	70
<b>第四章 二甲醚低温氧化特性及甲醛生成特性研究.....</b>	<b>73</b>
4.1. 二甲醚低温氧化实验装置及工况.....	73
4.1.1 实验装置.....	73
4.1.2 实验工况.....	74
4.2. 二甲醚低温氧化及其影响因素.....	75
4.2.1 二甲醚预混气在低温下的氧化反应特性.....	75
4.2.2 二甲醚低温氧化反应机理分析.....	77
4.2.3 预混气流速对二甲醚低温氧化特性影响.....	79
4.2.4 当量比对二甲醚低温氧化特性影响.....	82
4.3 二甲醚低温氧化时甲醛生成特性的影响因素.....	85
4.3.1 预混气流速对甲醛生成特性的影响.....	85
4.3.2 当量比对甲醛生成特性的影响.....	86
4.4 结论.....	88
<b>第五章 二甲醚与LPG掺混燃烧特性及其污染物生成与消耗.....</b>	<b>91</b>
5.1.二甲醚与LPG混合燃烧研究现状.....	91
5.2. 实验条件及方法.....	92
5.2.1 实验装置.....	92
5.2.2 实验工况.....	93
5.3. DME与LPG掺混预混燃烧实验结果分析.....	94
5.3.1 掺混燃烧火焰形态与温度分布.....	94
5.3.2 掺混火焰中甲醛生成特性.....	97

---

5.3.3 O <sub>2</sub> 浓度分布 .....	100
5.3.4 CO 浓度分布 .....	101
5.3.5 H <sub>2</sub> 浓度分布 .....	102
5.3.6 CO <sub>2</sub> 浓度分布 .....	103
5.3.7 NO <sub>x</sub> 浓度 .....	104
5.4. 小结 .....	105
<b>第六章 替代燃料应用基础研究 .....</b>	<b>107</b>
6.1、二甲醚的应用领域分析 .....	107
6.2 石油焦应用基础研究 .....	107
6.2.1 石油焦特性 .....	107
6.2.2 玻璃窑炉中石油焦粉直接燃烧的适用性 .....	108
6.3 替代燃料石油焦应用研究结论及建议 .....	113
<b>第七章 结论和建议 .....</b>	<b>115</b>
7.1 本文工作的创新点 .....	115
7.2 本文主要结论 .....	116
7.3 工作展望和建议 .....	118
<b>攻读博士学位期间论文成果发表情况 .....</b>	<b>119</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>121</b>



# 第一章 前言

## 1.1 研究背景及意义

能源作为与人类社会经济发展密不可分的一部分,关系着一个国家的经济命脉,一直以来都是人们关注和研究的焦点问题。以煤、石油和天然气等为代表的传统化石能源仍然是当今世界各国在经济发展中的主要能源,表 1<sup>[1]</sup>是 2007 年世界和中国一次能源消费结构比较,从表中可以看出,三者之和占到了能源供应总比例的 88%,我国作为一个富煤贫油贫气的发展中国家,能源消费结构中燃煤占有相当的比例,2007 年煤、石油和天然气三者总比例更是占到了总能源供应的 93.4%。近年来由于我国经济的持续增长,对石油的需求与日俱增,造成我国石油对外依存度过高,对我国国民经济的快速发展形成了制约。以 2005 年为例,我国开采原油 18083.9 万吨,进口原油 12708 万吨,石油对外依存度已达 44%<sup>[2]</sup>。

表 1-1 2007 年一次能源消费结构比较

单位:百万吨油当量

	世界		中国	
	数量	比例/%	数量	比例/%
石油	3952.8	35.6	368.0	19.7
天然气	2637.7	23.8	60.6	3.3
煤	3177.5	28.6	1311.4	70.4
核能	622.0	5.6	14.2	0.8
水电	709.2	6.4	109.3	5.8
总量	11099.3	100	1863.4	100

我国进口的原油用途以生产交通燃料为主,近十年来我国汽车工业的飞速发展,使得国内汽车保有量急剧上升,随着国际油价的起伏变动,对我国的石油稳定供给带来了巨大的挑战。同时在环保越来越受到重视的今天,国内燃油的消耗与环境污染之间的矛盾日益严重,对燃料的清洁性提出了更高的要求。从可持续发展和能源战略的角度考虑,能够替代石油及其衍生品的清洁替代燃料研究已经成为提高能源供应安全、改善环境污染问题、应对气候变化的重要措施,对替代燃料的研究和应用已经成为各方关注和开发的热点。

### 1.1.1 替代燃料兴起及其发展

所谓替代燃料，是指可替代传统化石燃料的燃料，能够用于替代石油及其衍生品的替代燃料包括甲醇、乙醇、丁醇、生物柴油、二甲醚等液体和气体燃料，固体替代燃料则包括可替代重油的农业废弃物<sup>[3,4]</sup>、石油焦<sup>[5]</sup>等。

世界上最早的替代燃料研究和应用是从乙醇开始的，早在 1908 年，就有人做过用乙醇作燃料的尝试<sup>[6]</sup>；将乙醇与汽油掺合在一起作燃料的作法从第二次世界大战期间就开始了<sup>[7]</sup>，期间受乙醇资源来源不稳定、价格低廉的石化系燃油大量生产等因素的影响而不再使用，直到 20 世纪 60 年代末期，各国政府为了保护环境而严格控制汽油中的含铅量，对醇类(甲醇、乙醇)燃料又重新给予了高度重视。20 世纪 70 年代的两次石油危机的爆发，使得很多国家认识到了能源战略和安全的重要性，为了减少对石油的依赖，一些国家开始对石油替代燃料进行了探索和研究，乙醇汽油等燃料开始得到广泛的应用。巴西从 1975 年起开始执行乙醇燃料推广计划<sup>[7]</sup>，以减少对进口石油的依赖，1979 年，第一批完全用乙醇的汽车在巴西问世，1981 年，巴西新出售的小汽车中有 23% 是用乙醇的，1985 年，这一比例达 84.5%<sup>[6]</sup>。美国于 1979 年出台“乙醇发展计划”，推广使用含 10% 乙醇的乙醇汽油(E10)，到 2005 年 11 月，美国共有燃料乙醇生产厂 93 家，生产能力 1245 万吨/年，是 1979 年乙醇产量的 406 倍，与巴西基本相当；美国的新能源计划，2012 年乙醇产量将达到 2300 万吨，为了拓宽原料来源，正在开发以纤维素替代玉米生产乙醇的新技术并将在 2013 年实现工业化<sup>[8]</sup>。

生物柴油作为一种替代燃料 1988 年诞生于欧洲，由德国聂尔公司发明，以菜籽油为原料提炼而成<sup>[9]</sup>，其突出的环保性和可再生性，引起了世界发达国家，尤其是资源贫乏国家的高度重视，1991 年后欧洲开始工业规模生产，其后欧盟为了履行“京都议定书”中减轻地球温室效应的承诺，大力发展生物柴油，对生物柴油采取差别税收刺激、菜籽油原料生产补贴等措施，提高了生物柴油对石油柴油价格上的竞争力，欧盟 2003 年生物柴油的产量达到了 270 万吨，并计划以后逐年增长。美国利用长链脂肪酸甲酯作为生物燃料的研究工作起始于 20 世纪 70 年代末和 80 年代初<sup>[9]</sup>，当时

因原油受欧佩克限制的结果,油脂燃料的研究在多个大学和研究机构迅速开展起来。目前生物柴油作为一种替代燃料已被美国能源发展委员会(DOP)、美国环保局(EPA)和美国材料试验协会(ASTM)等三大机构所认可;1999年生物柴油 B20(20%体积生物柴油和柴油混合)被列为其重点发展的清洁能源之一<sup>[8]</sup>,2002年美国参议院提出包括生物柴油在内的能源减税计划,生物柴油享受与乙醇燃料同样的减税政策,进一步促进了替代燃料的发展。世界其他国家也在积极发展生物柴油生产技术,巴西2002年重新启动生物柴油计划,采用其丰产的蓖麻油为原料,建成了214万吨每年的生物柴油厂;韩国引进了德国生产技术,以进口菜籽油为原料于2002年建成10万吨/年的生物柴油生产装置,目前正再建一套10万吨/年的生产装置;菲律宾政府已宣布,与美国合作开发用椰子油生产生物柴油的技术<sup>[10]</sup>。

从20世纪80年代起人们相继开展了各种含氧替代燃料在柴油机上的研究与应用,1995年,Sorenson、AVL、Amoco公司和Haldor Topsoe公司首次提出了将二甲醚作为柴油机的代用燃料<sup>[11]</sup>,并对其进行了研究,结果表明燃用二甲醚燃料的发动机,在保持原柴油机高热效率和动力性的前提下,不用任何废气再循环系统和废气处理装置,氮氧化物就能大幅降低,碳烟排放为零,在车用NaviStar 8缸7.3L柴油机上燃用了二甲醚燃料后,发现发动机氮氧化物、微粒、一氧化碳、非甲烷碳氢和醛类有害排放全面达到了世界上最严格的美国加利福尼亚州中型车超低排放车(ULEV)标准<sup>[12]</sup>。自从1995年美国Haldor Topsoe公司开发出一种大批量生产工艺以来,DME作为柴油机代用燃料成为现实,此后,二甲醚作为一种在柴油机上应用的新型替代燃料得到了长足的发展,其应用领域也由发动机领域拓展到了民用领域。目前,世界上绝大部分的二甲醚生产装置建在亚洲地区,除了前几年投产的生产气雾级二甲醚装置外,近10年来亚洲地区新增投产的DME产能已达 $100 \times 10^4$ t/a,几乎全在中国<sup>[13]</sup>。2000年,西安交通大学能源与动力工程学院汽车工程系采用DME代替柴油,进行柴油发动机试验研究,并与一汽集团合作开发了我国第一辆改用二甲醚的柴油发动机汽车。实验表明使用DME后可使发动机功率提高15%,热效率提高2-3%,噪音降低10-15分贝。2005年5月6日,上海交通大学燃烧与环境技术研究中心研制的我国第一台二甲醚城市客车上路。该车采用了自主研发的D6114ZLQB二甲醚燃料发动机,

经国家重型汽车质量监督检测中心和国家机动车产品质量监督检验中心检测，该车动力强劲，车内外噪声比原型车下降2.5个分贝，排放远优于欧III排放限值、碳烟排放为零，彻底解决了城市公交车冒黑烟的问题。

我国在乙醇汽油、生物柴油和煤制油等领域的开发应用方面取得了不同程度的进展，为实现我国能源结构多样化奠定了基础。其中生物柴油的研究几乎与世界同步，我国早在1981年就已有利用菜籽油、棉籽油、木油等植物油生产生物柴油的试验研究工作，近年来随着对替代燃料发展的重视，生物柴油得到了很大的发展，建立了一批产业化生产项目，如海南正和生物能源公司、四川古杉油脂化工公司、福建卓越新能源发展公司等建成了 $1\times 10^4\sim 2\times 10^4\text{t/a}$ 生产装置，主要以餐饮业废油为原料；江西巨邦化学公司进口美国转基因大豆油和国产菜籽油生产生物柴油，正在建设 $10\times 10^4\text{t/a}$ 生产装置；四川大学生命科学院正筹备以麻疯树果油为原料，计划建立 $2\times 10^4\text{t/a}$ 的生产装置<sup>[14]</sup>。燃料乙醇的生产已列为国家“十五”示范工程重大项目，2001年4月18日，国家计委和国家技术监督局在北京联合发布变性燃料乙醇和车用乙醇汽油的强制性国家质量标准；目前，国家已投资在吉林、河南、黑龙江省分别建立了颇具规模的大型变性燃料乙醇厂，并以此三省作为车用乙醇汽油的推广试点省份，预计燃料乙醇将会有更大的发展前景。

替代燃料如今已经得到了很大的发展，种类也越来越多，归纳起来主要有以下几类：

#### 1)、生物质液体替代燃料

生物液体燃料包括从农作物或动物的脂肪中提取的可再生燃料。目前，已研制成功并投入使用的植物油型燃料有菜籽油、棉籽油、棕榈油、豆油、甲醇酯混合油等。将植物油和动物脂肪与酒精反应，脱去甘油三酸脂转变成甲酯或乙基酯之后就可以在柴油机上使用，这些酯类物被称“生物柴油”。生物柴油中的富氧可以加快燃烧速度，减少CO、HC化合物和微粒排放。一般的酯化燃料十六烷值较高，燃料的性质与轻柴油接近，但发动机喷油系统金属会受到甲酯的腐蚀。生物燃料是一种可再生能源，特别在环境效益上，生物质生产过程中会吸收大气中的 $\text{CO}_2$ ，有助于

减轻地球室温效应。

## 2)、醇类替代燃料

醇类燃料包括甲醇和乙醇等燃料。甲醇可从煤、天然气和油页岩制取，甲醇作为汽车燃料，具有辛烷值高、汽化潜热大、热值较低等特点；甲醇燃料自身含氧，在发动机燃烧中可提高氧燃比，CO 和 HC 化合物的排放较汽油和柴油低，几乎无碳烟排放；另外，由于汽化潜热高，可降低进气温度，提高充气效率，使最高燃烧温度低，发动机的 NO<sub>x</sub> 排放较低。乙醇可利用发酵的方法，从甘蔗、玉米、薯类等农作物及木质纤维素中提取，这些原料不仅储量大且是可再生能源，乙醇燃料以掺烧或纯烧方式已成功地用于汽油机上，在巴西、美国已应用许多年，技术上已十分成熟。

## 3)、二甲醚等醚类替代燃料

二甲醚是一种含氧燃料，它无毒性，常温时可在五个大气压下液化，具有与液化石油气相似的物性，二甲醚具有优良的压燃性，非常适合用作为柴油机的代用燃料。国内外相关研究表明燃用二甲醚燃料的发动机，在对原柴油机的燃油系统进行必要改造后，在保持原柴油机高热效率前提下，可使 NO<sub>x</sub> 有大幅度降低，碳烟排放为零，发动机燃烧噪声降低，因此二甲醚燃料是一种十分理想的洁净代用燃料。二甲醚燃料的制取可以煤、天然气、生物有机物等为原料产生合成气，先制得甲醇，进一步脱水制成二甲醚。

## 4)、煤基液体燃料

通过煤液化合成油是实现替代燃料的现实途径之一，“煤变油”称为煤基液体燃料合成技术，分为直接和间接液化两种方式。直接液化是指在高温、高压条件下，加氢使煤中有机化学结构直接转化为液体燃料，再提质加工为汽油、柴油和航空燃料；间接液化是将煤汽化制成合成气，合成气再催化合成汽柴油。由于直接液化的操作条件苛刻，对煤炭的种类依赖性强，目前适合于工业化生产的“煤变油”都是间接液化的，具体方法是通过高温、高压的办法变成富含各烃类的气体，再把这些气

体提纯并经过化学反应后生成油品和其他化工产品。

### 5)、其他替代燃料

其他替代燃料包括成功应用于汽油机的压缩天然气 (CNG) 和液化石油气 (LPG), 这些燃料由于具有低污染物排放特性, 被认为是内燃机的较理想代用燃料。另外, 除了上述替代燃料,  $H_2$  也是一种潜在的替代燃料, 氢气( $H_2$ )长期以来主要用作宇宙飞行器发射和推进的燃料, 作为汽车燃料, 氢气辛烷值高, 发动机热效率高, 发动机可稳定燃烧, 点火能量低, 且火焰传播速度快, 低温下易起动, 其燃烧生成物主要是水和  $NO_x$ , 不产生 HC、CO 和碳烟排放。目前氢的主要缺点是储运性能很差, 以液态方式储存时成本高, 不适宜长期储存, 因此在解决生产成本、储存运输等难题后, 氢气才能走向实用。

## 1.1.2 替代燃料燃烧研究现状

替代燃料的燃烧性能决定了替代燃料能不能被广泛应用, 目前, 替代燃料燃烧的主要研究方向集中在以下几个方面:

### 1) 替代燃料燃烧特性研究:

对替代燃料燃烧特性的研究主要是检验替代燃料能否达到原有燃料的燃烧性能, 这些燃烧特性研究主要包括燃料扩散火焰特性、火焰传播速度、发动机燃烧性能测试等方面。M.Q. McQuay<sup>[15]</sup>等对燃料乙醇射流火焰的燃烧特性做了研究, 获得了 99% 的燃烧效率。Khizer Saeed<sup>[16]</sup>采用多区域模型在密封容器中对甲醇预混火焰的层流传播速度进行了研究, 实验结果表明压力的变化和燃料燃烧质量分数的减少是一个非线性的关系, 实验还发现了甲醇燃料形成蜂窝状火焰时的燃料初温、压力、当量比、未燃气温度等条件。魏奇<sup>[17]</sup>等对甲醇/柴油混合燃料在单缸直喷式柴油机的燃烧特性做了实验研究, 结果表明与柴油相比, 柴油/甲醇混合燃料燃烧的滞燃期延长, 缸内最大气体压力增加; 加入十六烷值改进剂后, 柴油/甲醇混合燃料的滞燃期明显缩短, 大负荷时的缸内最大气体压力减小<sup>[17]</sup>。王建昕<sup>[18]</sup>等对乙醇-柴油燃料在

非增压直喷式 295 型柴油机上做了燃烧性能和排放研究，发现在对发动机不做任何改动的条件下，柴油中加入一定比例的乙醇，可大幅度降低排气烟度。乙醇混合比例为 30% 时，标定工况点的烟度可降低 80%，燃料经济性有一定程度的改善，图 1 为不同掺混比例下烟度的排放。

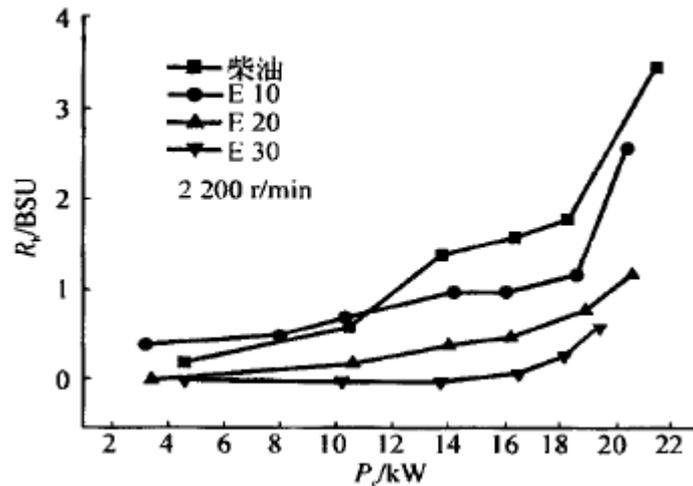


图 1-1. 不同乙醇掺混比对排气烟度的改善效果<sup>[18]</sup>

Fig.1.1 relationship between smoke and ethanol content in diesel fuel<sup>[18]</sup>

A.S.Ramadhas<sup>[19]</sup>等在柴油机上对 B20 和 B100 两种生物柴油的燃烧性能做了对比测试，结果表明增加燃料压缩比后，两种燃料的峰值压力、峰值温度和热效率都会增加，但是随着当量比的增加，他们是下降的，且峰值温度都比纯柴油时要高。

替代燃料的燃烧特性研究表明，替代燃料在燃烧性能上可以很好地代替柴油、汽油等石化系燃料，随着地球上化石能源的减少和对能源安全的考虑，在今后的发展中，替代燃料必然会得到越来越广泛的应用。

## 2) 替代燃料燃烧常规污染物排放特性研究

目前替代燃料燃烧表明，燃用替代燃料可以大幅度降低 CO、NO<sub>x</sub>、以及 HC 化合物污染物、PM 颗粒污染物等常规污染物的排放水平。Bang-Quan He<sup>[20]</sup>等对乙醇汽油在 EFI (electronic fuel injection) 发动机上进行了性能与排放实验，实验结果表明在汽油中添加乙醇后提高了混合燃料的辛烷数，30% 的乙醇添加量大大减少了总的碳氢化合物排放 CO、NO<sub>x</sub> 也有明显的减少，同时加入乙醇后可大大减少制动器

比油耗(Brake specific fuel consumption)。K.R. ASFAR<sup>[21]</sup>对乙醇柴油的混合燃料进行了连续的燃烧后发现,在乙醇含量小于10%时,混合燃料对于改善燃烧、减少常规污染物和减少碳烟排放的作用甚微,在乙醇添加量大于10%时,乙醇柴油燃料则可以明显改善燃烧、减少污染物和碳烟的排放。杜德兴<sup>[22]</sup>等在柴油机上燃用甲醇和乙醇的实验表明,以乙醇或甲醇作为预混合燃料,与喷入的柴油组成部分预混的复合燃烧,大幅度降低了发动机排气烟度,同时使氮氧化物排放得到一定改善,发动机的燃油消耗率优于原柴油机,而HC化合物排放,尤其是在低负荷时有所增加,甲醇相对于乙醇来说,其降低烟度效果更好,同时氮氧化物降低也更多、HC化合物及CO排放增加较少。苗海燕等<sup>[23]</sup>对汽油机燃用含氧替代燃料进行了碳氢化合物生成的计算研究,结果表明含氧混合燃料在润滑油中的溶解性低,可有效减少燃油在油膜中的吸附量,进而减少缸内未燃碳氢的生成量。葛蕴珊<sup>[24]</sup>等对增压柴油机上燃烧生物柴油和普通柴油做了对比,结果表明在对喷油泵不做任何调整时,直接燃烧生物柴油对柴油机动力性的影响小于5%;无论在全负荷还是在部分负荷工况下,燃用生物柴油均能大幅度降低柴油机的排气可见污染物、PT、CO和HC化合物排放,但会引起NO<sub>x</sub>排放量的上升;通过适当推迟喷油提前角能明显降低燃用生物柴油时发动机的NO<sub>x</sub>排放,同时还能保留排气可见污染物低、PT、CO和HC化合物排放低的优点,但对发动机动力性的影响却不大。Sukumar Puhan<sup>[25]</sup>、Nwafor<sup>[26]</sup>等和其他学者<sup>[27][28][29]</sup>的研究也表明,在发动机上燃用替代燃料,尤其是含氧燃料,可以明显降低CO和HC化合物的排放。这种优于现有石化系燃料的减排特性将会使替代燃料得到更多的重视和研究。

### 3) 非常规污染物产生及其排放研究

替代燃料的不完全氧化和燃烧反应会产生大量的中间产物排放,这些中间产物即为非常规污染物,包括甲醛、乙醛等醛类、甲酸甲酯等<sup>[30]</sup>,这些非常规污染物会对人类和环境产生很大的危害,已经引起了广泛的关注。

Sergio M<sup>[31]</sup>等通过巴西里约热内卢(Rio de Janeiro)地区从1998年12月到2001年1月的大气中甲醛和乙醛数据进行研究和检测后发现,由于汽车使用含氧乙醇燃

料，甲醛和乙醛浓度大量增加，其中甲醛由最低的 1.52ppb 上升至 54.31ppb，乙醛则由 2.36ppb 上升至 45.6ppb；Eric Grosjean<sup>[32]</sup>等人的研究也表明，使用乙醇等含氧替代燃料是造成巴西 Porto Alegre 地区因甲醛、乙醛等有机污染物导致 PAN、PPN 增多的主要原因之一，其中 PAN（硝酸过氧化乙酯）、PPN(硝酸过氧化丙酯)是形成光化学烟雾时主要的二次污染物，PAN、PPN 还是一种催泪物质、植物毒素，还具有诱导作物发生变异的性能，可以导致农作物产量下降<sup>[33]</sup>。

Shing Tet Leong<sup>[34]</sup>等人的研究表明，汽车燃用 E10 和 E15 两种燃料后，相对于汽油燃料，苯、二甲苯等的排放显著减少，但是甲醛和乙醛的排放量却增加了。文献<sup>[18]</sup>的研究也发现，柴油机使用 E10，其排气中可用色谱清晰地辨别出甲醛、乙醛等非常规污染物，图 1.2 为尾气色谱检测图。

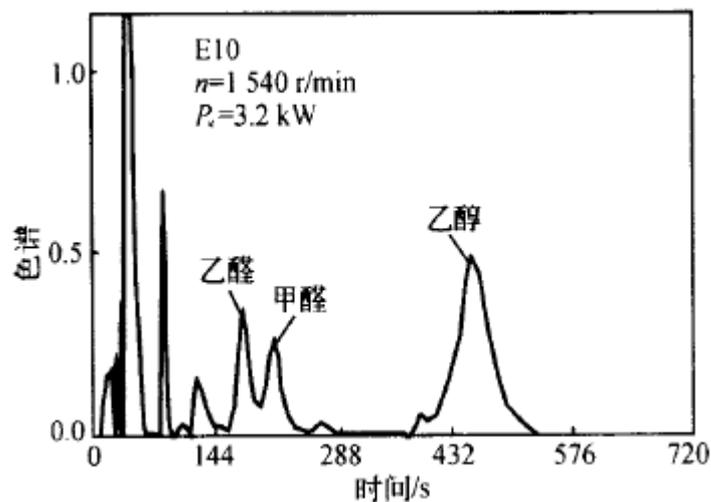


图 1-2.排气成分色谱分析图<sup>[18]</sup>

Fig1-2 The emissions by chromatogram analysis<sup>[18]</sup>

朱天乐<sup>[35]</sup>等人的研究结果表明，发动机燃用掺混(体积比)10%和 30%乙醇后，排气中 NO<sub>x</sub>、碳氢化合物(HC)和 CO 浓度降低，但乙醛和乙醇浓度增大，而且掺混量越高，这种作用越显著，对应 E30 的最大乙醛排放体积分数为  $97 \times 10^{-6}$ ，与 E0 相比提高了近 5 倍。

因此为了更加合理地应用替代燃料，减少替代燃料燃烧带来非常规污染物的危害，有必要对替代燃料非常规污染物的产生和排放做进一步的研究，对相关污染物的机理和抑制研究工作具有重要的理论意义和实用价值。

#### 4) 替代燃料燃烧化学反应动力学及其数值计算研究

为了更好地了解替代燃料燃烧的化学反应过程,揭示各种产物生成机理,一些学者利用燃料燃烧化学动力学机理和热力学数据,构建了替代燃料的燃烧化学反应动力学模型,并不断的根据实验结果进行扩充和简化。这些机理中包括在美国燃气研究所(Gas Research Institute)资助下,由加利福尼亚大学 Berkeley 分校、斯坦福大学、Texas 大学 Austin 分校和 SRI 国际组织共同研究开发的适用于甲烷的 GRI-MECH 1.2, 2.11 和 3.0 燃烧机理<sup>[36][37][38]</sup>,其中 GRI-MECH3.0 包含了 53 种组分和 322 个基元反应。以及 NICK M.MARINOV<sup>[39]</sup>构建的乙醇在高温下的详细化学反应动力学机理,包含了 56 种组分和 351 个基元反应;由美国 Lawrence Livermore 国家实验室 Curran 等<sup>[40][41]</sup>提出的 DME 详细化学反应动力学模型涉及 79 种组分和 351 个基元反应等。Dagaut 等人<sup>[42]</sup>则在射流搅拌反应器实验数据的基础上,首次提出了 LPG 混合燃料(由丙烷、正丁烷和异丁烷组成)气相氧化的详细化学反应机理。Held T.J<sup>[43]</sup>等人则在 1998 年对甲醇提出了包含 22 种组分和 89 个基元反应的化学反应动力学机理。

国内外学者利用这些反应动力学机理或者简化的反应机理对替代燃料的详细燃烧过程进行了数值模拟,罗马吉<sup>[44]</sup>等应用 DME 和 LPG 的详细化学反应动力学模型,构建了反映 DME/LPG 混合燃料均质压燃(HCCI)燃烧的详细化学反应机理,采用该机理对 DME/LPG 混合燃料 HCCI 燃烧的化学反应动力学过程进行了数值计算,计算结果与试验结果对比表明,所构建的 DME/LPG 混合燃料氧化的详细化学反应机理能够准确预测 DME/LPG 混合燃料的两阶段放热特性,对低温和高温着火始点的预测很好;但高温反应过程预测欠佳,高温反应机理需要改进。梁霞等<sup>[45]</sup>则应用化学反应动力学模型,研究了二甲醚(DME)/甲醇双燃料均质压燃低温氧化反应机理,考察了初始温度、甲醇浓度和二甲基醚浓度对低温氧化反应的影响。

随着化学发光光谱技术和交叉分子束技术的发展,尤其是激光诱导荧光光谱(LIFS)和激光诱导击穿光谱(LIBS)等新技术的应用和物质结构理论的不断丰富,推动了化学动力学的进一步发展,对瞬间中间产物的吸收和发射光谱进行检测的闪光光解技术,已在光化学及快速反应动力学研究、反应中间产物的检测,以及测定基

元反应的速度常数等方面发挥了重要的作用，这些新技术应用到替代燃料燃烧领域后，使得人们对替代燃料燃烧的本质规律有了越来越多的认识，因此，对替代燃料化学反应动力学机理的研究也在不断完善和发展中。

### 5) 替代燃料其他方面的研究

替代燃料其他方面的燃烧研究包括，替代燃料的催化燃烧特性和应用<sup>[46]</sup>，新型替代燃料的燃烧特性、掺混燃烧特性研究等方面。

## 1.1.3 二甲醚燃烧的研究现状及其发展

二甲醚(DME)是一种简单的醚，其分子式为 $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ，摩尔质量为46g/mol，氧(O)含量质量为34.8%，当量空燃比9.0，低热值27.6kJ/kg，在20℃时的液态密度为668 kg/m<sup>3</sup>，沸点为-24.9℃，在20℃时的蒸气压力为510kPa，在101.3kPa下的着火温度为235℃~350℃。像大多数醚类物质一样，DME较为稳定，无腐蚀性、无致癌性、几乎没有毒性，在高空对流层易于降解，对臭氧层无破坏作用。早在20世纪80年代后期，DME良好的自燃着火特性已被人们所认知，由于其价格昂贵，主要用作甲醇发动机的着火添加剂。直到1995年Haldor Topse A/S公司开发成功以天然气和煤为燃料大规模制造DME的新工艺，DME作为柴油机燃料的研究才得以广泛开展。随后Sorenson等人分别在不同排量(0.273L~7.300L)，不同型式(增压和非增压)直喷式柴油机上进行了燃用纯DME的试验研究。结果表明，只需对燃油系统做较小的改进，即可获得与柴油相同的热效率和性能，较低的噪声和NO<sub>x</sub>排放以及实现极低或无烟燃烧，因此二甲醚作为一种理想的代用燃料被广泛研究。表1-2是二甲醚和其它燃料的化学物理性质的对比。

表1-2. 二甲醚和其它燃料的化学物理性质<sup>[47][48][49]</sup>

Table 1-2 Chemical composition and physical property of DME and other fuels

燃料种类	DME	柴油	甲醇	乙醇	CNG
分子式	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$		$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_4$

地位热值 (MJ/kg)	27.6	42.5	19.5	25.0	50.0
密度(g/mL)	0.66	0.84	0.79	0.81	
十六烷值	>55	40-50	5	8	
自燃温度(°C)	235	250	450	420	650
辛烷值			111	108	130
理论空燃比	9.0	14.6	6.5	9.0	17.2
沸点(°C)	-20	180-370	65	78	-162
汽化潜热(kJ/kg)	460(-20°C)	250	1110	904	
燃烧极限(%V)	3.4-18	0.6-6.5	5.5-26	3.5-15	5-15
碳含量(%)	52.2	86	37.5	52.2	75
氢含量(%)	13	14	12.5	13	25
氧含量(%)	34.8	0	50	34.8	0

研究结果<sup>[50-64]</sup>表明,二甲醚作为一种含氧替代燃料,应用在汽车发动机上时,具有减少CO、HC化合物、碳烟或PM污染物和NO<sub>x</sub>排放的特性,同时也有它自己的特点和优势,如自燃温度低、易着火、十六烷值高等特点,目前,二甲醚燃烧的主要研究方向主要集中在以下几个方面:

#### 1) 二甲醚燃料基本燃烧特性的研究

对二甲醚基本燃烧特性的理论和实验研究已经有很多报道。其中层流燃烧速率和马克斯坦长度是表征层流燃烧特性的重要参数,层流燃烧速率可用于分析和预测发动机的燃烧性能,对指导发动机的优化设计有重要意义。目前,测量可燃气体层流燃烧速率的方法主要有逆流双火焰法(Counterflow double flames)<sup>[65]</sup>,平面火焰燃烧法(Flat flame burner)<sup>[66]</sup>和球形火焰传播法(Spherically expanding flames)<sup>[67]</sup>。

王倩等<sup>[68]</sup>利用定容燃烧弹研究了温度在285K时不同初始压力(0.08MPa、0.096MPa和0.15MPa)和燃空当量比(0.7-2.0)下的二甲醚-空气混合气的火焰传播过程,采用球形火焰扩散法研究了拉伸对火焰的影响,同时得到了二甲醚-空气混合气

的层流燃烧速率和马克斯坦长度。其火焰传播速率 $S_n$ 是指火焰相对于静止燃烧室壁面的运动速度，它可以用高速摄影直接测出；在球形扩散火焰中，拉伸火焰传播速率由火焰半径和时间的关系式给出，即：

$$S_n = \frac{dr_u}{dt}$$

式中 $r_u$ 为火焰的半径，由火焰纹理照片确定， $t$ 为时间。文献获得了不同初始压力和当量比下的二甲醚-空气混合气层流燃烧速率，结果表明随着初始压力的增大，层流燃烧速率显著减小，层流燃烧速率的峰值向浓混合气侧偏移。拉伸层流燃烧速率随拉伸率的增加而增加，拉伸层流质量燃烧速率随拉伸率的增加而减小。根据球形扩散火焰模型得到混合气的马克斯坦长度值表明：在各初始压力下，随着当量比的增加，二甲醚-空气混合气的马克斯坦长度值逐渐减小，火焰前锋面的不稳定性增加。

CATHERINE A. DALY等<sup>[69]</sup>利用燃烧定容弹对二甲醚预混火焰中的火焰传播速度进行了研究，实验在初始压力1bar、温度295K时测试了当量比从0.7~1.7时的火焰传播速度，首先利用每秒2250帧图像的高速摄像机对火焰的传播进行拍摄，利用计算机分析得到火焰的传播速度，在当量比1.13时得到了最大的燃烧速度为47.5cm/s。图1-3是不同当量比下得到的火焰传播速度。

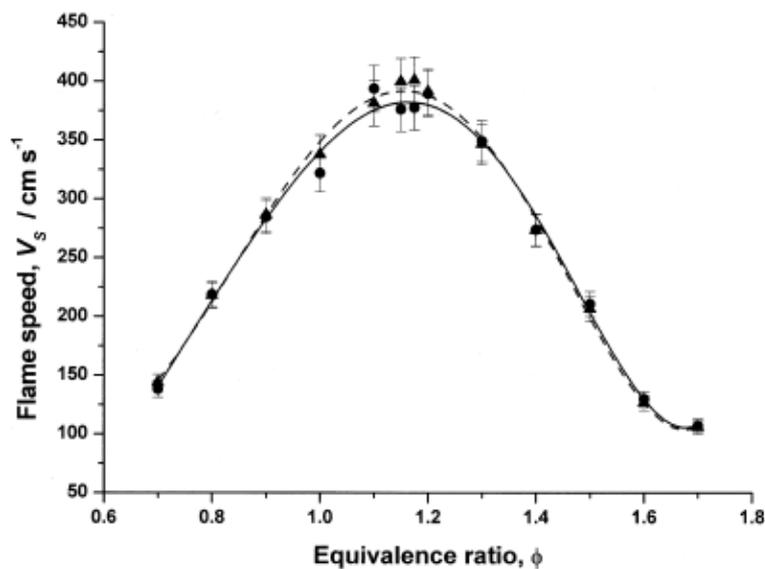


图 1-3.火焰传播速度与当量比的关系<sup>[69]</sup>

Fig.1.3 The relationship between equivalence ratio and flame speed<sup>[69]</sup>

Xiao Qin<sup>[70]</sup>等利用定容弹对二甲醚预混燃料高压下的火焰传播速度进行了研究, 实验结果发现, 二甲醚的火焰传播速度随着压力的增加是下降的; Z.Zhao<sup>[71]</sup>等还利用PIV测量了室温常压下的二甲醚预混燃料的火焰传播速度。

Cool<sup>[72]</sup>等人利用同步辐射真空紫外光电离结合分子束质谱技术研究了燃料当量比为1.2和1.68的二甲醚低压层流预混燃烧, 并进行了理论模拟; 他们通过实验还探测到了甲基乙基醚的存在, 实验结果也能和理论结果很好地吻合。Hidaka<sup>[73]</sup>等人利用单脉冲时间分辨红外吸收-红外发射和紫外吸收方法研究了二甲醚的热解过程, 发现在高温下二甲醚热解生成大分子碳氢化合物倾向极低。Takahashi<sup>[74]</sup>等人研究了激波管中二甲醚与氧原子和氢原子的高温反应, 并实验测量了反应的速率常数, 他们的结果表明二甲醚与氧原子的反应比二甲醚与氢原子的反应容易得多。

## 2) 二甲醚燃烧化学反应动力学机理研究

二甲醚燃烧理论上的研究也非常活跃, 由于燃烧过程化学反应机理的研究有助于对燃烧过程本质的理解, 为有目的地组织和控制燃烧过程, 使其满足所要求的燃烧性能和排放, 学者们对二甲醚燃烧化学反应动力学模型进行了深入的研究, 提出了化学反应动力学机理。DME燃烧过程化学反应机理的研究, 通常在射流搅拌反应器、激波管、热态高压定容燃烧室或变压流动反应器中进行。DME燃烧的化学反应机理可分为低温氧化反应机理和高温分解反应机理。

二甲醚的热分解是较早开展反应机理的研究内容之一。Benson等人首先研究了750~820K温度条件下DME的热分解, 提出DME的热分解是一个链反应过程; Aronowitz等研究了DME在1063~1223K绝热流动反应器中的热分解; Hisaka等在前述研究基础上, 进行了900~1900K温度下DME的热分解<sup>[75]</sup>; H.J.Curran等<sup>[76]</sup>在1996年的第26届国际燃烧学会上发表了包含有78种组分和336个基元反应的二甲醚氧化反应机理, 其温度范围从650K~1300K, 压力范围为0.1~4.0MPa, 这个机理包含了在实际发动机燃烧中起重要作用的低温氧化反应。P.Dagaut等人<sup>[77]</sup>在同一届会议上发表了二甲醚的氧化反应动力学机理, 包含43种组分和286个基元反应, 温度范围为800K~1300K, 压力范围为0.1~1.0MPa, 其机理比H.J.Curran等人的反应机理起始温

度高150K，即只有二甲醚高温反应下的化学反应机理，压力范围也较窄。随后H.J.Curran等人不断完善和修正已经建立的二甲醚化学反应动力学模型，先后推出了1998机理<sup>[78]</sup>、2000机理<sup>[40][41]</sup>和2003机理<sup>[79]</sup>，其中2000机理应用比较广泛；2003机理已经发展到包含79种组分和398个基元反应，其机理至今仍然在继续完善。

二甲醚中低温氧化反应机理方面，Hiroyuki Yamada等人<sup>[80]</sup>在详细反应机理的基础上，保持速度系数不变，将DME低温反应机理简化为分别对应23种反应组分的23个基元反应。Maricq等<sup>[81]</sup>研究了CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>在温度为230~350 K条件下的氧化反应，Edgar等<sup>[82]</sup>将液态CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>注入高温气相反应器中进行研究，对CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>的裂解、氧化反应和自燃提出了一个广泛的动力学模型。

在发展了二甲醚详细化学反应动力学机理后，研究人员利用反应动力学模型对二甲醚的各种燃烧过程进行了详细的数值计算，对二甲醚燃烧的本质有了进一步的认识。罗马吉<sup>[83]</sup>等采用美国Lawrence Livermore国家实验室提出的二甲醚详细化学动力学反应2000机理及其开发的HCT化学动力学程序，对均质压燃发动机燃用二甲醚的着火燃烧过程进行了分析，他们的模拟结果表明二甲醚的均质压燃燃烧过程有明显的二阶段放热现象，即低温反应放热和高温反应放热。

### 3) 二甲醚燃烧非常规污染物产生及其排放机理研究.

早期的研究<sup>[84][85]</sup>发现，二甲醚作为一种含氧替代燃料，其产物中除常规的NO<sub>x</sub>、CO及CO<sub>2</sub>排放外，还包含燃烧中间产物，包括甲酸、甲酸甲酯、甲醛、乙醛等非常规的污染物；甲醛、甲酸甲酯和甲酸这一类甲醇衍生物均具有一定的毒性，是较为常见的挥发性有机物(VOCs)。这些非常规的污染物中，甲醛毒性较高，已被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质，当空气中甲醛浓度达到30 mg/m<sup>3</sup>时，会立即致人死亡，长期接触低剂量甲醛可引起各种慢性疾病和基因突变；我国已将甲醛归类为职业性接触毒物二级，乙醛具有麻醉性。甲醛、乙醛等含羟基化合物，在大气中容易转化为PAN（硝酸过氧化乙脂，CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>）和PPN（硝酸过氧化丙脂，CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>）等引起二次污染，容易导致光化学烟雾，从而严重污染大气环境，会对人类健康产生很大的危害。因此对DME作为替代燃料燃烧时的非常规污染物排

放特性的研究显得尤为重要，国内外学者进行很多的研究。

王贺武等<sup>[86]</sup>对柴油机燃用二甲醚的排放性能进行了研究，并与燃用柴油时的排放水平进行了对比，图1-4给出了发动机燃用二甲醚和柴油时甲醛排放的速度特性对比。图1-4a是甲醛浓度随发动机转速的变化规律；图1-4b是甲醛比排放随发动机转速的变化规律。由图1-4a可以看出，发动机燃用二甲醚时，随着转速的升高，甲醛排放量(无论是排放浓度还是比排放)逐步降低，研究认为，这是因为随着转速的升高，HC排放减小，使得HC在排气管内缓慢氧化生成的甲醛量降低。

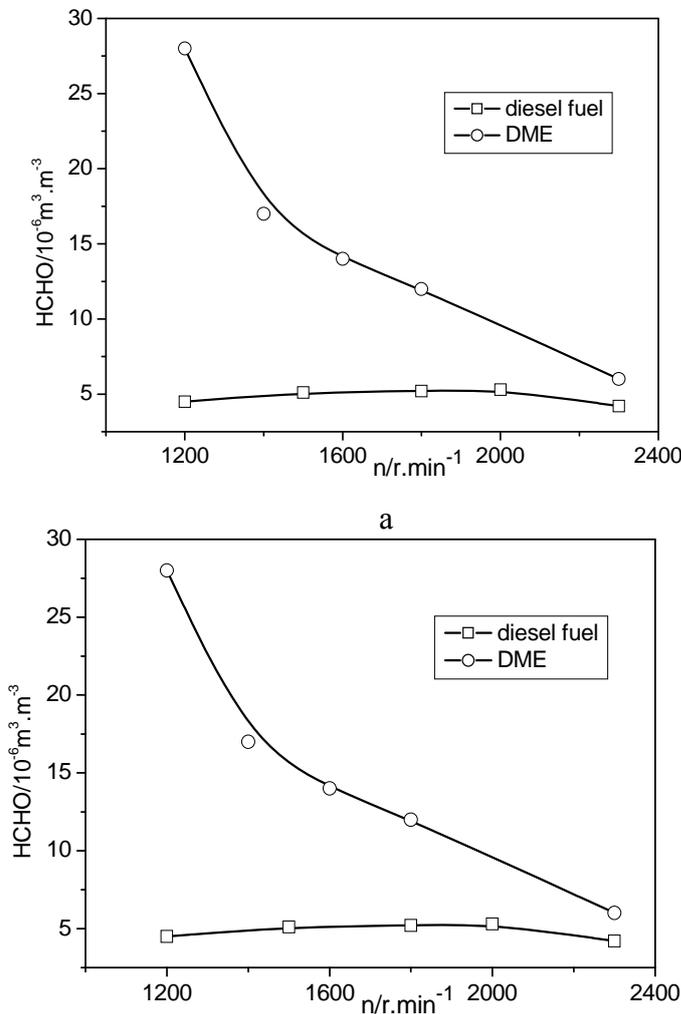


图 1-4 转速对甲醛排放的影响（外特性上）<sup>[66]</sup>

Fig1-4 Speed characteristics of HCHO of full load <sup>[66]</sup>

图1-5给出了平均有效压力对发动机燃用二甲醚时甲醛排放影响，图1-5a表明：

随着平均有效压力的降低，甲醛的排放浓度稍有升高。研究认为这是因为二甲醚燃料是由甲醇脱水合成，燃料中含有一定比例的甲醇(<5%)，在低负荷时，排气温度低，不利于未燃HC中的甲醇在排气管内完全氧化，仅能氧化成不完全氧化产物甲醛而排出。图1-5b表明：甲醛的比排放随平均有效压力的变化趋势明显，即负荷越低，甲醛的比排放越大。这是由于在恒定转速下，污染物的比排放与平均有效压力呈反比的缘故。

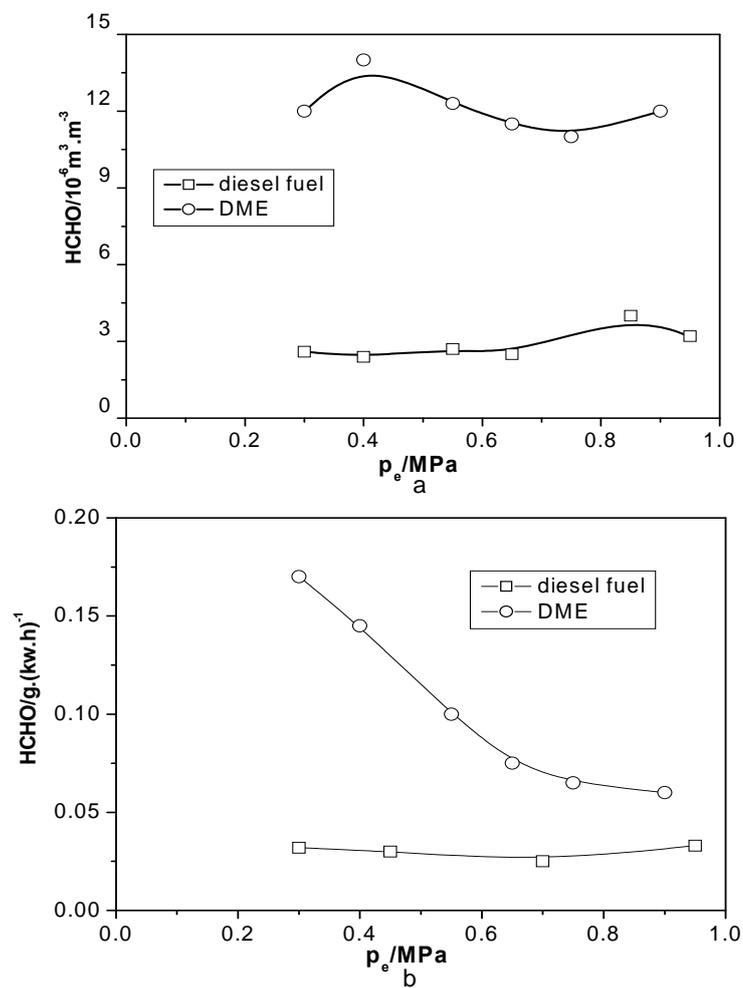


图 1-5 平均有效压力对甲醛排放的影响 (n=1800r/min) [66]

Fig1-5. Load characteristics of HCHO [66]

黄震等<sup>[87]</sup>应用单区燃烧模型对二甲醚(DME)均质压燃燃烧(HCCI)的化学反应动力学过程进行了数值模拟研究。计算得到的发动机缸内压力、放热率和部分主要

组分的摩尔分数如图1-6，从图中可以看出，DME的HCCI燃烧过程具有明显的低温和高温反应放热两个阶段，其中高温反应放热阶段又分为两个阶段。低温反应阶段产生了大量的自由基、甲醛和甲酸分子，主要的产物有： $\text{CO}$ 、 $\text{HOCHO}$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ ；在高温反应与低温反应之间是NTC区（负温度反应区），反应速度很低，中间产物摩尔浓度几乎不变。在高温反应的第一个阶段主要是 $\text{HO}_2$ 、 $\text{OH}$ 和 $\text{CO}$ 的生成过程，其中甲醛氧化是生成 $\text{CO}$ 的主要来源；第二阶段主要是 $\text{CO}$ 氧化为 $\text{CO}_2$ 的过程， $\text{CO}$ 、 $\text{HOCHO}$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 经高温反应后产生最终燃烧产物 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。

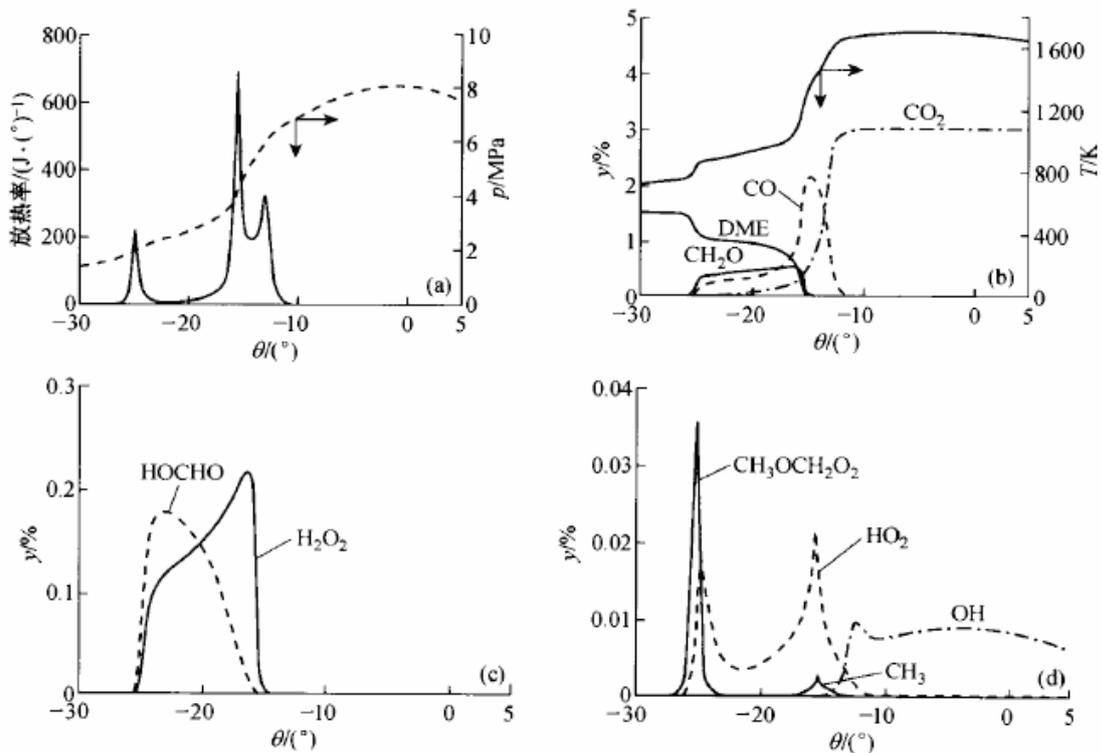
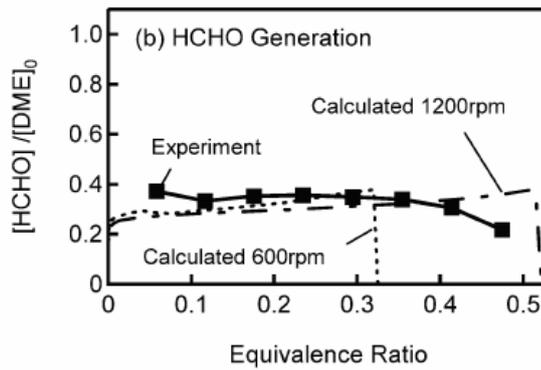


图 1-6 缸内压力、温度、放热率和主要成分的摩尔分数<sup>[87]</sup>

Fig1-6 The cylinder pressure、temperature、heat release rate and mole fractions of major species<sup>[87]</sup>

Hiroyuki Yamada<sup>[88]</sup>测定发动机汽缸中甲醛的浓度证实，甲醛是在第一阶段冷点火中间迅速形成的和完全消耗在第二阶段热点火中，且甲醛的生成量与初始燃料的量之间的比例与燃料当量比无关，实验结果如图1-7所示。

图 1-7 甲醛生成率和燃料当量比的关系<sup>[88]</sup>Fig1-7 Relationship with the HCHO production and equivalence ratio<sup>[88]</sup>

张煜盛等<sup>[89]</sup>用气相色谱法和傅里叶变换红外光谱法测量了燃用二甲醚(DME)的ZS195柴油机排气中的非常规污染物甲醛和甲酸甲酯的排放量,实验结果表明,在非常规排放物中,甲醛是其中的主要成分,在较高转速和负荷工况,甲醛排放量随转速和负荷的变化趋势与未燃HC基本相同。在转速一定的条件下,甲醛和甲酸甲酯排放量均随喷油压力升高而减少;甲醛排放量随喷油提前角和喷孔直径的增大而下降,而甲酸甲酯排放量则随喷油提前角和喷孔直径的增大而上升。

其他学者的研究<sup>[90-95]</sup>也表明,用二甲醚作为发动机替代燃料,会有微量的中间氧化产物甲醛、乙醛、甲酸甲酯、甲酸等排出,在规模化应用二甲醚作为替代燃料时,这些污染物的累积效应将会对环境和人类健康造成很大的危害,因此,对二甲醚燃烧中各种中间产物的产生和消耗机理的研究、非常规污染物的抑制措施研究显得非常重要。

#### 4) 其他二甲醚燃烧的研究方向

二甲醚燃烧的其他研究方向还包括研究DME的燃料供给、喷射雾化、混合气形成和燃烧过程<sup>[96]</sup>,开发高效洁净燃烧特色的可控新型DME发动机<sup>[97]</sup>;二甲醚燃料的催化燃烧特性和应用等方面的研究;二甲醚与其他替代燃料掺混燃烧特性、排放机理、化学反应动力学机理等方面的研究<sup>[98]</sup>;二甲醚在燃气轮机<sup>[99][100]</sup>、微透平<sup>[101]</sup>等方面的应用、二甲醚部分代替LPG或与LPG掺混在民用领域<sup>[102]</sup>、车用发动机等方面的应用研究。

## 1.2 课题选题意义及主要工作

二甲醚作为一种具有很大发展前景的替代燃料,在作为常规燃料规模化应用时,对其不完全燃烧或氧化中间产物的产生和排放机理、燃烧特性需要进行着重研究,在实际应用和其它燃料相互掺混的燃烧特性、污染物产生和排放机理也需要进一步的研究和明确,这对相关二甲醚燃烧器设计、二甲醚燃烧性能的优化、二甲醚可替代领域的应用研究等都有着重要的理论指导意义。本文以实验和二甲醚化学反应动力学机理为指导,对二甲醚预混燃烧的燃烧特性、相关污染物和甲醛产生和消耗的机理做了详细的研究,主要的研究内容包括以下几个方面:

- (1)二甲醚平面预混火焰的燃烧特性、常规污染物的产生和消耗机理研究;
- (2)二甲醚预混燃烧中甲醛生成及其消耗动力学机理研究;
- (3)二甲醚低温氧化反应特性及其甲醛产生的主要机理和实验研究
- (4)二甲醚与 LPG 掺混时的燃烧特性和甲醛产生规律的研究。

### 参考文献:

- [1] 表 1-43, 2007 年世界一次能源消费结构比较[J].能源政策研究.2008.6:31-32.
- [2] 陈卫国, 几种汽车替代燃料分析[J].中国汽车与醇醚能源化工.2006 (3):1-16.
- [3] Fabrizio Scala, Riccardo Chirone. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels[J]. Experimental Thermal and Fluid Science. (2004)1-9.
- [4] 徐茂蓉,严建华,蒋旭光.替代燃料与煤混合燃烧的特点与应用前景[J].能源工程.2004.5: 45-51.
- [5] Jinsheng Wang, Edward J. Anthony, Juan Carlos Abanades. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation: Fuel 83 (2004) 1341–1348
- [6] 金福祥, 张武高, 周校平, 黄震. 乙醇燃料的研究发展与应用[J]. 柴油机,2002,(5):44-46
- [7] 韩飞, 乙醇汽油的研究现状和应用前景[J].辽宁化工.2001.30: 494-497
- [8] 胡永康, 充分利用资源优势促进石油替代燃料的发展[J].云南科技管理, 2007(4):5-6

- [9] 倪蓓, 生物柴油欧美发展动态及在我国的前景[J], 当代石油石化, 2005.13.(6):21-23
- [10] 闵恩泽, 唐忠, 杜泽学, 吴巍. 发展我国生物柴油产业的探讨[J]. 中国工程科学, 2005.7(4):1-4
- [11] 吕兴才, 黄震, 李孝禄. 代用燃料二甲醚的研究现状与前景[J]. 车用发动机, 2003(4) :39-54
- [12] 黄震, 二甲醚-解决中国能源安全与环境保护之路[J], 中国能源, 2005(11):37-39
- [13] 孙晓轩, 王晓东. 世界二甲醚应用开发现状[J]. 中外能源. 2008.13(2):16-22
- [14] 闵恩泽, 唐忠, 杜泽学, 吴巍. 发展我国生物柴油产业的探讨[J]. 中国工程科学, 2005.7(4):1-4
- [15] M.Q. Mcquay, R.K. Dubey and W.A. Nazeer. An experimental study on the impact of acoustics and spray quality on the emissions of CO and NO from an ethanol spray flame[J]. Fuel, 1998. 17(5), pp. 425-435
- [16] Khizer Saeed, C.R. Stone. Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model[J]. Combustion and Flame, 139 (2004) 152-166.
- [17] 魏奇, 胡毅, 蒋德明, 黄佐华. 十六烷值改进剂对柴油/ 甲醇混合燃料燃烧特性的影响[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(11):1203-1206
- [18] 王建昕, 闫小光, 程勇, 蒋恒飞. 乙醇-柴油混合燃料的燃烧与排放特性[J]. 内燃机学报, 2002, 20(3):225-229
- [19] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan. Theoretical modeling and experimental studies on biodiesel-fueled engine[J]. Renewable Energy , 2006; 31(11):1813-1826.
- [20] Bang-Quan He, Jian-Xin Wang, Ji-Ming Hao, Xiao-Guang Yan, Jian-Hua Xiao. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels[J]. Atmospheric Environment 37 (2003) 949-957.
- [21] K. R. Asfar and H. Hamed. Combustion of fuel blends[J]. Energy Conoers. Mgmt. 1998, 39(10): 1081-1093.
- [22] 杜德兴, 元广杰. 混燃甲醇和乙醇改善柴油机碳烟排放[J]. 环境科学学报. 2001, 21(6):759-762
- [23] 苗海燕, 黄佐华, 李继军等. 汽油机燃用含氧燃料时碳氢生成过程的研究[J]. 西安交通大学学报, 1998, 32(7):32-36
- [24] 葛蕴珊, 信建民, 吴思进, 孔林河. 增压柴油机燃用生物柴油的排放特性[J]. 燃烧科学与技术, 2004, 10(2):125-129.
- [25] Sukumar Puhana, N. Vedaraman, Boppana V.B. Ram, G. Sankarnarayanan, K. Jeychandran. Mahua oil (Madhuca Indica seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics[J]. Biomass and Bioenergy 28 (2005) 87-93.
- [26] O.M.I. Nwafor. Emission characteristics of diesel engine running on vegetable oil with elevated fuel inlet temperature[J]. Biomass and Bioenergy 27 (2004) 507 - 511

- [27] Abdul Monyem, Jon H. Van Gerpen. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions [J]. *Biomass and Bioenergy* 20 (2001) 317–325.
- [28] C.Y. Choi, R.D. Reitz. An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions[J]. *Fuel* 78 (1999) 1303–1317.
- [29] 黄佐华,苗海燕,周龙保,党卫华,蒋德明.汽油机燃用汽油-含氧化合物混合燃料时的燃烧特性研究[J]. *西安交通大学学报*.1999,33(9)43-46.
- [30] 蒋利桥,赵黛青,何立波. 含氧替代燃料燃烧污染物排放特点浅析[J]. *江苏环境科技*,2006,19(3)
- [31] Sergio M. Correa, Eduardo M. Martins, Graciela Arbillá. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil[J],*Atmospheric Environment*,2003(37):23-29
- [32] Eric Grosjean, Daniel Grosjean, Luis F. Woodhouse, Yueh-Jiun Yang. Peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate in Porto Alegre, Brazil[J]. *Atmospheric Environment*,2002(36):2405-2419
- [33] 李益民,李海洋. PAN 和 PPN 的 HeI 光电子能谱(PES).*化学学报*,2003.61.(9):1492-1495
- [34] Shing Tet Leong, S. Muttamara, Preecha Laortanakul. Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission[J]. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3495–3503.
- [35] 朱天乐,王建昕,傅立新,郝吉明. 掺混乙醇对汽油机排放和三效催化转化器性能的影响[J].*清华大学学报(自然科学版)*.2002,42(12)1609-1611.
- [36] Frenklach M.,Wang H.,Yu C-L.,et al. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/). 1995
- [37] Bowman C T.,Hanson R K.,Davidson D F., et al. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/). 1995
- [38] Smith G P.,Golden G M.,Frenklach M., C. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/). 1999
- [39] Marinov, N. M, A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 31 pp 183-220 (1999)
- [40] Fischer S.L, Dryer F.L and Curran H.J, The reaction kinetics of dimethyl ether.I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors, *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(10),2000,714-740.
- [41] Curran H.J, Fischer S.L and Dryer F.L, The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low-temperature oxidation in flow reactors, *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(10), 2000, 741-759.
- [42] Daguat P, Hadj Ali K. Kinetics of Oxidation of a LPG Blend Mixture in a JSR: Experimental and Modeling Study. *Fuel*, 2003, 82(3):475-480
- [43] Held T J, Dryer F L. A comprehensive mechanism for methanol oxidation[ J ]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, 30: 805-830.
- [44] 罗马吉,黄震. DME/LPG 混合燃料 HCCI 燃烧模拟[J].*工程热物理学报*,2006,27(6):1060-1062.

- [45] 梁霞,尧命发,郑尊清.二甲基醚/甲醇双燃料均质压燃低温氧化反应机理数值模拟[J].燃烧科学与技术.2005,11(2):149-154.
- [46] Richard K. Lyon and Jerald A. Cole. Unmixed combustion an alternative to fire[J]. Combustion and Flame 121:249–261 (2000).
- [47] 王建昕,闫小光,程勇,蒋恒飞. 乙醇—柴油混合燃料的燃烧与排放特性[J].内燃机学报,2002,20(3):225-229.
- [48] Bangquan He,Jianxin Wang,Jiming Hao et al, A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels, Atmospheric Environment[J],2003,37, 949-957
- [49] Rice RW, et al, Exhaust gas emissions of butanol, ethanol and methanol blends[J], Journal of Engineering for Gas Turbine and Power,1991,113,37-81
- [50] Myung Yoon Kim, Seung Hyun Yoon, Bong Woo Ryu, Chang Sik Lee, Combustion and emission characteristics of DME as an alternative fuel for compression ignition engines with a high pressure injection system, Fuel 2008; (32): 1-8.
- [51] Ji-Young Im, Bum-Soo Kim, Hoo-Gon Choi, Sung Min Cho, Effect of pressure for direct fuel cells using DME-based fuels, Journal of Power Sources 2008; (179): 301–304.
- [52] Hyun Kyu Suh, Chang Sik Lee, Experimental and analytical study on the spray characteristics of dimethyl ether (DME) and diesel fuels within a common-rail injection system in a diesel engine, Fuel 2008; (87): 925–932.
- [53] Mario Marchionna, Renata Patrini, Domenico Sanfilippo, Gabriele Migliavacca. Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses. Fuel Processing Technology 89 (2008):1255-1261
- [54] Song-Charng Kong, A study of natural gas/DME combustion in HCCI engines using CFD with detailed chemical kinetics, Fuel 2007; (86): 1483–1489.
- [55] D. Cipolat, Analysis of energy release and NO<sub>x</sub> emissions of a CI engine fuelled on diesel and DME, Applied Thermal Engineering 2007; (27): 2095–2103.
- [56] Akio Ishikawa, Enrique Iglesia, Dimethyl ether combustion catalyzed by supported Pd, Rh, and Pt clusters: Site requirements and reaction pathways, Journal of Catalysis 2007; (252): 49–56.
- [57] Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, Journal of Power Sources 2006; (156): 497–511.
- [58] Sivebaek I M, Sorenson S C, Takobsen J. DmethylEther(DME)-Assessment of Viscosity Using the New Volatile Fuel Viscometer(VFVM)[C]. SAE2001-0-2013.
- [59] Tog H, MdandlessJC, Sehneyer J. Thermo chemical Characteristics of Dimethyl Ether-An Alterative Fuel of Compression-Ignition Engines[C]. SAE Paper 2001-01-0154, 2001.
- [60] Tog H, Mdandless JC, Schneye J. Viscosity and Lubricity of(Liquid) dernethyl ether-An alterative

- fuel for Compression Ignition Engines[C]. SAE Paper 2002-01-0862, 2002.
- [61] Brook D K, Rallis C J, Lane N W, et al. Methanol with Dimethyl Ether Ignition promoter as a Fuel for Compression Ignition Engines[C]. SAE 849083, 1984.
- [62] Green C J, Cockshutt N A, King L. Dimethyl Ether as a Methanol Ignition Improver: Substitution Requirements and Exhaust Emissions Impact. SAE 902155, 1990.
- [63] 尧命发. 高温环境下二甲醚(DME)喷雾特性的试验研究[J]. 内燃机学报, 2002, 20(2): 8-12.
- [64] 王贺武, 周龙保. 二甲醚喷雾特性的研究[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(9): 918-921
- [65] Yu G, Law C K, Wu C K. Laminar Flame Speeds of Hydrogen Air Mixtures with Hydrogen Addition[J]. Combustion and flame, 1986, 63(1/2): 339-347.
- [66] Van Maaren A, Thung D S, Goey L P H. Measurement of Flame Temperature and Adiabatic Burning Velocity of Methane/Air Mixtures[J]. Combust Sci Technol, 1994, 96: 327-344.
- [67] Gu X J, Haq M Z, Lawes M, et al. Laminar Burning Velocity and Markstein Lengths of Methane-Air Mixtures[J]. Combustion and flame, 2000, 121(1/2): 41-58.
- [68] 王倩, 黄佐华, 余金荣, 张勇等. 二甲醚-空气混合气层流燃烧速度的测定[J]. 内燃机学报. 2007, 25(4): 372-378
- [69] Catherine A. Daly, John M. Simmle, and Judith Wu<sup>†</sup>Rmel, et al.. Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air[J]. Combustion and Flame 125: 1329-1340 (2001).
- [70] Xiao Qin and Yiguang Ju. Measurements of Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air Premixed Flames at Elevated Pressures[J]. Proc. Combustion Institute, Vol. 30, 2004.
- [71] Z. Zhao, A. Kazakov, F. L. Dryer. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry[J]. Combustion and Flame 139 (2004) 52-60
- [72] Terrill A. Cool, Juan Wang, Nils Hansen, Phillip R. Westmoreland, Fredrick L. Dryer, Zhenwei Zhao, Andrei Kazakov, Tina Kasper, Katharina Kohse-Boinghaus. Photoionization Mass Spectrometry and Modeling Studies of the Chemistry of Fuel-rich Dimethyl Ether Flames. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31: 285-293
- [73] Yoshiaki Hidaka, Kazutaka Sato, Masatsugu Yamane. High-temperature Pyrolysis of Dimethyl Ether in Shock Waves. Combustion and Flame, 2000, 123: 1-22
- [74] K. Takahashi, O. Yamamoto, T. Inomata, M. Kogoma. Shock-tube Studies on the Reactions of Dimethyl Ether with Oxygen and Hydrogen Atoms. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39: 97-108.
- [75] 郎静, 张煜盛. 论 DME 燃烧与微量污染物生成机理研究[J]. 内燃机工程, 2005, 26(6): 30-34.
- [76] H. J. Curran, et al, A Wide Range Modeling Study of Dimethyl Ether Oxidation, 26th Symp. Int. Combustion, pp627-632(1996).
- [77] P. Dagaut, et al, Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to

- 10 atm:experiments and kinetic modeling. 26th Symp. Int. Combustion, pp781-789(1996).
- [78] Curran.H.J, Pitz.W.J. A Wide Range Modeling Study of Dimethyl Ether Oxidation[J]. International Journal of Chemical Kinetics,1998(30):229-241.
- [79] X. L.Zheng, T.F. Lu, and C. K. Law. Experimental and Computational Study of Nonpremixed Ignition of Dimethyl Ether in Counterflow, 30th Symp. Int. Combustion, pp1-18(2003).
- [80] Hiroyuki Yamada, Hideki Sakanashi,Namil Choi,Astumu Tezaki.“Simplified Oxidation Mechanism of DME Applicable for Compression Ignition”[C].SAE Paper 2003-01-1819, 2003.
- [81] Maricq M M, Szente J J, Hybl J D. Kinetic Studies of the Oxidation of Dimethyl Ether and its Chain Reaction with Cl<sub>2</sub>[J]. J Phys Chem, A,1997,101:5155~5167.
- [82] Edgar B L, Dibble R W, Naegeli D W. Autoignition of Dimethyl Ether and Dimethoxy Methane Sprays at High Pressures . In : International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition.Dearborn[C],1997.SAE-971677.
- [83] 罗马吉,黄震,陈志,吕兴才,李德刚. 二甲醚均质压燃燃烧的详细化学动力学模拟研究[J]. 汽车工程,2004,26(6):642-647
- [84] Jekin M E, Hayman G.D, Wallington T J, et al. Kinetic and Mechanistic Study of Selfreaction of CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals at room temperature[J]. J.Phys.Chem, 1993, 97(45):11712-11723.
- [85] Japar S M, Wallington T J, Richert J F O, et al. The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-butyl alcohol、dimethylether、and methyl-butyl ether[J]. Int.J.Chem.Kinetics, 1990, 22(12):1257-1269.
- [86] 王贺武,周保龙,蒋德明等. 直喷式柴油机燃用二甲醚排放特性的研究[J]. 内燃机学报,2000,18(1):6-10.
- [87] 罗马吉,黄震. 二甲醚均质压燃燃烧化学反应动力学机理数值模拟[J]. 上海交通大学学报,2005,39(8):1266-1271.
- [88] Hiroyuki Yamada, Kotaro Suzaki, Hideki Sakanashi, Kinetic measurements in homogeneous charge compression of dimethyl ether: role of intermediate formaldehyde controlling chain branching in the low-temperature oxidation mechanism[[J],Combustion and Flame 140 (2005):24–33
- [89] 张煜盛,郎静,莫春兰,孙海英,吴宏伟. 二甲醚发动机非常规污染物排放特性研究[J].内燃机学报, 2008,26(1).
- [90] Sorenson S C, Mikkelsen Svend-Erik. Performance and Emissions of a 0. 273 Liter Direct Injection Diesel Engine Fuelled with Neat Dimethyl Ether[C]. SAE Paper 950064, 1995.
- [91] Theo Fleisch, Chris McCarthy. A New Clean Diesel Technology: Demonstration of UI EV Emissions on a Navistar Diesel Engine Fueled with Dimethyl Ether[C]. SAE Paper 950061, 1995.
- [92] Zhang Y S, Mo C L, Sun H Y, et al. Study on Formaldehyde Emission in a DME Fueled Direct

Injection Diesel Engine[C].SAE Paper 2007-01-1909, 2007.

[93] Mitsuru Konno, Zhili Chen, Kentaro Miki. Computational and Experimental Study on the Influence of Formaldehyde on Hcci Combustion Fueled With Dimethyl Ether[C]. SAE Paper 2003-01-1826, 2003.

[94] Toshio Shudo, Yoshitaka Ono, Takehiro Takahashi. Influence of Hydrogen and Carbon Monoxide on Hcci Combustion of Dimethyl Ether[C]. SAE Paper 2002-01-2828, 2002.

[95] Yusheng Zhang, Jingzhou Yu, Shaoren Zhou, et al. A Study on Combustion and Emission Characteristics of Small DI Diesel Engine Fuelled with Dimethyl Ether[C]. SAE Paper 2008-32-0025, 2008.

[96] Hyun Kyu Suh, Chang Sik Lee, Experimental and analytical study on the spray characteristics of dimethyl ether (DME) and diesel fuels within a common-rail injection system in a diesel engine, Fuel 2008; (87): 925–932.

[97] J. Song, Z. Huang, X. Qiao and W. Wang, Performance of a controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether, Energy Conversion Manage 45 (2004): 2223–2232.

[98] Wang Ying, Li Genbao, Zhu Wei and Zhou Longbao. Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine[J] Fuel Processing Technology. 89(2008):1217-1280

[99] Min Chul Lee, Seok Bin Seo, Jae Hwa Chung, Yong Jin Joo and Dal Hong Ahn. Industrial gas turbine combustion performance test of DME to use as an alternative fuel for power generation[J]. Fuel 88 (2009) 657–662.

[100] M.C. Lee, S.B. Seo, J.W. Chung, Y.J. Joo and D.H. Ahn. Combustion performance test of a new fuel DME to adapt to a gas turbine for power generation, Fuel 87 (2008): 2162–2167

[101] T. Tsuchiya and M. Okamoto, Evaluation and demonstration of DME as an alternative fuel for micro-gas turbines, Proc Asian Cong Gas Turbine ACGT2005 (2005), p. 066

[102] Mario Marchionna, Renata Patrini, Domenico Sanfilippo and Gabriele Migliavacca. Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses[J]. Fuel Processing Technology. 89(2008):1255-1261.

## 第二章 二甲醚预混燃烧特性及其污染物的排放研究

本章首先介绍了二甲醚平面火焰燃烧特性和甲醛浓度测试装置及方法，对实验中所用到的测量手段进行了说明，建立了火焰中取样及测量甲醛浓度的方法，随后对二甲醚平面预混火焰的燃烧特性及其常规污染物进行了测量，并对二甲醚燃烧中间产物甲醛的生成、消耗特性进行了实验研究，对实验结果进行了讨论。

### 2.1 实验系统和测试方法

平面预混火焰为一维火焰，各物理量仅沿轴向变化，轴线方向上同一轴截面的燃料流速、温度和组分浓度分布均匀，在研究燃烧条件变化对燃烧特性、燃烧过程化学反应的影响非常方便，因此本文应用了二甲醚平面预混火焰来研究其燃烧特性以及相关污染物的排放特性，实验所用的二甲醚平面预混火焰燃烧器系统和实验测试方法介绍如下：

#### 2.1.1. 实验系统及采样装置

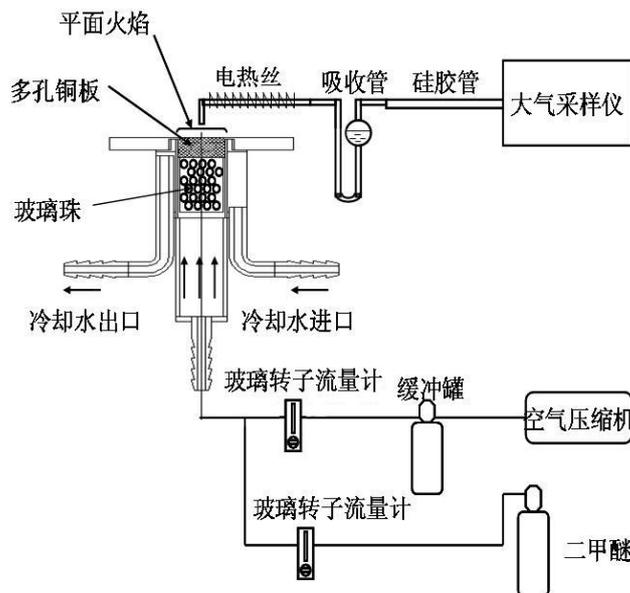
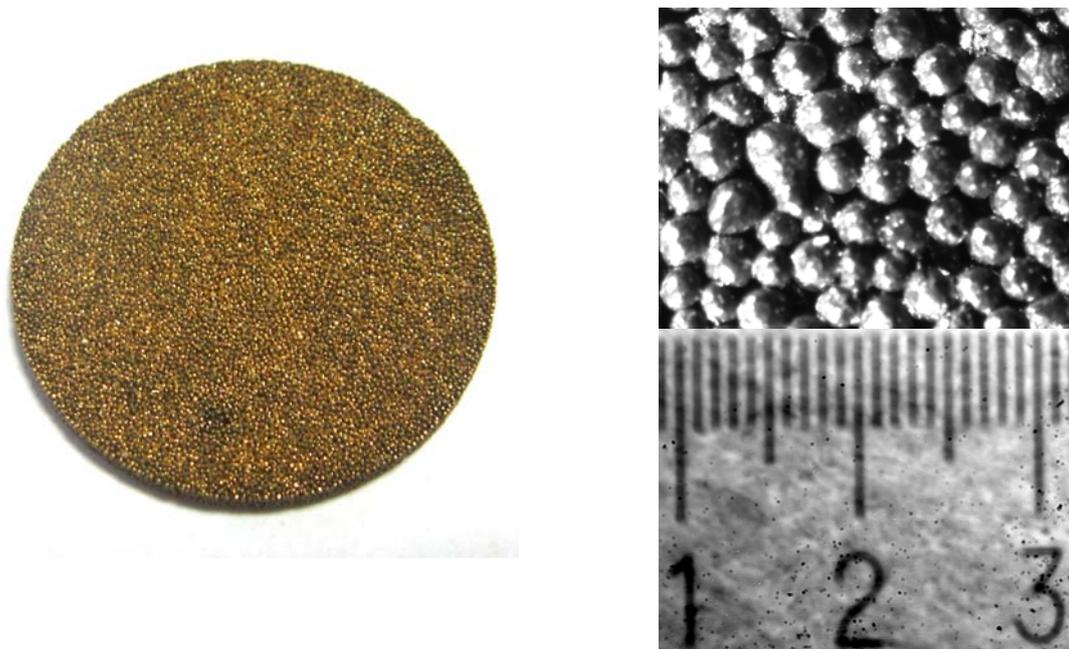


图 2-1. 二甲醚平面预混火焰燃烧系统

Fig2-1 Schematic of the experimental setup

图 2-1 是二甲醚平面预混火焰燃烧系统示意图。DME 经过减压阀后由流量计控制, 和空气压缩机提供的空气在足够长的管路中进行预混合, 之后进入燃烧室腔体。为保证空气压力的稳定性, 系统中在空气压缩机后配置了一个容量的缓冲罐; 为保证燃料入口温度恒定和保护燃烧器本体, 燃烧室腔体隔层通入冷却水。燃料混合气在进入燃烧室腔体后, 经过由玻璃珠所组成的燃气混合室充分混合后, 之后混合燃料由一块直径 20mm、孔隙率为 34.7% 的多孔铜板喷出, 调节 DME 和空气流量, 可得到满足实验要求的平稳预混平面火焰, 实验所用多孔铜板为球形颗粒粉末根据孔隙率压制后烧结而成, 厚度为 2mm, 多孔板形状和在电子显微镜下的表面形态如图 2-2 所示, 多孔面的孔径小于 0.2mm。



(电子显微镜下单位为 mm)

图 2-2. 多孔板表面形态

Fig2-2. The surface configuration of the porous flat slab

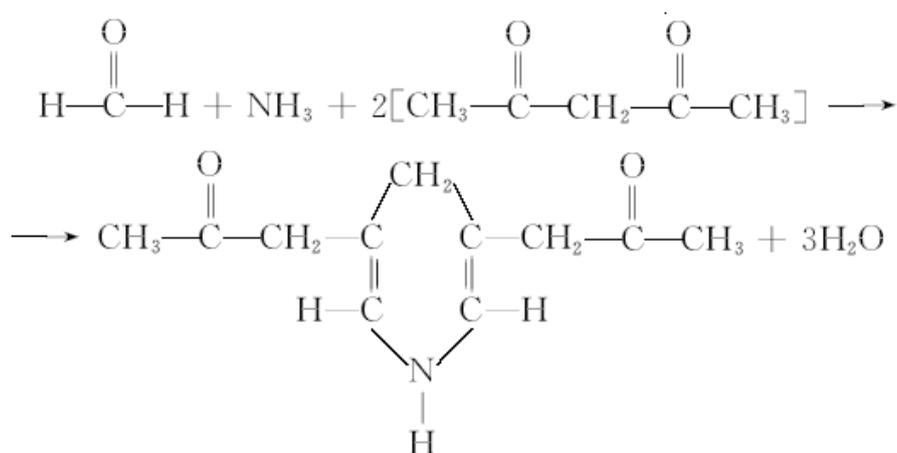
实验中的采样装置为一根外表面包裹有可控温电加热装置的不锈钢管, 不锈钢管内径 4mm。火焰内部的组分测量是利用 GS-III B 型大气采样器(上海宏宇环保应用研究所)通过烟气取样装置来采样, 然后进行组分测量。

### 2.1.2 火焰中甲醛浓度的测量方法

甲醛是二甲醚燃烧的一种重要的中间产物，也是非常规污染物中毒性较高的一种排放物。甲醛（化学分子式  $\text{HCHO}$ ，分子量：30.03）本身是一种无色，有强烈刺激性气味的气体，易溶于水、醇醚；甲醛在常温下是气态，通常以水溶液形式出现。其 40% 的水溶液称为福尔马林，此溶液沸点为  $19^\circ\text{C}$ 。故在室温时极易挥发，随着温度的上升挥发速度加快。甲醛是原浆毒物，能与蛋白质结合，吸入高浓度甲醛后，会出现呼吸道的严重刺激和水肿、眼刺痛、头痛，也可发生支气管哮喘；皮肤直接接触甲醛，可引起皮炎、色斑、坏死；经常吸入少量甲醛，能引起慢性中毒，出现粘膜充血、皮肤刺激症、过敏性皮炎、指甲角化和脆弱、甲床指端疼痛等。全身症状有头痛、乏力、胃纳差、心悸、失眠、体重减轻以及植物神经紊乱等；在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位，甲醛已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质，是公认的变态反应源，也是潜在的强致突变物之一。因此，实验中对二甲醚火焰中的甲醛产生及其消耗做了详细的实验研究，下面介绍一下二甲醚火焰中甲醛的测量方法。

对于空气中甲醛的测量，已经有了很多方法，如傅立叶转换红外光谱法、比色法、衍生法等<sup>[1]</sup>。而在发动机尾气排放实验中，通常采用气相或液相色谱联用方式进行测量<sup>[2]</sup>，其精确度较高，但是设备复杂，对取样要求高。在实验室规模中，由于气量少、甲醛绝对浓度低以及冷凝水的吸收等原因，导致测量困难很大。本文采用文献<sup>[3]</sup>中建立的一种改进的国标乙酰丙酮分光光度法火焰中甲醛测量方法。其原理如下：

烟气中的甲醛气体经水吸收后，在  $\text{PH}=6$  的乙酸—乙酸铵缓冲溶液中，与乙酰丙酮作用，在沸水浴条件下，迅速生成稳定的黄色化合物，由于化合物的颜色深浅与甲醛的浓度成正比，根据朗伯—比尔（Lambert-Beer）定律，利用分光光度计在波长  $\lambda=413\text{nm}$  处测定产物的吸光度，可以得到相应的甲醛浓度。甲醛与乙酰丙酮的生成化学反应式如下：



实验首先根据空气中甲醛测量的国标乙酰丙酮分光光度法<sup>[4]</sup>,建立了甲醛浓度和吸光度之间的标准曲线。用含甲醛 36—38%的甲醛溶液标定、稀释为 5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的甲醛标准使用液,取 7 支 25ml 具塞比色管按表 2-1 配制标准色列。

表 2-1 标准比色列

Table. 2-1. The standard liquids of colorimetry

管号	0	1	2	3	4	5	6
甲醛 (5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ), ml	0	0.2	0.8	2.0	4.0	6.0	7.0
甲醛, $\mu\text{g}$	0	1.0	4.0	10.0	20.0	30.0	35.0

在上述标准系列中,用水稀释定容至 10.0ml 刻线,加 0.25%乙酰丙酮溶液 2.0ml 混匀,置于沸水浴 (50~60 $^{\circ}\text{C}$ ) 加热 3min,取出冷却 45min,以去离子水为参比液,在波长 413nm 处用 lengguang-722 型分光光度计测定吸光度,实验标定了三组甲醛标准比色列溶液,显色后吸光度如表 2-2 所示:

表 2-2. 标准比色液的吸光度

Table. 2-2. The absorbency results of standard liquids

甲醛溶液浓度 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	显色后吸光度		
	1	2	3
0	0.009	0.011	0.024
1.0	0.032	0.038	0.046

4.0	0.095	0.105	0.115
10.0	0.22	0.231	0.244
20.0	0.443	0.458	0.469
30.0	0.66	0.67	0.686
35.0	0.758	0.77	0.795

将上述系列标准溶液测得的吸光度  $A$  值扣除试剂空白（零浓度）的吸光度  $A_0$  值，便得到校准吸光度  $y$  值，以校准吸光度  $y$  为纵坐标，以甲醛含量  $x(\mu\text{g})$  为横坐标，绘制校准曲线，用最小二乘法计算其回归方程式，其中“零”浓度不参与计算，得到标准曲线表达式为：

$$y = bx + a \quad (2-1)$$

式中： $y$  为溶液吸光度；

$x$  为溶液中的甲醛含量 ( $\mu\text{g}$ )。

$a$ 、 $b$  为实验拟合参数，其中  $a=0.01634$ ， $b=0.21776$ ；

本实验二甲醚火焰中甲醛浓度的测量方法和计算步骤如下：

1) 火焰中的烟气由大气采样器从取样管抽取后，进入一个装有 30ml 去离子水的洗气瓶后排出，烟气中的甲醛在洗气瓶中被去离子水完全吸收；其中大气采样器采样流速 0.5l/min，采样时间 5min；

2) 然后将洗气瓶中的吸收液体倒入量杯并用去离子水冲洗洗气瓶 5-6 次，再稀释量杯中的液体到  $V_1$ （本实验中为 100ml）；

3) 取量杯中的液体定容体积  $V_2$ （本实验中为 10ml），加事先配制的 0.25% 乙酰丙酮溶液 2.0ml 混匀，置于沸水浴（50~60℃）加热 3min，取出冷却；

4) 在吸收液冷却 45min 后，以去离子水为参比液，在波长 413nm 处用 lengguang-722 型分光光度计测定冷却吸收液的吸光度  $y$ ，则取样烟气中甲醛质量含量  $x(\mu\text{g})$  用下式计算：

$$x = \frac{y-a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \quad (2-2)$$

5) 由火焰中的温度  $T_f$ 、采样时间  $t$  和采样流速  $q_m$  计算出采样的烟气体积  $V_{nd}$ ，其中  $V_{nd}$  由式 2-3 换算为气体标准状态下的体积 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ )，式中  $P_m$  为所测烟气的相对压力，本实验中为常压；

$$V_m = q_m \times t \times 2.694 \times \frac{(101.325 + P_m)}{(273 + T_f)} \quad (2-3)$$

6) 由所测量得到的烟气中甲醛质量含量  $x$  和计算得到的标准状态下的抽样烟气体积  $V_m$ ，由式 2-4 计算出火焰烟气的甲醛浓度  $C$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )，并由式 2-5 得到标准状态下烟气中甲醛的 ppm 浓度值，论文中所给出的甲醛浓度都是标准状态下的 ppm 浓度值。

$$C = \frac{x}{V_m} \quad (2-4)$$

$$\text{ppm} = \frac{C \times 22.45}{30.026} \quad (2-5)$$

在实验中，二甲醚燃烧会产生大量的水蒸气，水蒸气在经过取样管时会凝结在管壁上，这些凝结水会吸收烟气中的甲醛，从而影响测量结果，因此，在取样管外包裹一个可控温的电加热装置，控制管壁外表面温度在  $105^\circ\text{C}$ ，以保证烟气中的水蒸气不会凝结在管壁，而全部被吸收在洗气瓶中。

### 2.1.3、对甲醛浓度测量方法的重复性及其准确性检验

为了检测所建立火焰中甲醛测量方法的可重复性，实验首先多次测试了在 DME 火焰中同一位置的甲醛浓度，实验中 DME 流量  $0.06\text{L}/\text{min}$ ，当量比  $\Phi$  为  $0.46$ ，取样位置在距离燃料喷口  $2\text{mm}$  处。实验结果如表 2-3 所示。

表 2-3. 火焰中同一位置的甲醛浓度测量值 (距喷口  $2\text{mm}$ )

Table. 2-3. Results of same location (2mm)

序号	吸光度 (A)	甲醛含量 (ppm)	相对误差(%)
1	0.313	337.6082	1.179
2	0.294	315.9856	7.508
3	0.319	344.4364	-0.820
4	0.327	353.5406	-3.485
5	0.323	348.9885	-2.152
6	0.324	350.1266	-2.486
7	0.3	322.8138	5.509
8	0.34	368.3351	-7.815
9	0.315	339.8843	0.512
10	0.320	345.5744	-1.153
11	0.321	346.7125	-1.486
12	0.3	322.8138	5.509
13	0.319	344.4364	-0.820

从测量结果来看, 甲醛测量在同一位置基本稳定最大相对误差为 7.815%, 大多数相对误差在 0.5%~3.5%之间, 测量结果可认为是处于稳定范围内, 表明实验中建立的火焰中甲醛测量方法的可重复性是可以接受的。

实验还在同一工况下分别进行了分光光度法甲醛浓度测量和气液色谱法甲醛浓度测量, 色谱仪为 Agilent 6820-GC, 实验工况为纯 DME 预混平面火焰, DME 流量为 0.088L/min, 燃料当量比  $\Phi$  为 0.6, 两者结果如图 2-3 所示。图中的数据可以看出, 两种测试方法的结果趋势完全一致, 最大偏差小于 15%, 因此分光光度法测量甲醛结果是可以接受的, 在后续实验中将采用这种方法进行甲醛浓度测量。

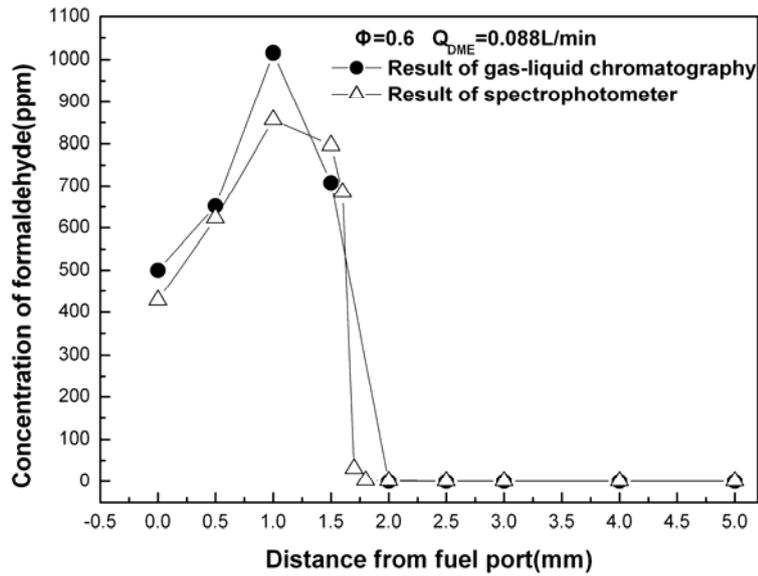


图 2-3. 分光光度法与气液色谱法结果

Fig2-3 Results of the gas-liquid chromatography and spectrophotometer

#### 2.1.4 火焰中其他组分的取样及其测量方法

火焰中其他组分  $O_2$ 、 $CO_2$  等的浓度测量由取样管直接取出，在经过一个装有硅胶颗粒的干燥器后连接 HORIBA-PG250 烟气分析仪进行在线测量，测得的组分浓度为干基体积分数，实验中所涉及的技术参数详见表 2-4：

表 2-4.PG-250 主要技术参数

Table. 2-4. Technical parameters of PG-250

测量原理	NO: 化学发光法(CLD)
	CO、CO <sub>2</sub> : 非分散红外发 (NDIR)
	O <sub>2</sub> : 氧化锆电池(ZCM)或原电池法(GCM)
量程	NO <sub>x</sub> : 0~25/50/100/250/500/1000/2500ppm
	CO: 0~200/500/1000/2000/5000ppm
	CO <sub>2</sub> : 0~5/10/20vol%
	O <sub>2</sub> : 0~5/10/25vol%

再现性	0.5% F.S.(CO $\geq$ 1000ppm、NO $_x$ $\geq$ 100ppm) 1.0% F.S.(其他范围)
分辨率	1~2ppm
取样速度	0.4L/min
响应时间	45 秒以内

### 2.1.5、火焰中温度的测量

火焰温度的测量采用高温热电偶。实验中采用的是 B 型热电偶（铂铑 30—铂铑 6），测温上限是 2073K，通过电位差计对其进行模拟温度测量，发现在 873K~2073K 范围内其误差在 5K 左右。将热电偶固定在支撑架上，使热电偶丝与火焰面平行，支撑架固定在三维移动坐标架上。实验测量中的各测量点的距离为 0.2mm。将热电偶两端连接好补偿导线接入 B 型热电偶显示仪表（显示仪表已经经过校核），即可测量出火焰在各点处的温度值。热电偶的显示仪表采用的是联泰仪表有限公司产的 XMT 型数值显示仪表。测量射流扩散火焰的火焰温度时，处于高温区的热电偶会向低温区辐射传热，热电偶的辐射热损失将导致温度显示仪表上的读数低于测点的真实温度。测试温度值必须进行校正，修正公式可通过热电偶感温点热平衡方程求得：

$$T_f = T_1 + \frac{\varepsilon_1 C_0}{\alpha} \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_w}{100} \right)^4 \right] \quad (2-6)$$

式中：

$T_f$ —火焰真实温度，K；

$T_1$ —火焰测量温度，K；

$\varepsilon_1$ —热电偶的表面黑度；

$C_0$ —常数，5.67W/(m $^2$ ·K $^4$ )；

$\alpha$ —烟气对热电偶表面的对流换热系数，W/(m $^2$ ·°C)

$T_w$ —环境温度

热电偶的表面黑度系数  $\varepsilon_1$  可查表得到，在本研究中取为 0.22。热电偶平行于射

流左右移动，可以看成绕柱流来计算烟气与热电偶表面的对流换热系数。其计算公式采用 Ranz—Marshall<sup>[5]</sup>公式：

$$Nu_f = \frac{\alpha D_s}{\lambda_g} = (2 + 0.6 Re_c^{1/2} Pr^{1/3}) \quad (2-7)$$

式中：  $Nu_f$ ——烟气的努谢尔数（本实验计算值为 3.1）；

$\lambda_g$ ——测量点烟气导热系数，W/（m<sup>2</sup>·°C）；（空气取 0.89）

$D_s$ ——热电偶探头直径（实验中为 0.3mm）；

Re——以热电偶探头直径  $D_s$  为当量长度的雷诺数；

Pr——为烟气的普朗特数；

通过以上温度可以对测量得到的温度进行校正，文中给出的温度都是校正后的数值。

## 2.1.6 实验中气体供给和控制

实验中采用的二甲醚由佛山科的气体化工有限公司提供，燃料纯度大于 99%。由于二甲醚为有机物，会对质量流量计的部分部件腐蚀，因此，二甲醚气体体积流量测量采用余姚流量计厂的玻璃转子流量计进行测量；空气流量也采用余姚流量计厂的转子流量计控制，实验中采用的流量计型号及其参数如表 2-5 所示：

表 2-5 实验所用流量计型号及参数

Table. 2-5. Models and parameters of flowmeters in experiment

型号	公称通径 (mm)	测量范围	精度等级
LZB2	Φ2	6-60ml/min	4
LZB3	Φ3	0.03-0.3l/min	4
LZB3	Φ3	0.06-0.6l/min	4
LZB4	Φ4	0.016-0.16m <sup>3</sup> /h	2.5
LZB4	Φ4	0.025-0.25m <sup>3</sup> /h	2.5

流量计在使用时，流体和状态往往与流量计分度时的流体和状态不同，因此，使用时读取的流量计示值并不是流过流量计的流体的真实流量，所以应对示值按使用时的流体和状态进行修正，获得正确的流量。修正以标准状态分度为准，修正公式如下：

$$\frac{Q_g}{Q_{g0}} = \sqrt{\frac{\rho_0 P_0 T_g Z_g}{\rho_{g0} P_g T_{g0} Z_{g0}}} \quad (2-8)$$

式中：

$Q_g$  — 工作状态下气体的真实体积流量，L/min；

$Q_{g0}$  — 流量计在标准状况下标定后的校正值，L/min；

$\rho_0$ 、 $P_0$ 、 $T_0$  — 标定介质（空气）在标准状态下的密度、压力、绝对温度；

$\rho_{g0}$ 、 $P_g$ 、 $T_g$  — 标准状态下被测气体的密度、工作状态下被测气体的绝对压力、工作状态下被测气体的绝对温度；

$Z_{g0}$  — 被测气体在标准状态下的压缩系数；

$Z_g$  — 被测气体在工作状态下的压缩系数

一般说来，在低压下，压缩因子变化很小。在本实验中，温度的变化很小，影响可忽略；气体的压力基本为大气压，因此压力的影响也可以忽略，这样（2-8）式可以简化为：

$$\frac{Q_g}{Q_{g0}} = \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_g}} \quad (2-9)$$

知道实际气体和空气在各种状态下的密度就可以求出修正后的实际流量。论文中所给出的流量都是经过修正后的真实流量。

### 2.1.7 火焰形态测量

对火焰形态的观察利用 CCD 照相来观察，在本研究中采用的是尼康 D80 (Nikon D80) 数码相机，有效像素是 1020 万。

## 2.2 二甲醚平面火焰燃烧特性

### 2.2.1 试验工况

实验首先进行了二甲醚预混火焰的燃烧特性研究，实验中的燃烧工况如表 2-6 所示，其中二甲醚预混气的流速是燃料经过多孔板后的喷出流速。

表 2-6. 二甲醚预混燃烧实验工况

Table. 2-6. Experimental conditions (room temperature: 298K)

工况	Equivalence ratio( $\Phi$ )	DME flow rate (L/min)	Air flow Rate (L/min)	Flow velocity of fuel (m/s)
1	0.6	0.072	1.7584	0.2564
2	0.6	0.088	2.1492	0.3135
3	0.6	0.104	2.5399	0.3703
4	0.7	0.104	2.1771	0.3194
5	0.8	0.104	1.905	0.2814

表中燃空当量比 $\Phi$ 的计算如下：

$$\phi = \frac{\text{(燃料完全燃烧所需理论空气量)}}{\text{(实际供给空气量)}} \quad (2-10)$$

### 2.2.2 燃料流速对二甲醚燃烧特性的影响.

#### 1)、火焰形态和温度分布

图 2-4 是在燃空当量比固定为 0.6 时，二甲醚预混气流速增加时的火焰照片，也即表 2-6 中的工况 1、2、3。

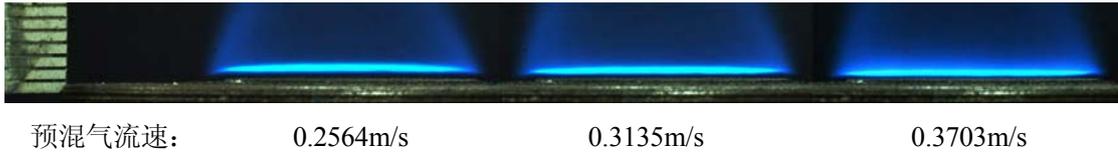


图 2-4. 不同预混气流速下的火焰形态

Figure 2-4. Flame shape at different DME flow rate

从图中可以看出，二甲醚和空气在管路和预混室充分混合后，由多孔板的微小孔洞中喷出，在离喷口 0.5mm 内即可形成稳定的平面火焰，此时整个火焰锋面上的燃烧速度和气流速度处于平衡状态，火焰平稳不抖动。火焰正常传播是依靠导热和分子扩散使未燃混合气温度升高，并进入反应区而引起化学反应，从而使燃烧波不断向未燃混合气中推进，这样传播形式的速度一般不大于  $1\sim 3\text{m/s}$ <sup>[6]</sup>。因此在图 2-4 中，随着预混气流速的增加，为了形成稳定的平面火焰，火焰的燃烧速度势必也要增加，但是两者传播的方向相反，故火焰锋面逐渐向未燃混合气中推进，也即火焰锋面向燃料喷口方向移动。

理论与实验<sup>[7,8]</sup>都表明，当混合气初温  $T_0$  升高时，火焰传播速度  $S_1$  也迅速增加，这是因为混合气初温  $T_0$  的增加使最大燃烧温度  $T_m$  增加，即：

$$T_m = T_0 + \frac{Y_0 Q}{C_p} \quad (2-11)$$

式中  $C_p$  为定压比热容， $Y_0$  为燃料质量相对浓度， $Q$  为燃料放热量；最大燃烧温度  $T_m$  的增加，使化学反应速率增加，从而使得火焰传播速度  $S_1$  增加。 $T_0$  与  $S_1$  之间的关系可用经验公式 2-12 来表示，式中  $n=1.5\sim 2$ 。

$$S_1 \propto T_0^n \quad (2-12)$$

由于实验中的燃料喷口为多孔介质，多孔介质对未燃的燃料气具有明显的回热作用，所以燃料混合气喷出口的初温也显著提高；在喷口混合燃料浓度相同的情况下，当火焰峰面越靠近燃料喷出口，火焰对多孔板的换热作用也增强，此时多孔介质的回热效果也越明显，燃料气的初温也升高越多，这一点在图 2-5 火焰内的温度

分布上反映的非常清晰。

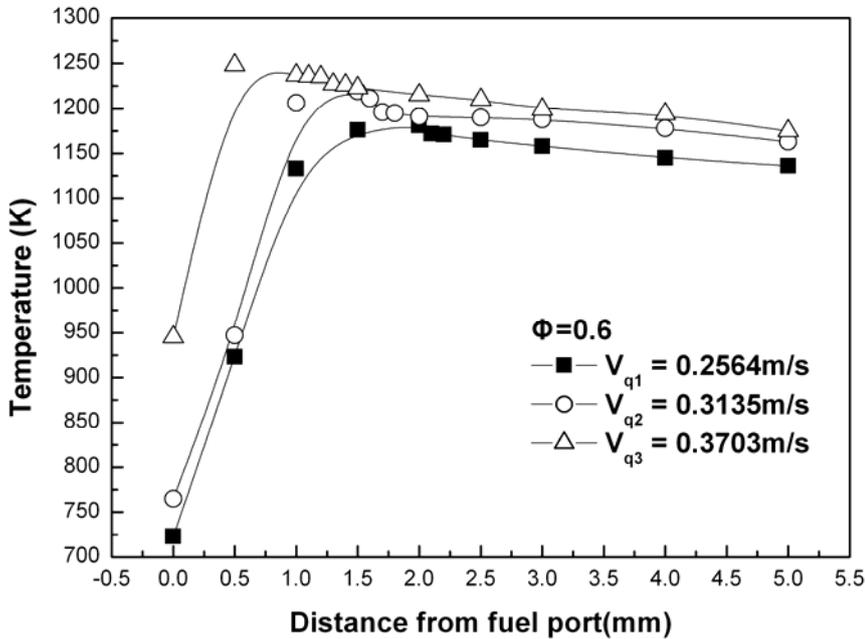


图 2-5. 不同预混气流速下的火焰温度分布

Figure 2-5. Flame temperature at different DME flow rate

从图 2-5 中可以看出, 在同一当量比下, 当燃料流速最大为  $0.3703 \text{ m/s}$  时, 在出口的混合气初温在三个流速下为最高, 接近  $950 \text{ K}$ , 而且随着混合气流速的增加, 燃料混合气出口的温度也依次上升。燃料混合气随后进入预热区域, 温度迅速上升, 并进入反应区而引起化学反应, 形成火焰锋面, 同时也形成了火焰中温度的峰值点, 根据式 2-11, 混合气初温的增加使得火焰中最大燃烧温度也相应增加, 因此在混合气流速最大时有最高的火焰温度峰值点, 图中当燃料流速最大为  $0.3703 \text{ m/s}$  时, 其火焰中的温度峰值也最高。另外, 图中反映出火焰中温度的峰值点是随着流速的增加逐渐靠近燃料喷口, 这点和火焰锋面的变化情况一致。由于火焰传播速度正比于混合气初温的  $1.5 \sim 2$  次方倍, 也即根据经验公式 2-12, 燃料初温的增加使得燃烧速度增加很快, 因此在同一当量比下, 混合气流速越大, 火焰锋面也将越靠近燃料喷口。

图 2-5 还可以看出, 在燃烧场中相同的位置点, 火焰的温度也是随着混合气流

速的增加而增加的，主要原因是在当量比相同的情况下，燃料浓度是相同的，流速增加，单位时间内通过燃烧场中径向某一截面的燃料流量  $Q_f$  增加， $Q_f$  的增加，使得燃料在此截面处的放热增加，因此在同一燃烧场温度也增加，也即同一当量比下，火焰中温度的分布随着燃料混合气流速的增加是上升的。

## 2) 火焰厚度的变化<sup>[9]</sup>

这里对火焰厚度的影响进行定性的讨论，因为：

$$\frac{dT}{dx} \approx \frac{T_m - T_0}{l} \quad (2-13)$$

而

$$\bar{\lambda} \frac{dT}{dx} \approx S_1 \rho_0 C_p (T_m - T_0) \quad (2-14)$$

所以：

$$\frac{T_m - T_0}{l} \approx \frac{\rho_0 C_p S_1 (T_m - T_0)}{\bar{\lambda}} \quad (2-15)$$

即：

$$l \approx \frac{\bar{\lambda}}{\rho_0 C_p} \cdot \frac{1}{S_1} = \frac{\bar{a}}{S_1} \quad (2-16)$$

由此可见，火焰厚度  $l$  与燃料热扩散系数  $\bar{a}$  成正比，与燃烧速度  $S_1$  成反比，也即在火焰燃烧速度  $S_1$  最大时，其火焰厚度也越薄，因此在图 2-4 中，可以看到随着燃料混合气流速的降低，其燃烧速度  $S_1$  也降低，此时火焰厚度也增加，即在燃烧速度最小时，火焰厚度最厚。表现在图 2-4 中就是当燃料流速最小为 0.2564m/s 时，火焰的厚度值最大。

### 2.2.3 当量比对二甲醚燃烧特性的影响

#### 1)、火焰形态和温度分布

图 2-6 是在固定二甲醚流量为 0.104L/min 时，改变燃空当量比时的火焰照片，也即表 2-6 中的工况 3、4、5。



当量比:  $\Phi=0.6$   $\Phi=0.7$   $\Phi=0.8$

图 2-6. 不同当量比下的火焰温度分布

Figure 2-6. Flame shape at different fuel-air equivalence ratio.

在固定二甲醚流量后，增加燃空当量比，则降低了混合气的流速，因此，在形成平面火焰而使燃烧速度和混合气流速平衡时，火焰传播速度也相应的随着混合气流速的降低而减少。从图中可以看出，随着燃料当量比的增加，火焰锋面逐渐远离燃料喷口，这是因为混合气流速的降低使得火焰燃烧速度降低，从而降低了火焰对多孔板的传热作用，降低了混合气的初温；根据式 2-12，燃料初温的降低导致燃烧速度很快地减少，响应地降低了化学反应速率，燃烧速度的降低使得与气流速度平衡形成火焰锋面所需要的距离也越长，图中表现出随着当量比的增加火焰锋面逐渐远离燃料喷口。

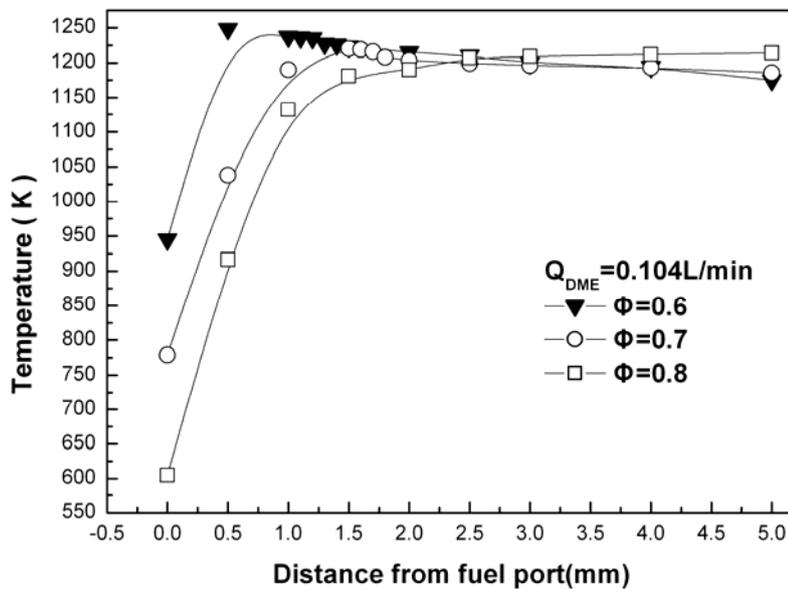


图 2-7. 不同当量比下的火焰温度分布

Figure 2-7. Flame temperature at different fuel-air equivalence ratio

图 2-7 为不同当量比下火焰内的温度分布，图中可以看出，在燃烧的初始阶段，

也即距喷口 2mm 内, 随着当量比的增加, 混合气的初温随之降低, 从而导致了最大燃烧温度相应的降低, 在图 2-7 中表现为当量比为 0.6, 混合气流速最大为 0.3703m/s 时, 火焰锋面中的温度峰值点也最高; 且随着当量比的增加, 混合气流速降低, 火焰中最高温度的峰值点也随之降低。

当距离燃料喷口大于 2.5mm 时, 火焰中温度的分布出现相反的趋势, 及随着当量比的增加, 燃烧场中同一位置的温度值逐渐升高, 图中表现为当量比为 0.6 时, 火焰尾部温度降低幅度比当量比 0.7 和 0.8 都大。分析其原因, 主要是因为二甲醚流量固定时, 燃料总的输入热一定, 在增加燃空当量比时, 就增加了单位体积内燃料的质量浓度, 当量比最小为 0.6 时, 混合气的流速最大, 使得小当量比下火焰的燃烧速度反而越大, 此时燃料化学反应强烈, 燃料在初始阶段释放出更多的热量, 形成的火焰温度峰值点也最高; 当燃空当量比增加后, 由于流速的降低使得燃烧速度降低, 从而使得燃料在初始阶段释的热量减少, 其初始阶段温度也较低, 当燃料燃烧后, 火焰中的化学反应开始激烈进行, 因为燃料总的发热量一定, 根据能量守恒定律, 在初始阶段放出的热量多, 则在后续燃烧阶段放出的热量就少, 因此当量比最大为 0.8 时, 后续火焰中的温度分布反而大于当量比 0.7 时的温度分布, 当量比 0.7 时的温度分布又大于当量比 0.6 时的温度分布。在图 2-7 中, 三个当量比下总的  $\int Tdx$  是相等的。

## 2) 对火焰厚度的变化

根据式 2-13~式 2-16, 火焰厚度  $l$  与燃料热扩散系数  $\bar{a}$  成正比, 与燃烧速度  $S_1$  成反比, 因此在图 2-6 中, 可以看到随着燃空当量比的增加, 混合气流速降低, 其燃烧速度  $S_1$  也降低, 此时火焰厚度也增加, 即在燃烧速度最小时, 火焰厚度最厚。表现在图 2-6 中就是当燃料流速最大为 0.3703m/s 时, 火焰的厚度值最薄, 其燃烧速度也最大。

## 2.3 二甲醚燃烧中常规污染物的排放特性

实验中将取样管连接至一干燥器内, 后连接至 HORIBA-PG250 烟气分析仪, 在

线测量了 CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 浓度分布，其中 CO 在距离燃料喷口 0~5mm 内，其浓度始终大于 5000ppm，超出了仪器测量范围，因此实验在距燃料喷口 30mm 处固定位置点，用 HORIBA-PG250 烟气分析仪测量了几个工况下的 CO 浓度；而相应的在距离燃料喷口 0~5mm 内，NO<sub>x</sub> 浓度值则基本上都维持在 0ppm~2ppm 之间，可以认为基本上 NO<sub>x</sub> 没有生成，这证明，二甲醚燃烧时很少有 NO<sub>x</sub> 产生，DME 具有很好的 NO<sub>x</sub> 减排特性。表 2-7 为同一当量比和同一 DME 流量下在距燃料喷口 30mm 处的 CO 浓度。

表 2-7 距离燃料喷口 30mm 处的 CO 浓度

Table. 2-7. CO concentration in the distance 30mm from the fuel port

Equivalence ratio( $\Phi$ )	DME flow rate	Flow velocity of fuel	CO concentration
	(L/min)	(m/s)	(ppm)
0.6	0.072	0.2564	34
0.6	0.088	0.3135	46
0.6	0.104	0.3703	75
0.7	0.104	0.3194	141
0.8	0.104	0.2814	236

从表 2-7 中可以看出，在同一当量比 0.6 条件下，随着预混气流速的增加，在燃烧场中同一位置的 CO 浓度增加，说明燃料流速的增加使得其完全氧化和完全燃烧的距离变长，主要原因是在当量比一定的情况下，单位时间内进入燃烧场的燃料质量增加，这导致了单位时间内通过燃烧场轴向单位截面上的反应生成的 CO 增加，这就需要更长的距离来使这部分 CO 完全被氧化，从而导致了随着燃料流速的增加燃烧场中相同位置的 CO 浓度增加。

表 2-7 中还可以看出，在 DME 流量一定时，随着当量比的增加，在距离燃料喷口同一位置点的 CO 浓度是增加的，主要原因是在 DME 流量一定时，单位时间内进入燃烧场的燃料质量不变，当量比的增加减少了空气的流量，从而减少了单位

时间内进入燃烧场的氧气质量；由于 DME 流量一定，单位时间内进入燃烧场内的燃料质量相同，其在燃烧中与氧反应生成中间产物后，燃烧场中的氧气量进一步减少，当量比越大，单位时间内燃烧场中通过同一截面的氧气量减少越多，由于相同质量燃料在火焰中完全被氧化时产生的 CO 质量是相同的，在后续生成的 CO 再被完全氧化为  $\text{CO}_2$  时，在少氧环境中 CO 就需要更长的距离来被完全氧化。因此表中的数据 displays 同一 DME 流量下，当量比增加，燃烧场中同一位置点的 CO 浓度增加。

图 2-8 和 2-9 为不同当量比和不同二甲醚预混气流速下火焰中  $\text{CO}_2$  的浓度分布：

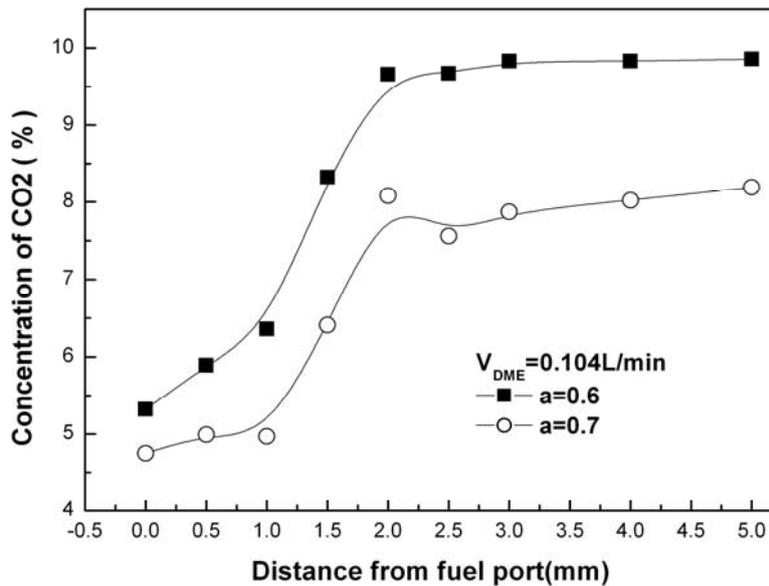


图 2-8. 不同当量比下火焰中  $\text{CO}_2$  浓度分布(%)

Figure 2-8.  $\text{CO}_2$  concentration at different fuel-air equivalence

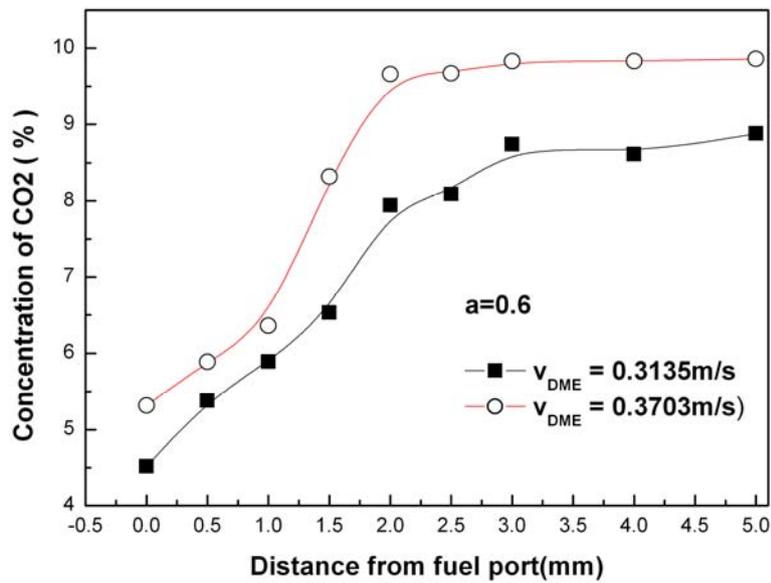


图 2-9. 不同预混气流速下火焰中 CO<sub>2</sub> 浓度分布(%)

Figure 2-9. CO<sub>2</sub> concentration at different flow velocity of fuel (%)

从图 2-8 和 2-9 中可以看出, 从燃料喷口开始, CO<sub>2</sub> 浓度不断增加, 而其在火焰面附近快速上升, 此时燃烧反应剧烈, 完全燃烧产物也增加很快, 随着燃料及其中间产物不断被氧化而较少, CO<sub>2</sub> 的浓度变化趋缓, 直至不变。在同一当量比条件下, 燃烧场中同一位置的 CO<sub>2</sub> 浓度在流速越大时反而越高, 其原因与 CO 浓度大的原因一致, 也是单位时间内进入燃烧场的燃料质量增加所导致。在同一 DME 流量条件下, 当量比越大, 在燃烧场中相同位置点的 CO<sub>2</sub> 浓度值越小, 原因也是当量比的增加导致氧气供应量的减少, 从而使 CO 被完全氧化为 CO<sub>2</sub> 的距离增加, 所以在同一位置点生成的 CO<sub>2</sub> 浓度也就越小, 这与相同 DME 流量下当量比越大同一位置点 CO 浓度越大是相对应的。

## 2.4 二甲醚燃烧中非常规污染物甲醛的生成与消耗

### 2.4.1 燃料流速对甲醛生成与消耗影响

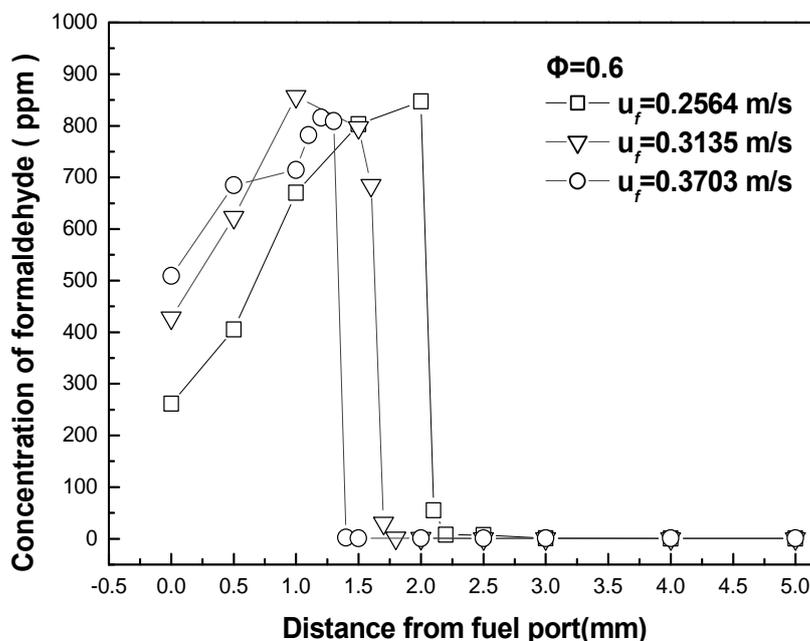


图 2-10. 不同预混气流速下火焰中甲醛浓度分布

Figure 2-10. Formaldehyde concentration at different flow velocity of fuel

图 2-10 是在燃料当量比为 0.6 时，随着 DME 预混气流速的增加火焰中甲醛的浓度分布。由图所示，甲醛在燃料喷口就开始产生，并随着温度的不断上升而增加，在火焰面到达一个浓度的峰值点，然后在 0.1mm 范围内快速被消耗。从火焰中温度分布图中可以知道，预混气流速为 0.2564m/s 时在燃料喷口的温度已经达到 723K，预混气流速为 0.3135m/s 时燃料喷口的温度为 753K，而燃料流速为 0.3703m/s 时，燃料喷口温度达到 945K，可以看出，燃料在通过喷口进入燃烧场后，在很短的距离内温度就达到或超过了 800K，进入了二甲醚的高温氧化反应区，二甲醚发生高温裂解反应使得甲醛大量产生。而在多孔板内，由于燃料预混气受到了明显的火焰回热作用，所以二甲醚在多孔板内就开始了氧化反应，从而在燃料喷口就检测到了甲醛的生成。

从图中可以看出,随着预混气流速的不断增加,甲醛生成的峰值浓度点在燃烧场中逐渐向燃料喷口方向移动,这和火焰锋面的移动方向相同,主要原因是预混气流速的增加使得燃烧速度增加,燃烧速度的增加使得在燃料喷口附近的温度梯度增加,二甲醚燃料在非常短的距离内被加热到很高的温度,因此二甲醚的高温裂解反应区更加靠近燃料喷口,使得甲醛生成的浓度峰值点随预混气流速的增加移向燃料喷口。

在火焰温度进入二甲醚高温反应区( $>800\text{K}$ )后,甲醛的消耗反应开始进行,并在火焰锋面也即最高温度点,消耗反应速度大于甲醛的生成反应速度,这时甲醛被快速消耗,使其浓度在一个很短的距离内陡峭地下降。甲醛在温度峰值点达到浓度的峰值点,随后,高温也加速了甲醛的消耗反应,这就使得在此阶段内测得的甲醛平衡浓度不高,这也是在预混气流速为  $0.3703\text{m/s}$  时,在最高温度点附近测得的甲醛浓度峰值稍微低于其他两个较小流速的测量值。

因此,在同一当量比下,预混气流速越高,使得燃烧速度越大,从而在很短的距离内使二甲醚燃料升到峰值温度,二甲醚的高温氧化反应区也越靠近燃料喷口,导致甲醛生成的浓度峰值点也在火焰面附近形成,因此高预混气流速下甲醛浓度峰值点也越靠近燃料喷口;同时燃烧速度的增加和火焰温度的上升,也使得高预混气流速下甲醛的快速消耗反应较低预混气流速下的要早。预混气流速越慢,其反应生成甲醛的速度也越慢,甲醛的消耗反应区也滞后,但是甲醛消耗的速度都很大,在  $0.1\text{mm}$  范围内被迅速消耗光。

#### 2.4.2 当量比对甲醛的生成与消耗影响

图 2-11 是在 DME 流量为  $0.104\text{L/min}$  的情况下,随着当量比的增加火焰中甲醛的浓度分布。

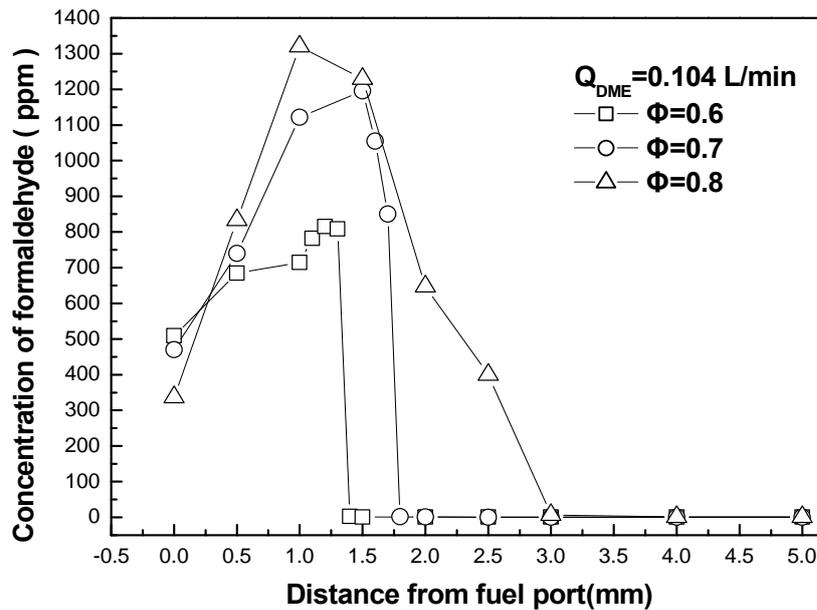


图 2-11. 不同当量比下火焰中甲醛浓度分布

Figure 2-11. Formaldehyde concentration with the increasing of the fuel-air

从图 2-11 可以看出,随着燃料当量比的增加,二甲醚火焰中甲醛生成的浓度峰值点逐渐靠近燃料喷口,而且火焰中甲醛浓度的峰值也逐渐升高,说明在 DME 流量一定时,高当量比下在火焰中会产生更多的甲醛。其主要原因在于,当量比的增加相对减少了空气的流量,也即减少了氧气的供应量,在相同的二甲醚质量流量下,火焰中生成的甲醛在多氧环境下被消耗的速度快一些,在少氧环境下,甲醛消耗的慢一些,这就造成了高当量比下火焰中甲醛平衡浓度的升高;相应地,火焰中高平衡浓度甲醛的消耗也就需要更长的距离来进行。这就是在图 2-11 中在当量比为 0.6 和 0.7 时,火焰中的甲醛在到达峰值点后在 0.1~0.2mm 的范围内被迅速的消耗完,而当量比变为 0.8 时,甲醛的消耗反应也滞后的多,表现在图中就是当量比 0.8 时甲醛浓度下降的非常平缓,甚至在距离喷口 2.5~3mm 范围内都还没有被消耗完。

因此在 DME 流量一定的情况下,当量比越大,其在初始阶段的燃烧速度也由于预混气流速的降低而降低,因此其火焰温度上升比较缓慢,达到温度峰值点的距离也越长,而火焰中甲醛消耗速度超过生成速度是从最高温度点开始转折的,这就造成了大当量比下甲醛快速消耗反应区的滞后,同时由于大当量比下的相对少氧环

境，造成了其火焰中产生的甲醛浓度较低当量比偏高，甲醛的消耗区距离也变长，在当量比为 0.8 时，甲醛浓度从峰值到被消耗距离变为 2mm，相对于当量比 0.6 和 0.7 下 0.1mm 的消耗距离大大增加，而且其浓度下降的趋势也较缓。

## 2.5 小结

本章通过所建立的二甲醚预混平面火焰实验平台，对二甲醚预混燃烧平面火焰的燃烧特性进行了研究，利用改进的国标乙酰丙酮分光光度法对火焰中产生的甲醛进行了测量，对二甲醚预混火焰中甲醛浓度的分布有了一个清晰的认识。

(1)、通过对实验方法准确性和可重复性的测试，得到本文中所建立的改进国标乙酰丙酮分光光度法可以准确测量火焰中的甲醛浓度，其可重复性非常好，而且与气相色谱法测量的结果趋势一致，最大偏差小于 15%，对比 GC 法测量成本小，测量时间短，因此在实验中可以用来测量甲醛浓度。

(2)、在二甲醚预混燃烧实验平台上，当二甲醚预混气流速度和燃烧速度相平衡时可形成稳定的平面火焰，可以用来研究其燃烧特性。通过实验发现，在当量比一定时，随着预混气流速的增加，二甲醚燃烧速度随之增加，火焰面位置逐渐移向燃烧器出口，此时火焰厚度也逐渐变薄；在二甲醚流量一定时，随着当量比的增加，二甲醚燃烧速度减小，火焰面位置逐渐远离燃烧器出口，同时火焰厚度增加。

(3)、在二甲醚燃烧中，尾气中几乎没有  $\text{NO}_x$  产生和排放，燃烧中产生的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  浓度在燃烧场中同一位置与预混气流速、当量比密切相关。当量比一定时，随着预混气流速的增加，在同一位置点的  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  浓度也增加；在二甲醚流量一定时，随着当量比的增加，燃烧场中同一位置点的  $\text{CO}$  浓度增加很快，这主要是由于  $\text{O}_2$  的减少而造成的，因此  $\text{CO}$  被完全氧化为  $\text{CO}_2$  的距离变长，此时同一位置点的  $\text{CO}_2$  浓度随当量比的增加而减小。

(4)、在二甲醚预混燃烧中，甲醛是其氧化反应的重要中间产物，甲醛浓度分布与当量比和预混气流速有关。当量比一定时，随着预混气流速的增加，火焰中甲醛

产生的范围变窄，且甲醛浓度峰值逐渐移向燃烧器出口，这与火焰面的移动方向一致，而甲醛产生的浓度峰值数值上相差不大，甲醛在形成峰值后被快速消耗，其浓度在 0.1mm 内下降到几乎为零；在二甲醚流量一定时，随着当量比的增加，火焰中产生了更多的甲醛，火焰中甲醛分布的范围也变宽，而且当量比越大，甲醛的消耗也变缓，在当量比为 0.8 时，甲醛浓度从峰值到被消耗距离变为 2mm，远大于当量比 0.6 和 0.7 下 0.1mm 的消耗距离。

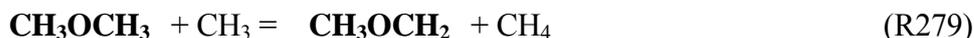
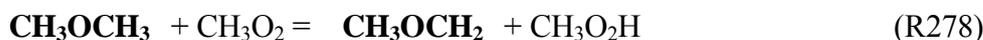
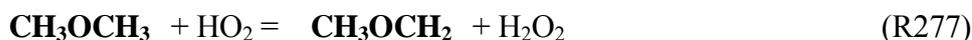
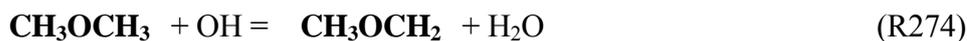
#### 参考文献：

- [1] 刘亚民,罗张怡. 关于室内空气中甲醛浓度的测量. 现代测量与实验室管理[J]. 2004,5: 25-29.
- [2] 陈卫国. 几种汽车替代燃料分析[J]. 中国汽车与醇醚能源化工.2006 (3):1-16.
- [3] 曾涛,汪小憨,蒋利桥,赵黛青,林琳,杨卫斌,二甲醚燃烧中甲醛排放的分光光度法测量. 可再生能源[J].2007(6):34-36.
- [4] GB/T 15516—1995 空气质量甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法.
- [5] Nigmatulin R I. Dynamics of multiphase media. New York:Hemisphere,1990.
- [6] 傅维镛,张永廉,王清安. 燃烧学[M].上海:高等教育出版社,1989.
- [7] Catherine A. Daly, John M. Simmle, and Judith Wu`Rmel, et al.. Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air[J]. Combustion and Flame 125:1329–1340 (2001).
- [8] Z.Zhao, A.Kazakov, F.L.Dryer. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry[J]. Combustion and Flame 139 (2004) 52–60
- [9] 万俊华,郜冶,夏允庆. 燃烧理论基础[M]. 哈尔滨工程大学出版社,2007.

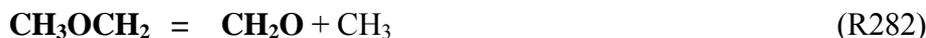




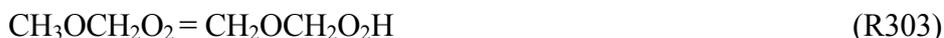
DME最初与氧气发生反应，生成各种自由基，包括OH、H、O、HO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>O、CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>CHO、OCHO等；这些自由基再使DME(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)发生脱氢反应，生成CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>基团，这是二甲醚消耗的主要反应途径。脱氢反应路径的基元反应方程为：



由脱氢反应生成的CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>基团反应途径有两个：1) 发生β裂解生成甲醛和甲基(R282)；2) 与分子氧O<sub>2</sub>发生加成反应生成CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(第一次加氧反应)(R287)，CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>与O<sub>2</sub>之间的加成反应不需要克服任何的活化能。两个基元反应方程如下：



低温反应生成的自由基CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>通过内部氢原子转移生成CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H自由基，也即自由基CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的异构化反应，是自由基CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>最重要的反应，基元反应方程如下：



组分CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H的随后发生β裂解反应，生成2个甲醛分子和1个OH 自由基，

基元反应方程如下：

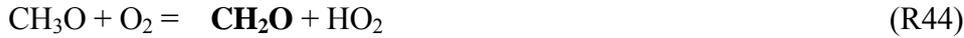


反应生成主要产物HCHO在O、H、OH、和CH<sub>3</sub>等基团的作用下生成HCO基，HCO基继续发生氧化反应生成CO，CO被氧化为CO<sub>2</sub>后完成了二甲醚的燃烧氧化反应，基元反应方程如下：



二甲醚CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>在高温下会直接发生高温裂解反应(R273)生成CH<sub>3</sub>基和CH<sub>3</sub>O基团，CH<sub>3</sub>基在生成后作为一种活跃的基团参与到了二甲醚氧化反应的过程中，其中一部分则被OH、O基直接氧化为HCHO，还有一部分甲基被氧化为了CH<sub>3</sub>O基；CH<sub>3</sub>O基团经过氧化反应生成HCHO，随后CH<sub>2</sub>O按照上面的机理继续被氧化，直至产生CO<sub>2</sub>。其中二甲醚的高温裂解反应和相关基元反应方程如下：





通过上述对DME燃料主要氧化反应路径的分析,可以找到DME的主要消耗途径及其反应历程:DME燃烧过程经过低温和高温反应两个阶段。在低温反应阶段,DME主要进行燃料的脱氢反应、两次加氧反应、分子内部的异构化反应以及中间产物的 $\beta$ 裂解反应。随着反应的进行,反应系统温度提高,各种自由基逐步积累,在高温反应阶段( $T > 1000 \text{ K}$ ),DME的消耗主要是通过燃料的直接裂解和燃料的脱氢反应生成 $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ 两个途径共同完成。

### 3.2 甲醛生成及消耗动力学反应机理分析

通过对二甲醚在燃烧中的化学反应动力学的分析,可以得到,甲醛  $\text{HCHO}$  是二甲醚氧化反应中的重要中间产物,这与第二章实验得到的结果相一致。这里对二甲醚燃烧中甲醛的生成与消耗氧化反应机理进行进一步的讨论。图 3-2 是二甲醚燃烧中甲醛的主要产生和消耗路径图。

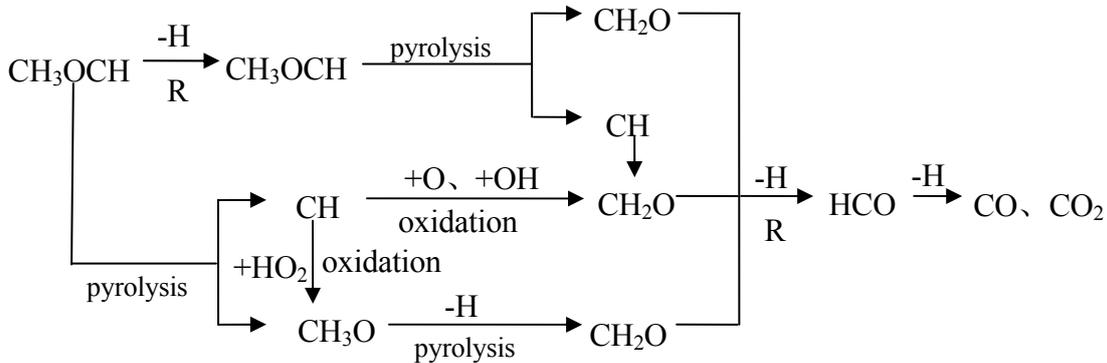


图 3-2. 二甲醚燃烧中甲醛的生成和消耗反应路线图

Fig3-2. Major reactions of formaldehyde's formation and consumption in the DME/air premixed combustion.

从图中可以看出,在二甲醚的燃烧中甲醛的生成主要来自2个途径:①内部裂解,在二甲醚发生脱氢反应后,由脱氢产物 $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ 的 $\beta$ 裂解反应(R282)产生 $\text{CH}_2\text{O}$ ,这

是甲醛生成的最大来源，还有一部分则是在高温下通过 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 直接裂解生成 $\text{CH}_3\text{O}$ ，由 $\text{CH}_3\text{O}$ 的进一步的反应得到 $\text{CH}_2\text{O}$ (R40、R44)；②外部氧化，即甲基 $\text{CH}_3$ 被直接氧化为甲醛(R35、R36)以及甲基被氧化为 $\text{CH}_3\text{O}$ (R22)后，再由 $\text{CH}_3\text{O}$ 基的裂解反应生成甲醛。

甲醛的消耗途径则主要可以分为以下三个方面，①甲醛与自由基H反应(R33)，其特点主要为参与的自由基H来自于燃料内部，由二甲醚的系列反应产生，不需要外部氧化剂的参与，反应后生成 $\text{CHO}$ 和 $\text{H}_2$ ；②甲醛与O和OH反应(R32、R34)反应，反应中的O主要由外部氧化剂提供，甲醛在与O反应后生成 $\text{CHO}$ 和OH基，其中OH基又参与到甲醛的消耗反应中去，从而形成了甲醛消耗的连锁反应，因此在甲醛的消耗反应过程中，甲醛与O、OH反应对总的甲醛消耗起到主要贡献；③甲醛与 $\text{CH}_3$ 反应(R38)生成 $\text{CHO}$ 和 $\text{CH}_4$ ，但是 $\text{CH}_3$ 基对甲醛消耗反应的贡献要比O、OH基的要小。在二甲醚贫燃料燃烧中，甲醛的消耗主要是通过第2个路径，即与O和OH基的反应进行；在二甲醚富燃料燃烧中，则燃料内部自产生的H基、 $\text{CH}_3$ 基对甲醛的消耗起到了较为明显的作用。

因此，二甲醚燃烧中，甲醛通过DME的脱氢裂解和外部氧化而生成，高温时通过DME直接裂解后被氧化产生；甲醛的消耗反应是通过与H、O、OH和 $\text{CH}_3$ 基的氧化反应完成，其中与O、OH基的反应在燃烧中起主要作用。当二甲醚燃料完全燃烧时，燃烧过程中生成的甲醛在火焰的上方也即高温区被快速消耗，燃烧后也不会有甲醛排出；但是当二甲醚不能完全燃烧和被氧化时，会造成中间产物甲醛的消耗反应不能充分地进行，在燃烧尾部就会有甲醛产生和排放。

### 3.3 二甲醚预混燃烧计算模型和方法

#### 3.3.1 数值计算模型

本研究以二甲醚一维层流预混火焰为解析对象，火焰中所有的物理量在平行于燃料喷口平面的方向上分布均匀，物理量只有在垂直于燃料喷口平面的方向上有变化。燃烧反应模型采用Curran等提出的DME-2000详细化学反应动力学机理，包含

79 种组分，351 步基元反应，燃烧区域假设为绝热边界条件。二甲醚预混气从燃烧器出口喷出，计算区域为一维轴向长度取为 24.4mm，在检查了网格无关性的前提下，轴向的网格数取为 201，采用非均匀网格对燃烧场进行划分，计算的时间步长为  $1.0 \times 10^{-5}$ s，收敛准则为残差小于  $1.0 \times 10^{-5}$ 。微分方程组采用控制体积法进行离散，速度和压力的耦合采用 SIMPLE 方法，扩散项采用中心差分格式，对流项采用 QUICK 格式，采用 TDMA (Tridiagonal matrix method) 和低松弛因子法进行迭代。

### 3.3.2 基本假设及控制方程

本研究的计算中所设定的假设条件如下：

- 1) 二甲醚预混气在流场中为一维层流和低马赫数流动；
- 2) 相似解可以应用于层流预混火焰的温度和浓度场；
- 3) 所有气体均为理想气体
- 4) 采用与温度相关的热物理性质和输运性质
- 5) 燃料出口处采用均匀进气

本文中讨论的是燃烧的问题，为了求解的通用性，首先写出通用的微分方程式，在式中用  $\phi$  表示因变量，通用的微分方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho u\phi) = \text{div}(\Gamma_{\phi} \text{grad}\phi) + S_{\phi} \quad (3-1)$$

其中， $r_{\phi}$  是扩散系数， $S_{\phi}$  是源项。对于特定意义的  $\phi$ ，具有特定的量  $r_{\phi}$  和  $S_{\phi}$ ，由式 (3-1) 可以看出，通用的微分方程一般包括四项，即非稳态项  $\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi)$ ，对流项  $\text{div}(\rho u\phi)$ ，扩散项  $\text{div}(\Gamma_{\phi} \text{grad}\phi)$  以及源项  $S_{\phi}$ 。因变量  $\phi$  可以表示不同的物理量：化学组份的质量分量、焓或温度、速度分量。在本研究中控制微分方程如下：

(1) 连续行方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0 \quad (3-2)$$

## (2) 动量守恒方程

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{Du}{Dt} &= \rho v \cdot \nabla u \\
 &= -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[ 2\mu \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot v \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \\
 &\quad + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] + \left( \sum_i \rho_i F_i \right)_x
 \end{aligned} \tag{3-3}$$

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{Dv}{Dt} &= \rho v \cdot \nabla v \\
 &= -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left[ 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot v \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] \\
 &\quad + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \left( \sum_i \rho_i F_i \right)_y
 \end{aligned} \tag{3-4}$$

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{Dw}{Dt} &= \rho v \cdot \nabla w \\
 &= -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[ 2\mu \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot v \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \mu \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] \\
 &\quad + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \mu \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] + \left( \sum_i \rho_i F_i \right)_z
 \end{aligned} \tag{3-5}$$

## (3) 组份守恒方程

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial y} + \rho w \frac{\partial Y_i}{\partial z} \\
 = \frac{\partial}{\partial x} (\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial z}) - \omega_i
 \end{aligned} \tag{3-6}$$

## (4) 能量守恒方程

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{De}{Dt} &= -p \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \left[ \frac{\partial}{\partial x} (\lambda \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda \frac{\partial T}{\partial z}) \right] \\
 &\quad + \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \sum_i (\rho_i h_i V_i)_x \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ \sum_i (\rho_i h_i V_i)_y \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \sum_i (\rho_i h_i V_i)_z \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + [\sum_i V_{ix} (\rho_i F_i)_x + \sum_i V_{iy} (\rho_i F_i)_y + \sum_i V_{iz} (\rho_i F_i)_z] \\
& + [\frac{\partial}{\partial x} (q_{rx}) + \frac{\partial}{\partial y} (q_{ry}) + \frac{\partial}{\partial z} (q_{rz})] + \Phi
\end{aligned} \tag{3-7}$$

其中 $\Phi$ 是耗散功，具体的表达式为：

$$\begin{aligned}
\Phi = & 2\mu [(\frac{\partial u}{\partial x})^2 + (\frac{\partial v}{\partial y})^2 + (\frac{\partial w}{\partial z})^2] + \mu [(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x})^2 \\
& + (\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y})^2 + (\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x})^2] - \frac{2}{3}\mu (\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z})^2
\end{aligned} \tag{3-8}$$

(5) 气体状态方程

$$P = \rho RT \sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{m_i} \tag{3-9}$$

$$m = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{m_i}} \tag{3-10}$$

其中： $\rho$ 为流体密度， $\mathbf{u}$ 为流体矢量， $\mathbf{g}$ 为重力矢量， $P$ 为压强， $T$ 为剪切应力张量， $C_p$ 为定压比热容， $T$ 为流体温度， $\lambda$ 为导热系数， $q$ 为单位燃料的发热量， $w$ 为化学反应速率， $Y_i$ 为各组分质量分数， $D_i$ 为各组分的质量扩散率， $w_i$ 为组分的化学当量比。

计算时采用的边界条件设置如下：

① 燃料进口端的边界条件： $u_r=0, u_x=u_0, T=T_0, Y_{ox}=Y_{ox(max)}, Y_{fuel}=Y_{fuel(max)}$

② 出口端： $\frac{du_r}{dx} = 0, \frac{du_x}{dx} = 0, \frac{dT}{dx} = 0, \frac{dY_{ox}}{dx} = 0, \frac{dY_{fuel}}{dx} = 0$

### 3.3.3 层流火焰中燃烧速度和火焰厚度的计算<sup>[3][4]</sup>

层流火焰的燃烧速度作为可燃气体混合物的特性常数，是衡量其燃烧特性的主要参数，也是研究火焰稳定性以及火焰传播与抑制的重要理论参数。与质量燃烧速

率不同，燃烧速度定义为平面火焰波面沿着垂直其表面方向通过邻近未燃气体的移动速度。燃烧速度作为燃料气燃烧特性参数，在概念上与火焰传播速度相同，而区别于火焰位移速度。火焰位移速度是指火焰在未燃混合气中相对静止坐标系的前进速度，其与火焰燃烧速度或火焰传播速度之间的关系可表示为：

$$U = u \pm S_1 \quad (3-11)$$

其中  $U$  为火焰前沿相对于管壁的移动速度， $S_1$  为火焰传播速度，即火焰前沿相对于混合气体的运动速度， $u$  为混合气流运动速度。则当火焰静止不动，即  $U=0$  时，火焰传播速度与混合气流运动速度相等，即  $S_1=u$ 。本文计算模型中采用驻定火焰法，因此在火焰面静止不动时，此时的混合气来流速度即为火焰燃烧速度  $S_1$ 。

火焰厚度与初始温度、压力以及燃烧速度相关，是反映燃烧化学反应时间的特征尺度，表征火焰阵面结构特征的重要参数。在火焰阵面的厚度范围内可分为预热区  $\delta_p$  以及化学反应区  $\delta_c$  两部分，火焰厚度  $\delta = \delta_p + \delta_c$ ，存在着很大的温度梯度与浓度梯度。在一维层流火焰结构中，火焰简图如图 3-3 所示。

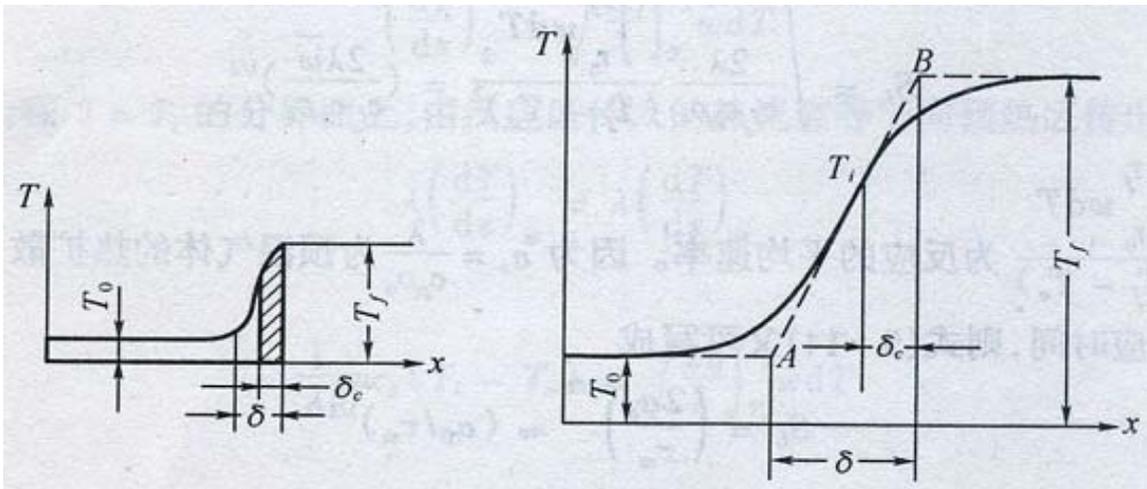


图 3-3. 火焰前锋内温度变化与火焰前锋宽度定义<sup>[4]</sup>

Fig3-3. Flame temperature and Flame thickness in the laminar flame<sup>[4]</sup>

在火焰前锋内，预混气初温为  $T_0$ ，在经过预热区后，温度快速上升而进入燃料的化学反应区，并上升到火焰最高温度  $T_f$ ，预热区和化学反应区的临界点位置温度

为  $T_i$ ，在  $T = T_i$  处作  $T = f(x)$  曲线的切线，分别交最低温度线  $T_0$  于 A 点，交最高温度点  $T_f$  于 B 点，则 AB 两点之间的距离就称为火焰前锋厚度  $\delta$ 。其计算为：

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_i = \frac{T_f - T_0}{\delta} \quad (3-12)$$

在本文中采用对式 3-12 微分方程的离散化得到火焰的厚度值  $\delta$ 。

### 3.4 二甲醚层流预混燃烧计算结果与讨论

本文分别计算了当量比为 0.6~1.2 条件下二甲醚预混层流火焰的燃烧工况，无穷远处二甲醚预混气来流温度为 300K，且二甲醚与空气已经充分混合。现对二甲醚层流预混火焰的燃烧特性和其中甲醛的生成与消耗特性讨论如下。

#### 3.4.1 二甲醚预混火焰结构和燃烧特性

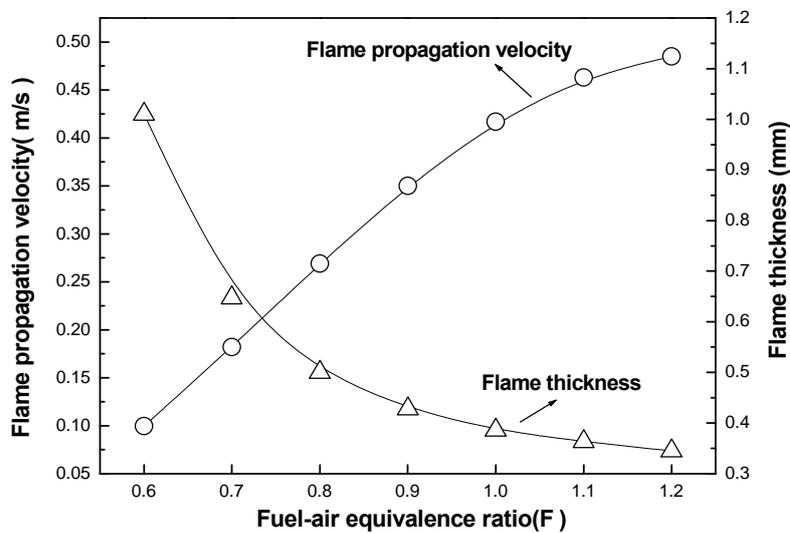


图 3-4. 不同当量比下火焰燃烧速度与火焰厚度

Fig3-4. Flame propagation velocity and Flame thickness consumption at different fuel-air equivalence ratio

图 3-4 为当量比 0.6~1.2 下的火焰燃烧速度和火焰厚度的关系。图中可以看出在

当量比 0.6~1.2 范围内, 火焰燃烧速度随着当量比的增加而增加, 在当量比为 1.2 时, 火焰燃烧速度达到了 48.5cm/s, 从图中可以看出此时燃烧速度的增加开始变缓, 在文献<sup>[5]</sup>的实验数据中, 在当量比 1.13 时得到了最大的燃烧速度为 47.5cm/s, 其后随着当量比的增加燃烧速度降低, 直至超出二甲醚的燃烧极限而使火焰熄灭, 文献<sup>[5~7]</sup>也得出了相同的结论, 与本文中当量比 0.6~1.2 内的结果一致。随着当量比的增加, 火焰厚度逐渐变薄, 图中可以看出, 在当量比最小为 0.6 时, 火焰具有最大的厚度 1mm, 在当量比最大为 1.2 时, 火焰的厚度也最小, 约 0.34mm。在当量比增加时, 火焰厚度和燃烧速度变化趋势相反, 这主要是被火焰速度与火焰厚度的关系所决定, 因为:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_i = \frac{1}{\lambda} u \rho_0 C_p (T_i - T_0) \approx \frac{S_1 (T_f - T_0)}{a_0} \quad (3-13)$$

代入 3-12 式, 即可得到:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_i = \frac{T_f - T_0}{\delta} = \frac{S_1 (T_f - T_0)}{a_0} \quad (3-14)$$

简化后得:

$$\delta = \frac{a_0}{S_1} \quad (3-15)$$

即火焰传播速度与火焰前锋厚度成反比关系, 火焰传播速度越大, 则火焰厚度越小, 这与计算结果相符。

在当量比 0.6~1.2 范围燃烧速度随当量比的增加而增加, 主要原因是在当量比增加时, 燃烧器入口的燃料浓度增加, 使得单位体积内燃料放热增加, 使得火焰温度上升, 火焰温度的提高增加了化学反应的强度, 进而提高了火焰燃烧速度; 当量比增加到一定程度, 火焰中的燃烧则会由于 O<sub>2</sub> 的减少而受到抑制, 从而使得火焰燃烧速度反而降低。

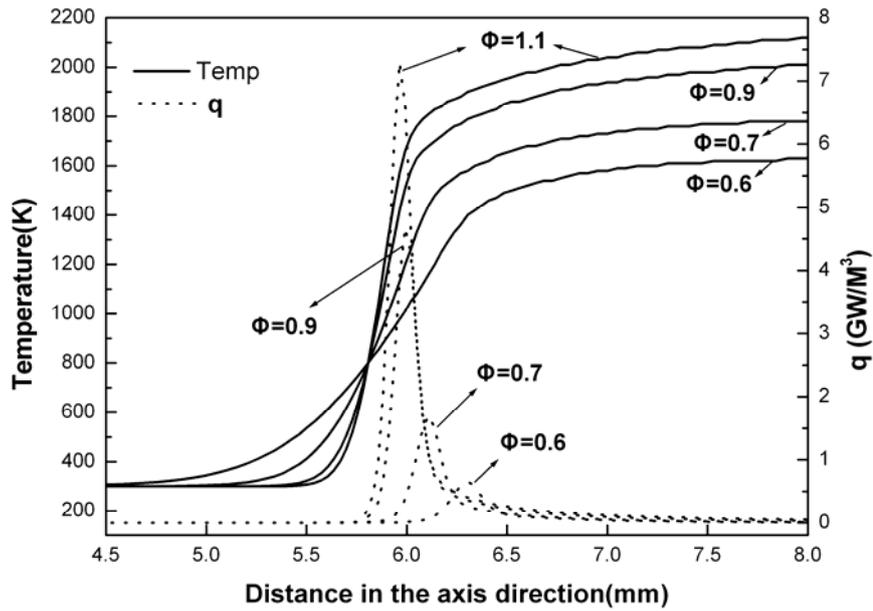


图 3-5. 不同当量比时温度与发热率分布

Fig3-5. Distributions of temperature and heat release rate.

各当量比下的温度分布和发热率曲线更为清晰地反应了当量比对燃烧强度的影响关系，图 3-5 为当量比下的燃烧场温度分布和发热率分布。从图中可以看出，随着当量比的增加，燃料由预热到着火的距离缩短，其最高温度也逐渐上升，而燃料的热释放率随当量比的增加而增加，且其峰值变化非常明显，这说明燃料的化学反应强度和燃烧强度都随着当量比的增加而加强，从而提高了燃烧速度。图中还可以看出，在当量比减小时，燃料的预热区增加，及燃料从预热到着火再到最高温度的距离变宽，也即火焰的厚度增加，这与图 3-4 中火焰的厚度随当量比的减小而增加的结果一致。

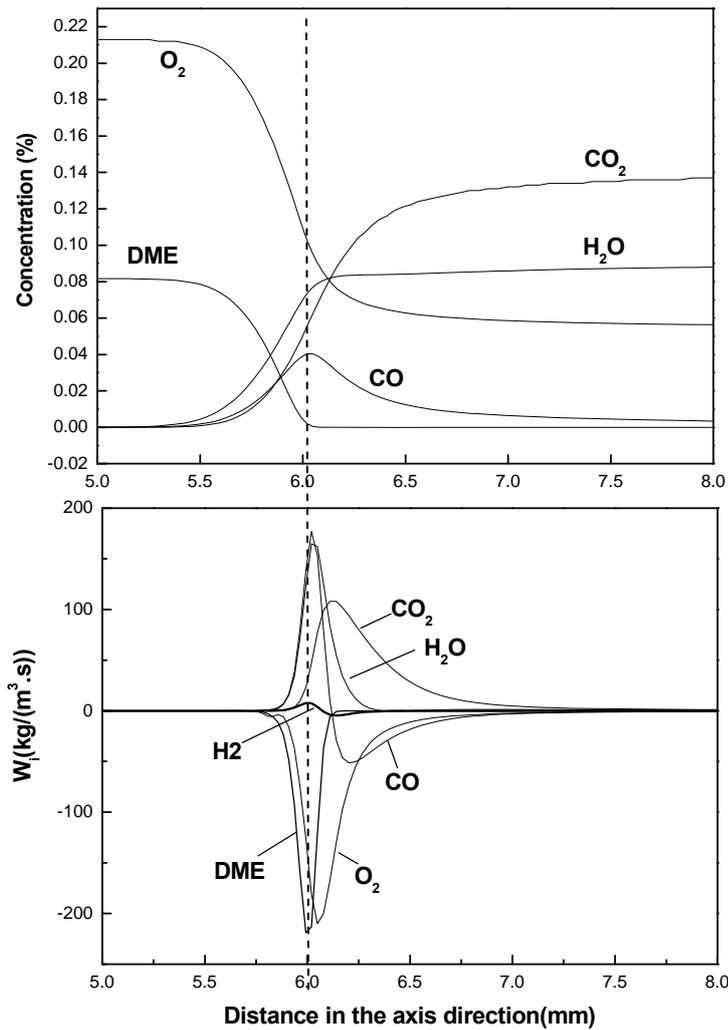


图 3-6. 主要组分的浓度分布和质量生成率分布( $\Phi=0.8$ )

Fig3-6. Distributions of major species concentration and mass production rates. ( $\Phi=0.8$ )

图 3-6 为二甲醚预混燃烧中主要产物的浓度分布和质量生成率分布，其中虚线代表燃烧场中二甲醚消耗速度最大的位置。从图中可以看到，二甲醚预混气和氧气开始消耗时，就有 CO 和 H<sub>2</sub>O 同时产生，随着温度的上升，燃烧强度和化学反应速度逐渐增强，二甲醚和 O<sub>2</sub> 的消耗率迅速到达一个峰值，此时 CO 和 H<sub>2</sub>O 质量生成率也达到峰值，此后，二甲醚和其中间产物不断被氧化，因此 DME 和氧气的消耗率不断的减少，O<sub>2</sub> 消耗率的峰值滞后于 DME 的消耗峰值，这主要是二甲醚中间产物后续的氧化反应所消耗大量的氧气所引起的。CO 在质量生成率达到峰值后，开

始被氧化为  $\text{CO}_2$ ，随着  $\text{CO}$  的质量生成率变为负值， $\text{CO}$  质量生成率变大，在  $\text{CO}$  达到最大消耗率时， $\text{CO}_2$  的质量生成率也达到生成峰值。图中还可以看出，二甲醚燃烧中  $\text{H}_2\text{O}$  质量生成率在达到峰值后迅速下降为零，说明二甲醚燃料中的  $\text{H}$  在燃烧前段就被反应生成  $\text{H}_2\text{O}$ ，燃烧后面的反应主要是  $\text{CO}$  被氧化为  $\text{CO}_2$  的过程。二甲醚燃烧中产生的  $\text{H}_2$  质量生成率远小于其他组分，其质量生成率峰值出现的位置和后面消耗率为零的位置与  $\text{H}_2\text{O}$  完全一致，即二甲醚燃烧中的  $\text{H}$  在初始燃烧阶段参与二甲醚的中间氧化反应，随着反应的不进行，被全部转化为产物  $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3.4.2 甲醛的生成与消耗特性

由前面的分析可知，在二甲醚燃烧中，主要产生甲醛的前驱组分基团为： $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{O}$  和  $\text{CH}_3$  基，这三种基团的组分分布以及质量生成率可以揭示甲醛生成的机理以及其空间分布特性，图 3-7 为当量比 0.8 时，这些前驱物质和甲醛在火焰内的浓度分布和质量生成率分布。

从图 3-7 中可以看出，二甲醚燃烧中的甲醛在燃料预热阶段开始产生，然后随着温度的上升到达一个峰值，此时甲醛的质量生成率也达到正的峰值，即此时产生的甲醛最快，量也最多。作为生成甲醛的一种主要的前驱基团， $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  在燃烧场中的平衡浓度分布很小，从质量生成率的分布来看，其经历了生成-消耗-快速生成-快速消耗的过程。在其形成浓度峰值的时候，其质量生成率到达一个正的生成峰值，随后，在其消耗过程中，甲醛浓度和质量生成率以一个最大的斜率迅速上升，在甲醛质量生成率最大时， $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  也达到了消耗的第二个峰值；随着温度的升高，二甲醚的裂解反应成为燃烧中的主要氧化反应，此时  $\text{CH}_3$  基的质量生成率开始达到正峰值，生成的  $\text{CH}_3$  一部分被氧化为甲醛，一部分则加入到了甲醛的消耗反应中去，甲醛在高温时还被其他基团所消耗，此时燃料二甲醚已经被完全氧化为中间产物，所以甲醛生成的速度开始降低，其消耗的速度在众多基团的作用下开始加速，直至被消耗完。

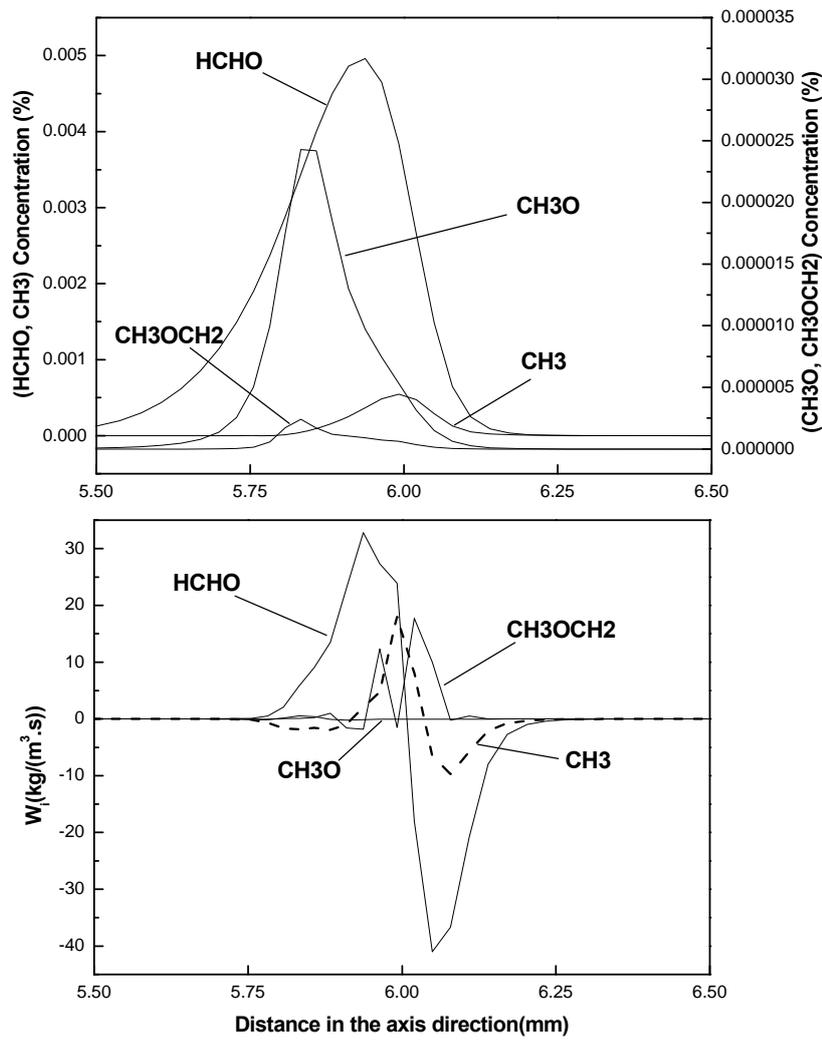


图 3-7. HCHO、CH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>O、CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> 的浓度分布和质量生成率分布( $\Phi=0.8$ )

Fig3-7. Distributions of species(HCHO、CH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>O、CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>) concentration and mass production rates.( $\Phi=0.8$ )

而甲醛的消耗反应是与 H、O、OH、CH<sub>3</sub> 等基团的作用开始，甲醛消耗后产生了中间产物 HCO，为了更加清晰地说明甲醛的消耗特性，图 3-8 给出了这些基团和甲醛在火焰内的浓度分布和质量生成率分布，其中当量比为 0.8。

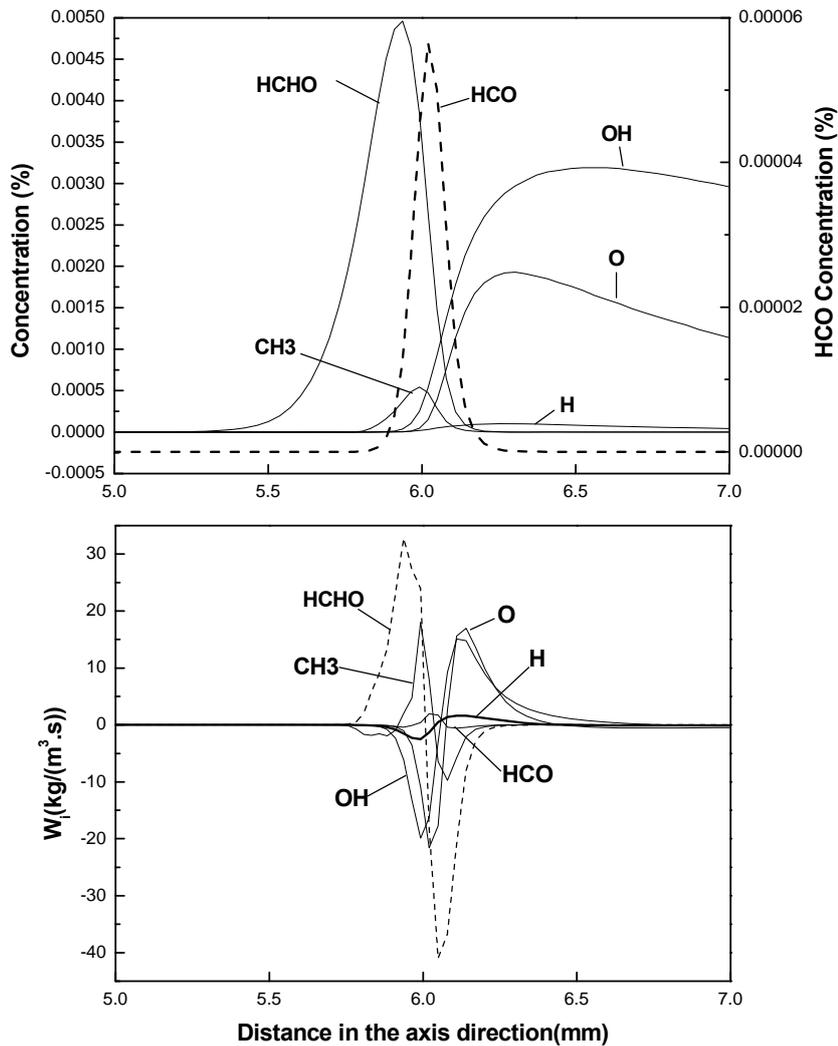


图 3-8. O、OH、CH<sub>3</sub>、H、HCO、HCHO 的浓度分布和质量生成率分布( $\Phi=0.8$ )

Fig3-8. Distributions of species(O、OH、CH<sub>3</sub>、H、HCO、HCHO) concentration and mass production rates.( $\Phi=0.8$ )

从图中可以看出，在甲醛浓度最大时，也即甲醛质量生成率开始下降时，也是 O、OH、H 基消耗率最大的时候，此时 CH<sub>3</sub> 基质量生成率也开始下降，其消耗反应速率增加，这些基团的共同作用使得甲醛被快速消耗，很快甲醛的质量生成率到达一个负的峰值，也即消耗速率最大的位置；二甲醚消耗反应速率最大的位置，是 HCO 基团质量生成率处于正峰值的位置，即 HCHO 被氧化为 HCO 基。这从火焰中甲醛和 HCO 基的浓度分布也可以看出来，HCO 基团浓度最大的位置，恰好是甲醛消耗反应最快，也即甲醛浓度下降斜率最陡峭的位置。

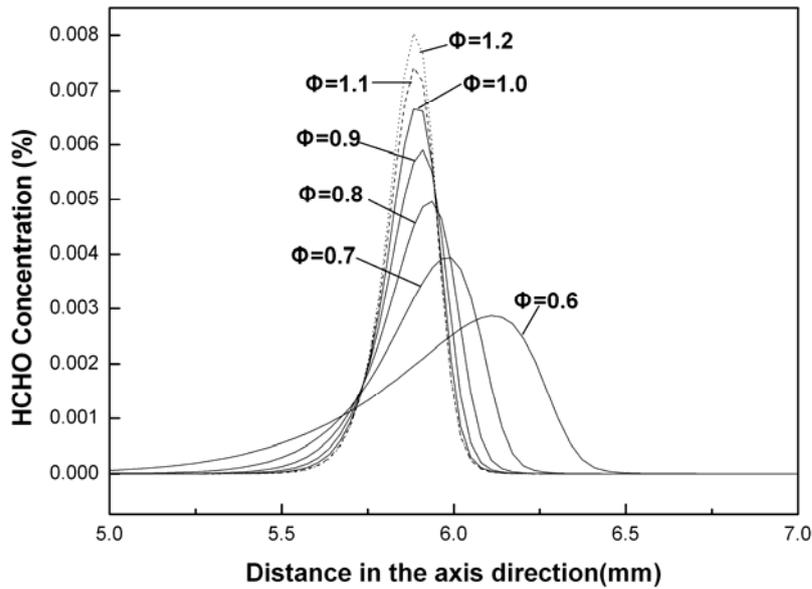


图 3-9. 不同当量比下 HCHO 的浓度分布

Fig3-9. Distributions of HCHO concentration in the flame

图 3-9 示出了不同当量比下甲醛在燃烧场中的浓度分布，从图中可以看出，甲醛在预热段逐渐产生，并且随着温度的上升到达浓度峰值，之后快速下降而被消耗；随着当量比的增加，甲醛浓度的峰值也不断增加，而且甲醛浓度峰值点的位置逐渐向二甲醚预混气来流速度方向靠近，也即向燃料喷口方向移动，这和火焰锋面的移动方向一致。

火焰中甲醛浓度的峰值随着当量比的增加而增加，主要原因是当量比增加，导致二甲醚在预混气中的浓度增加，燃烧场内相同体积二甲醚的增多使其生成的甲醛也相应增多，从而导致了大当量比下甲醛浓度峰值也越高；同时相同体积内燃料浓度的增加使得燃料的发热量增加，因此火焰温度上升的更快，从而使二甲醚氧化反应强度增强，甲醛的生成反应也更为迅速，也即表现在图中为甲醛浓度峰值点的位置随着当量比的增加逐渐移向燃料预混气的进口方向。计算结果中甲醛随当量比的变化和第二章二甲醚预混平面火焰中实验结果完全一致，在实验结果中，甲醛浓度也是随着当量比的增加而增加，而且甲醛生成浓度峰值点的位置随当量比的增加逐渐向燃烧器喷口方向移动。

### 3.5 二甲醚燃烧中甲醛排放抑制方法分析

从以上分析可知，甲醛是二甲醚燃烧中重要的中间氧化产物，当燃烧区间足够长时，燃烧中产生的甲醛可以被完全消耗；但是当二甲醚存在不完全氧化和不完全燃烧的情况时，在其燃烧尾气中就会有甲醛排出。由于甲醛是二甲醚氧化过程中不可缺少的必然生成物，所以在二甲醚的燃烧过程中控制甲醛的生成将是非常困难的；因此控制二甲醚燃烧尾气中甲醛排放的关键在于燃烧中甲醛的消耗阶段，采取有效的技术措施使得甲醛在燃烧中被完全消耗，可以实现二甲醚燃烧中甲醛的零排放。

从二甲醚燃烧中甲醛的消耗特性来看，主要是 O、OH、H、CH<sub>3</sub> 基在起主导作用，在燃烧温度增加时，这些基团质量生成率也增加，这就加快了甲醛的消耗速度；因此在二甲醚燃烧中，要优化燃烧室内的结构，提高燃烧最高温度，促使二甲醚及其中间产物被完全燃烧和氧化。同时从第二章的实验结果来看，在二甲醚流量一定时，O<sub>2</sub> 的增加有助于 O 和 OH 基的生成，促进了甲醛的消耗速度，使得火焰中的甲醛平衡浓度很小。因此综合来看，二甲醚燃烧场内的高温和充足的氧气供应等促进甲醛消耗反应的技术是减少其尾气中甲醛排放的有效措施，在实际应用中可以优先考虑；另外也可以根据实际情况采用其他加快甲醛被完全氧化的措施，如加装催化剂促进甲醛的氧化，以及吸附剂+反应剂等方式来消除尾气中的甲醛，实现二甲醚的完全清洁燃烧。

### 3.6 小结

本章根据 Curran 等人提出的 DME-2000 详细化学反应动力学机理分析了二甲醚氧化反应路径和其中间产物甲醛的生成与消耗路径，并通过数值计算考察了不同当量比下二甲醚预混层流火焰的燃烧特性，详细分析了其中甲醛的生成与消耗特性，以及当量比对甲醛生成与消耗的影响，在此基础上分析了二甲醚燃烧中甲醛的抑制方法：

- 1、二甲醚的氧化反应途径主要是通过脱氢生成 CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> 和在高温下的直接裂解反应而进行，其中脱氢反应是低温下二甲醚消耗的主要途径，而在高温反应阶段

( $T > 1000 \text{ K}$ ), DME 的直接裂解和燃料的脱氢反应共同起主导作用。

2、甲醛通过 DME 脱氢产物  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  的裂解和外部氧化而生成, 在高温时通过 DME 直接裂解后被氧化产生; 甲醛的消耗反应则是通过与  $\text{H}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  和  $\text{CH}_3$  基的氧化反应而完成, 其中与  $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  基的反应在燃烧中起主要作用。

3、在当量比 0.6~1.2 范围内, 火焰燃烧速度随着当量比的增加而增加, 在当量比为 1.2 时, 火焰燃烧速度达到了  $48.5 \text{ cm/s}$ , 其后燃烧速度的开始变缓并下降; 火焰厚度和燃烧速度变化趋势相反, 在当量比增加时, 厚度变薄, 主要原因是燃料的热释放率随当量比而增加, 使得燃料由预热到着火的距离缩短, 火焰最高温度上升, 燃烧反应更加距离, 因此火焰厚度减小。

4、二甲醚燃烧中产生的甲醛随着当量比的增加其产生的浓度峰值也升高, 而且甲醛浓度峰值点的位置逐渐向二甲醚预混气来流速度方向靠近, 也即向燃料喷口方向移动, 这与实验结果一致。

5、二甲醚燃烧中甲醛的抑制关键在燃烧中甲醛的消耗阶段, 采取有效的技术措施, 如优化燃烧器结构提高二甲醚燃烧室内的高温、在燃烧区保证充足的氧气供应等措施, 加快甲醛的消耗速度以促进其被完全氧化, 可以实现二甲醚燃烧中甲醛的零排放。

#### 参考文献:

- [1] Fischer S.L, Dryer F.L and Curran H.J, The reaction kinetics of dimethyl ether.I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors, International Journal of Chemical Kinetics , 32(10),2000,714-740.
- [2] Curran H.J, Fischer S.L and Dryer F.L, The reaction kinetics of dimethyl ether.II: Low-temperature oxidation in flow reactors, International Journal of Chemical Kinetics, 32(10), 2000, 741-759.
- [3] 傅维镡, 张永廉, 王清安. 燃烧学[M].上海:高等教育出版社, 1989.
- [4] 万俊华, 郜冶, 夏允庆. 燃烧理论基础[M]. 哈尔滨工程大学出版社, 2007.

- [5] CATHERINE A. DALY, JOHN M. SIMMIE, and JUDITH WURMEL, et al.. Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air[J]. *Combustion and Flame* 125:1329–1340 (2001).
- [6] Xiao Qin and Yiguang Ju. Measurements of Burning Velocities of Dimethyl Ether and Air Premixed Flames at Elevated Pressures[J]. *Proc. Combustion Institute*, Vol.30, 2004.
- [7] Z.Zhao, A.Kazakov, F.L.Dryer. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry[J]. *Combustion and Flame* 139 (2004) 52–60

## 第四章 二甲醚低温氧化特性及甲醛生成特性研究

在二甲醚的预混燃烧反应中,燃料在经过很短的预热区后就进入燃烧主反应区,此时燃烧场中的温度大于 800K,前文在对二甲醚预混燃烧特性和甲醛的生成和消耗特性进行研究时发现,由于有回热作用的影响,在多孔板燃烧器喷口处就有甲醛生成,也即二甲醚在多孔板内就开始发生氧化反应。为了更清楚地了解二甲醚预混燃烧中多孔板内的氧化特性,有必要对二甲醚预混气低温(<800K)氧化特性做详细研究。

本章在常压下条件下研究了二甲醚预混气在 88~685℃范围内的氧化反应特性,对甲醛的生成特性和影响因素进行了详细的实验研究,并对甲醛低温环境下的生成来源和途径进行了详细的探讨。由于二甲醚的不完全氧化反应会有微量的中间氧化产物甲醛(HCHO)、乙醛(CH<sub>3</sub>CHO)、甲酸甲酯(HCOOCH<sub>3</sub>)等产生和排放<sup>[1][2][3]</sup>,对二甲醚的低温氧化特性的研究可以更好地理解这些微量中间产物产生和排放的机理,对相关污染物的抑制措施的研究具有重要的意义,并可为一些可能造成二甲醚低温氧化的场合,如柴油发动机尾气管道中未燃二甲醚随尾气排放时(排放温度一般在 200~600℃),提供低温下的氧化反应和甲醛等的生成特性参数,为甲醛等污染物的控制提供参考。

### 4.1. 二甲醚低温氧化实验装置及工况

#### 4.1.1 实验装置

图 4-1 是 DME 低温氧化反应实验装置示意图。DME 减压阀后由流量计控制,和空气压缩机提供的空气在管路中充分混合,随后进入一个可控温的管式加热炉反应器,为保证二甲醚预混气在炉内被充分加热到设定温度,加热段采用了四段碳化硅加热管相连接组成反应管路,其中碳化硅管具有优良的导热性能,且高温时能抗氧化,具有很好的化学惰性,不会与二甲醚及其氧化产物发生反应。实验中所用碳化硅管内径为 13mm,加热管总长度为 1.6m。预混气在经过加热反应管路后进入排

气管路，在反应管尾部设有取样点，可取样分析气体成分和检测甲醛浓度。其中甲醛是一种极易溶于水的化合物，采用第二章建立的测量方法测量，即经水吸收后根据朗伯一比耳定律采用改进的国标乙酰丙酮分光光度法测量甲醛浓度。取样时大气采样仪采样流量为  $0.5\text{ l/min}$ ，取样管为内径  $4\text{ mm}$  的不锈钢管，吸收瓶内装有  $30\text{ ml}$  去离子水，每次取样时间为  $5\text{ min}$ 。预混气中其他组分的测量由大气采样仪采样到烟气采样袋中，用岛津气相色谱仪（型号 GC-20B-1）进行分析得到，色谱仪以燃烧炉内放出气体为分析对象，可测定气体中的  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等 8 种组分含量，一次样气分析时间为  $20\text{ min}$ 。

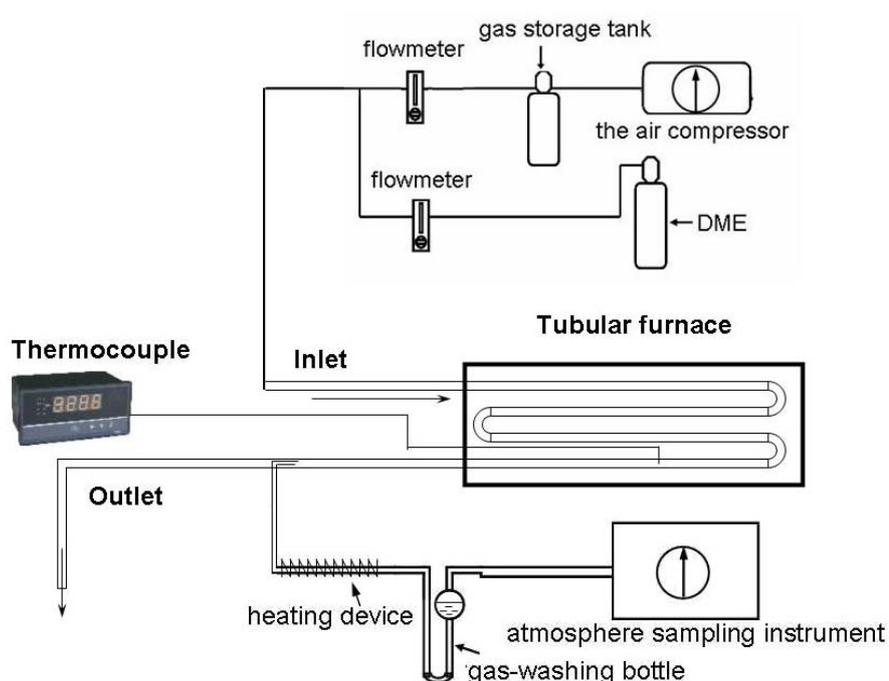


图 4-1 二甲醚低温氧化实验装置示意图

Fig4-1 Schematic of the experimental setup

#### 4.1.2 实验工况

实验在常压室温环境中进行，分别改变二甲醚预混气流速和燃料当量比，具体实验工况如表 4-1 所示，其中预混气流速为已换算的碳化硅管内流速。

表 4-1 二甲醚低温氧化实验工况

Table. 4-1. Experimental conditions

工况	当量比	DME流量 (ml/min)	空气流量 (L/min)	加热管内 预混气流 速(m/s)	管内预混 气雷诺数 Re	混合气中 DME浓度 ( $\times 10^3$ ppm)
1	1	22	0.256	0.034331	26.69633	64.375
2	1	28	0.325	0.043694	33.97715	64.375
3	1	34	0.395	0.053057	41.25796	64.375
4	1	40	0.465	0.06242	48.53878	64.375
5	1.1	34	0.359	0.048544	37.35038	70.36
6	0.9	34	0.439	0.058573	46.04446	58.313
7	0.8	34	0.494	0.065467	52.0401	51.745
8	0.7	34	0.564	0.074332	59.76386	45.95

表中预混气雷诺数  $Re$  是以碳化硅反应管内径  $De$  为特征长度时的雷诺数, 从表中数据可以看出, 所有工况均为低雷诺数下的层流流动。预混气进气温度为常温  $25^\circ\text{C}$ , DME 浓度为  $25^\circ\text{C}$  下的 ppm 浓度, 经计算可知 DME 预混气在加热管内驻留时间为 21-47s。实验中对各工况的二甲醚预混气在不同温度  $88^\circ\text{C}$ 、 $134^\circ\text{C}$ 、 $178^\circ\text{C}$ 、 $230^\circ\text{C}$ 、 $309^\circ\text{C}$ 、 $379^\circ\text{C}$ 、 $485^\circ\text{C}$  条件下进行氧化反应特性实验, 测量了甲醛浓度、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等的生成特性, 并对工况 1 进行了温度在  $585^\circ\text{C}$ 、 $685^\circ\text{C}$  和  $745^\circ\text{C}$  时的甲醛以及其他氧化气氛分析。

## 4.2. 二甲醚低温氧化及其影响因素

### 4.2.1 二甲醚预混气在低温下的氧化反应特性

为了得出二甲醚预混气在  $88^\circ\text{C} \sim 745^\circ\text{C}$  范围内的氧化特性, 实验首先选取二甲醚流量  $22\text{ml/min}$ 、当量比为 1 的工况 1 为参数, 详细研究了其各温度下的特性参数, 图 4-2 为各温度下的二甲醚氧化组分浓度分布图, 图 4-3 为二甲醚低温氧化产物甲醛在各温度条件下的生成特性。

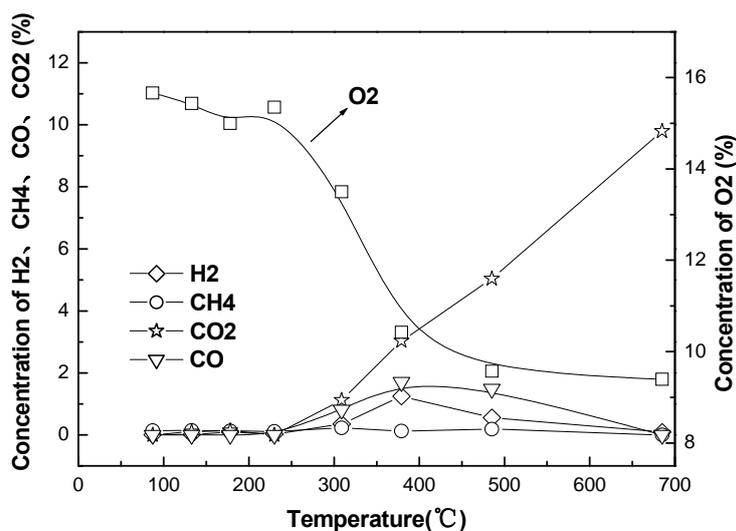


图 4-2 二甲醚在 88~675°C 下氧化组分浓度分布

Fig4-2 Major products of DME oxidation within the temperature 88~675°C

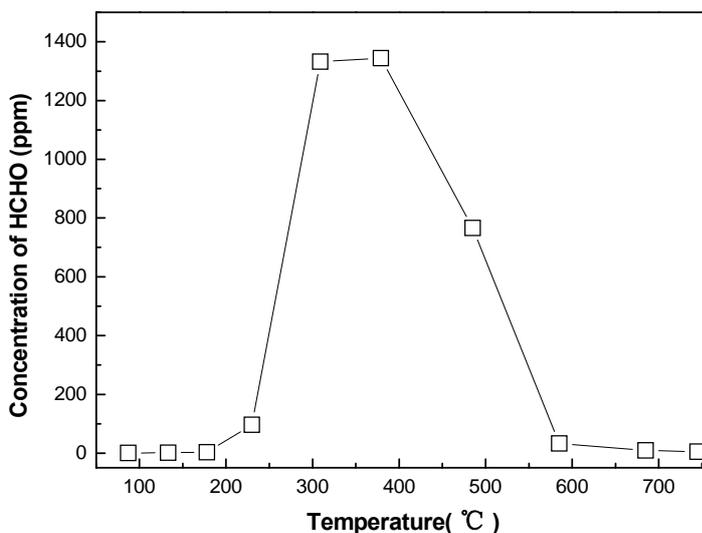


图 4-3 二甲醚在 88~745 温度下甲醛浓度分布

Fig4-3 Formaldehyde concentration within the temperature 88~745°C

从图 4-2 和图 4-3 中可以看出,当二甲醚预混气浓度固定为 64375ppm 和当量比为 1 时,随着加热温度的不断提高,二甲醚在 200°C 左右就开始发生氧化反应,产物中逐渐有甲醛开始生成。温度继续增加,当温度处于 250~379°C,是二甲醚低温

氧化的剧烈反应区，在此范围内混合气中的  $O_2$  浓度迅速下降，即氧气被大量消耗，中间产物中的  $H_2$ 、 $CO$ 、 $HCHO$  等此时也逐渐上升，并在  $379^\circ C$  时达到一个峰值，说明二甲醚被剧烈的氧化反应快速消耗，并生成重要的中间产物甲醛。

随后，随着温度的继续上升，二甲醚的氧化反应在  $400\sim 585^\circ C$  的温度范围内由于 DME 的消耗完而开始逐渐变弱，这段温度范围内  $O_2$  继续下降，是因为一部分二甲醚中间氧化产物开始被完全氧化为  $CO_2$ ；此温度范围内  $H_2$ 、 $CO$  浓度开始下降， $O_2$  浓度下降趋势也开始变缓， $CO_2$  浓度则继续上升，甲醛的浓度则从峰值点迅速下降，即中间产物在此温度条件下开始被自由基  $H$ 、 $O$  以及  $CO$ 、 $O_2$  完全氧化为  $CO_2$ ，因此氧化气氛中的  $H_2$ 、 $CO$  浓度逐渐减少并。

在温度继续升高到  $745^\circ C$  时，氧化产物中的  $H_2$ 、 $CO$  浓度下降为最小，表示其最终被消耗完，同时  $O_2$  浓度也基本不再变化，中间产物甲醛也几乎被消耗完，此时的  $CO_2$  浓度上升的斜率也最大，即说明此时二甲醚完成了氧化过程，被完全氧化为  $CO_2$  和水。

文献<sup>[4]</sup>中在  $DME+10\%O_2$  常压环境下的实验表明二甲醚在  $300^\circ C$  时被快速消耗，其浓度近乎直线地下降，此时形成了  $HCOOH$ 、 $HCHO$ 、以及  $CO$  的浓度峰值，这与本文中二甲醚的低温氧化实验结果趋势吻合的很好，本实验二甲醚浓度大于文献中的值，故生成的甲醛浓度也非常大。

#### 4.2.2 二甲醚低温氧化反应机理分析

根据 Irene Liu<sup>[4]</sup>、Curran<sup>[5]</sup>、Claudette<sup>[6]</sup>等人的研究，在二甲醚不同反应压力下，二甲醚在低温( $<800K$ )时随着温度的上升，首先发生脱氢反应，生成  $CH_3OCH_2$  基，这与二甲醚在燃烧反应时的起始反应路径一致，随后  $CH_3OCH_2$  基在低温下开始了如下的反应。

$CH_3OCH_2$  基先与分子氧  $O_2$  发生加成反应生成  $CH_3OCH_2O_2$ (第一次加氧反应)，且  $CH_3OCH_2$  与  $O_2$  之间的加成反应不需要克服任何的活化能，反应方程式如下：



反应生成的自由基  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  主要发生两种反应, 反应 4-1 的逆分解反应和异构化反应, 异构化反应是自由基  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  通过内部氢原子转移生成  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  自由基实现的, 是自由基  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$  最重要的反应:



自由基  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  的反应途径有 3 个, ①、反应 4-2 的反向异构化反应; ②、 $\beta$  裂解反应, 生成 2 个甲醛分子和 1 个 OH 自由基; ③与分子氧  $\text{O}_2$  发生加成反应生成  $\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  (第二次加氧反应)。  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  裂解和加氧反应方程如下:



反应 4-4 产生  $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$  分子发生分解反应生成 2 个自由基 --OH 和  $\text{OCH}_2\text{OCHO}$ , 并导致链式反应的发生:



$\text{O}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$  自由基的生成速度与其异构化反应产生  $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$  分子的速度几乎相等, 而  $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$  的生成反应又与其分解反应速度几乎相等, 这表明系统向发生链分支反应的方向进行。组分  $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$  分解生成的  $\text{OCH}_2\text{OCHO}$  自由基可能存在 2 种反应途径: ①、分解反应生成甲醛和  $\text{HCO}_2$  自由基(4-7); ②、分子内氢原子发生异构引起的异构化反应  $\text{HOCH}_2\text{OCHO}$  自由基异构化反应(4-8), 异构化产物  $\text{HOCH}_2\text{OCO}$  自由基的后续反应是甲酸的生成途径。两种反应途径的方程为



$\text{OCH}_2\text{OCHO}$  自由基的异构化产物  $\text{HOCH}_2\text{OCO}$  自由基通过 2 种反应途径进行分解:



HOCH<sub>2</sub>OCO自由基的分解产物之一HOCH<sub>2</sub>O自由基进一步发生分解反应得到甲酸和H自由基，其反应如下：



在经过一系列中间氧化反应后，二甲醚生成重要的中间产物甲醛(HCHO)和甲酸(HOCHO)。随后，随着反应温度的继续提高，后续反应主要以HCHO、HOCHO等被完全氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O为主。其中甲醛(HCHO)的消耗反应和第三章中的结果一致，都是首先被氧化为CHO，再被氧化为H<sub>2</sub>O和CO、CO<sub>2</sub>，这里不再重复；甲酸(HOCHO)则被自由基OH、H、O和CH<sub>3</sub>等氧化为H<sub>2</sub>O和CO、CO<sub>2</sub>，所经过的反应路径如下：



经过上述反应后，二甲醚低温氧化反应过程完全结束，反应产物为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

### 4.2.3 预混气流速对二甲醚低温氧化特性影响

实验通过改变二甲醚预混气流速，考察了预混气流速对二甲醚低温氧化特性的影响特性。实验工况固定燃空当量比为1，二甲醚预混气管内流速为0.034331m/s、

0.043694 m/s、0.053057 m/s 和 0.06242 m/s, 实验结果如图 4-4~4-7 所示, 其中图 4-4 为各流速下低温氧化气氛中的  $O_2$  浓度分布, 图 4-5 为  $H_2$  浓度分布, 图 4-6 为 CO 浓度分布, 图 4-7 为  $CO_2$  浓度分布。

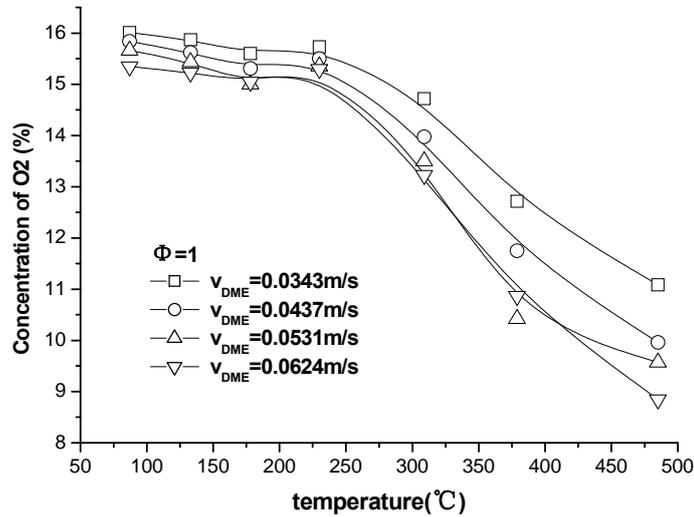


图 4-4 不同流速下二甲醚低温氧化气氛中  $O_2$  浓度分布

Fig 4-4 Concentration of  $O_2$  (%) at different flow velocity of the mixed gas

从图 4-4 可以看出, 随着温度的升高, 各流量下的氧气浓度都是下降的, 其下降斜率相差不大; 在同一温度下, 流速大的消耗的氧气量更多, 即预混气流速最小时, 二甲醚的氧化反应强度最弱。

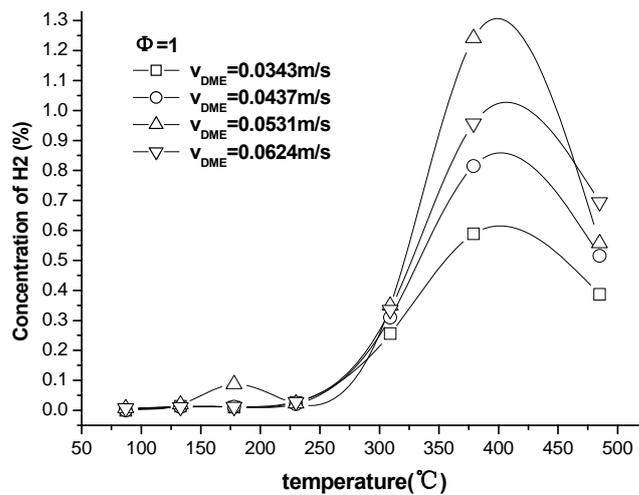


图 4-5 不同流速下二甲醚低温氧化气氛中  $H_2$  浓度分布

Fig 4-5 Concentration of  $H_2$  (%) at different flow velocity of the mixed gas

由图 4-5 中的数据可以看出，随着温度的上升，二甲醚预混气氧化反应生成的氢气浓度值先上升，然后下降；而且在反应器内预混气流速最大为 0.0624m/s 时，氧化气氛中生成的氢气峰值浓度在四个流速中是最高的，这与氧气浓度中表现出的流速越大，氧气消耗越多的趋势一致，都说明当量比一定时，层流状态下，流速愈大，二甲醚预混气的氧化反应强度越大。

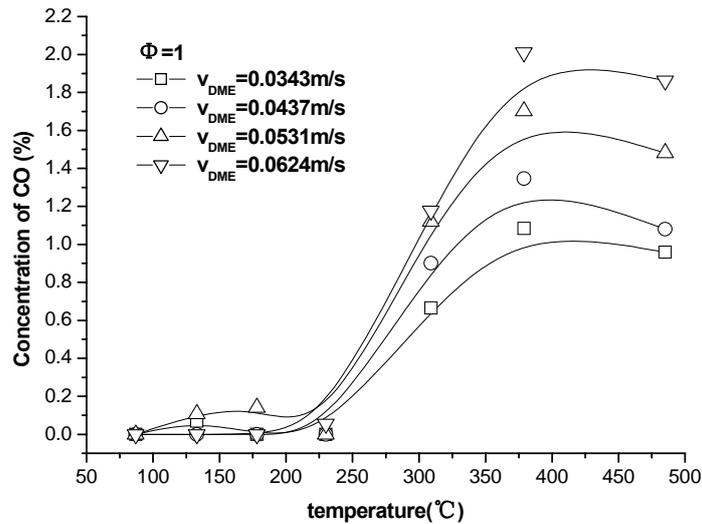


图 4-6 不同流速下二甲醚低温氧化气氛中 CO 浓度分布

Fig 4-6 Concentration of CO (%) at different flow velocity of the mixed gas

图 4-6 中 CO 的浓度分布和图 4-5 中 H<sub>2</sub> 浓度分布的趋势一致，这是因为两者都是二甲醚氧化的中间产物，在温度为 88°C~400°C 内，随着温度的上升，浓度先逐渐增加，温度大于 400°C 时 CO 浓度开始下降。在二甲醚预混气流速最大时生成的 CO 峰值浓度值是四个工况下最高的。

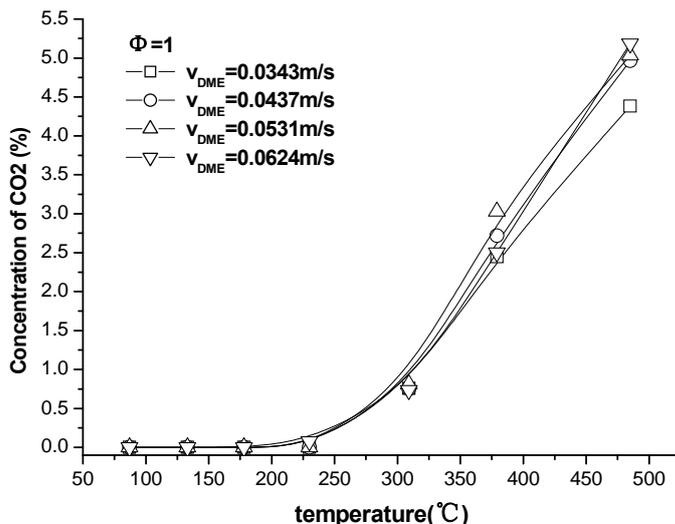
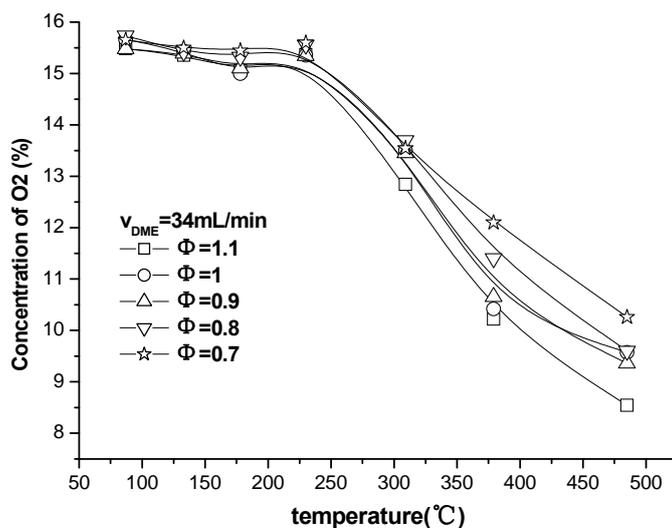
图 4-7 不同流速下二甲醚低温氧化气氛中  $\text{CO}_2$  浓度分布Fig 4-7 Concentration of  $\text{CO}_2$  (%) at different flow velocity of the mixed gas

图 4-7 为二甲醚低温氧化最终产物  $\text{CO}_2$  在各温度下的浓度分布, 从图中可以看出, 在初始氧化温度  $88^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  范围内, 二甲醚的低温氧化反应主要生成甲醛等中间产物,  $\text{CO}_2$  生成量非常少, 图中数据显示, 几个流速下  $\text{CO}_2$  浓度分布差异不大; 随着温度的升高, 二甲醚中间氧化产物开始被完全氧化为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  浓度也逐渐上升。而且流速越大, 生成的  $\text{CO}_2$  也越多, 温度越高, 流速的影响也越明显。

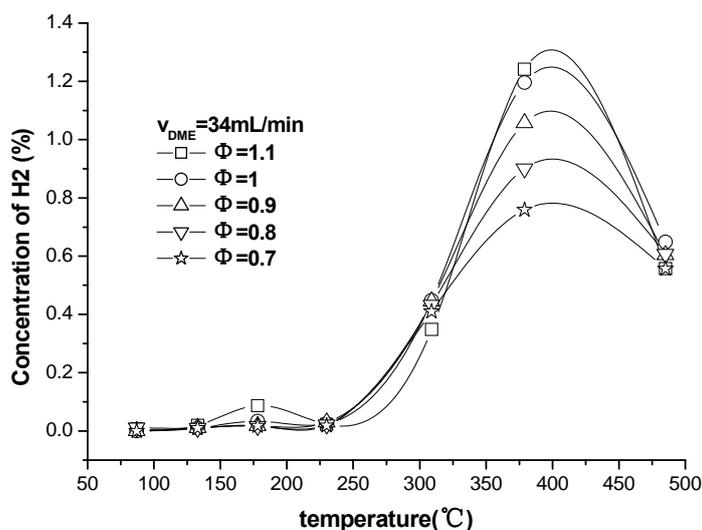
从图 4-4~4-7 的数据可以得到, 在同一当量比下, 低雷诺数层流工况下, 流速越大, 二甲醚预混气的低温氧化程度越大, 即流动状态对二甲醚低温氧化程度具有一定影响。

#### 4.2.4 当量比对二甲醚低温氧化特性影响

实验通过改变二甲醚预混气当量比, 考察了当量比对二甲醚低温氧化特性的影响特性。实验工况固定二甲醚流量为  $34 \text{ ml/min}$ , 二甲醚预混气当量比由 0.7 增大到 1.1, 实验结果如图 4-8~4-11 所示, 其中图 4-8 为各当量比下低温氧化气氛中的  $\text{O}_2$  浓度分布, 图 4-9 为  $\text{H}_2$  浓度分布, 图 4-10 为  $\text{CO}$  浓度分布, 图 4-11 为  $\text{CO}_2$  浓度分布。

图 4-8 不同当量比下二甲醚低温氧化气氛中  $O_2$  浓度分布Fig 4-8 Concentration of  $O_2$  (%) at different fuel-air equivalence

从图 4-8 可以看出, 随着温度的升高, 同一二甲醚流量下, 各当量比下的氧气浓度都是下降的, 而且当量比越大, 氧气浓度下降的斜率也越大; 在起始温度  $88^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$  范围内, 氧气浓度下降很少, 几乎平行于温度轴, 即此时二甲醚几乎没有发生氧化反应。在同一温度下, 随着当量比的增加, 氧气的消耗量也增加, 因此氧气浓度下降, 也即当量比越大, 由于二甲醚浓度的增加, 氧气消耗量也增加, 而且温度越高, 当量比对二甲醚的氧化程度影响也越大。

图 4-9 不同当量比下二甲醚低温氧化气氛中  $H_2$  浓度分布Fig 4-9 Concentration of  $H_2$  (%) at different fuel-air equivalence

由图 4-9 中的数据可以看出, 在温度为  $88^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$  内, 随着温度的上升,  $\text{H}_2$  浓度逐渐增加, 当温度大于  $400^{\circ}\text{C}$  时  $\text{H}_2$  浓度逐渐下降。在二甲醚初始反应温度区间  $88^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$  内, 各当量比下生成的氢气浓度相差不大, 但是在温度  $300^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$  范围内,  $\text{H}_2$  形成浓度峰值时, 最高的当量比生成了最大氢气峰值浓度, 即当量比越大, 在二甲醚低温氧化最强烈时, 预混气的反应强度也越大。

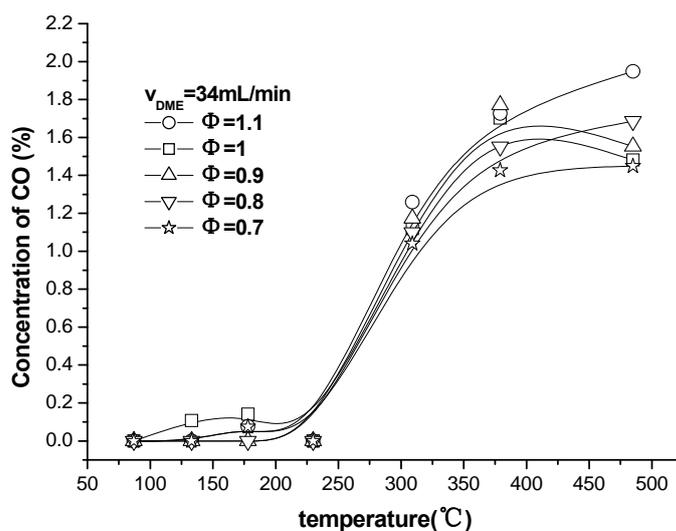


图 4-10 不同当量比下二甲醚低温氧化气氛中 CO 浓度分布

Fig 4-10 Concentration of CO (%) at different fuel-air equivalence

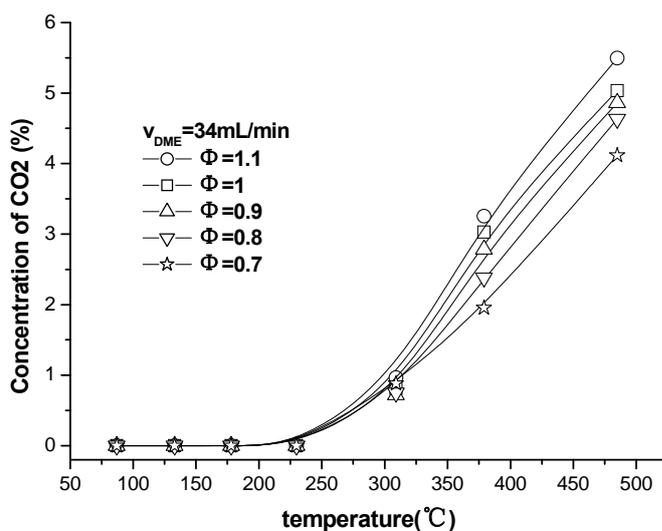


图 4-11 不同当量比下二甲醚低温氧化气氛中  $\text{CO}_2$  浓度分布

Fig 4-11 Concentration of  $\text{CO}_2$  (%) at different fuel-air equivalence

图 4-10 显示 CO 的浓度分布,从图中可以看出,随着温度的升高,其生成趋势与 H<sub>2</sub> 浓度表现出相同的趋势,即当量比增大,相应的二甲醚氧化量增大,生成了更多的 CO 等中间产物;随着温度的上升,更多的二甲醚氧化中间产物被继续氧化为 CO,因此 CO 浓度继续增大,由其大当量比下表现更为明显,图中可以看出,当量比大于 1 时,CO 浓度继续上升,但是上升斜率变小,而其他小当量比则表现出减小的趋势。

图 4-11 为不同当量比下,二甲醚低温氧化最终产物 CO<sub>2</sub> 在各温度下的浓度分布,从图中可以看出,在初始氧化温度 88℃~300℃ 范围内,几个当量比下的 CO<sub>2</sub> 浓度相差不大;随着温度继续升高,更多的 CO<sub>2</sub> 生成,其浓度也逐渐升高。在同一温度下,随着当量比的增加,CO<sub>2</sub> 浓度也随之增加,温度越高,这种趋势也越明显。

从图 4-8~4-11 的数据可以得到,在相同二甲醚流量下,随着当量比的增加,二甲醚低温氧化的程度随之增加,反应生成的 CO<sub>2</sub> 浓度,以及 H<sub>2</sub> 和 CO 峰值浓度也最大,二甲醚的氧化反应强度也越强。

### 4.3 二甲醚低温氧化时甲醛生成特性的影响因素

#### 4.3.1 预混气流速对甲醛生成特性的影响

由前面的数据可知,二甲醚在 200℃ 左右就开始发生氧化反应,产物中逐渐有甲醛开始生成,为了更进一步地考察不同预混气流速对甲醛生成特性的影响,实验固定燃空当量比为 1,研究了二甲醚预混气管内流速为 0.034331m/s、0.043694 m/s、0.053057 m/s 和 0.06242 m/s 时的甲醛生成特性,实验结果如图 4-12 所示。

图 4-12 中可以看出,随着反应器内预混气流速由 0.0343m/s 增加到 0.0531m/s 时,当温度为 309℃、379℃ 时,甲醛浓度随之增加;在流速最大到 0.06242 m/s 时,甲醛浓度稍微有点下降,但是变化幅度较小,即二甲醚在此温度内的甲醛生成特性与预混气流速密切相关,当量比一定时,低雷诺数层流工况时,二甲醚低温氧化中存在一个形成甲醛峰值浓度的流速值,小于此流速值,甲醛生成随流速的增加而增加,当大于此流速值时,二甲醚氧化强度得到加强,部分甲醛开始被氧化,因此甲

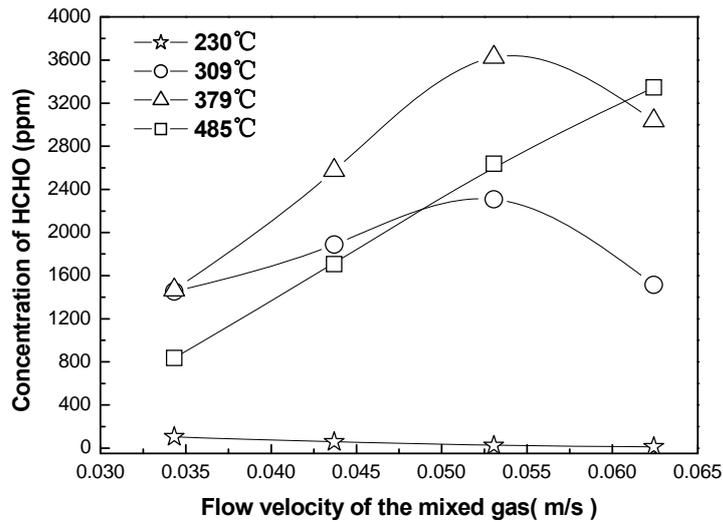


图 4-12 不同流速下二甲醚低温氧化甲醛浓度分布

Fig 4-12 Formaldehyde concentration at different flow velocity of the mixed gas

醛浓度缓慢下降。在 485℃时，甲醛浓度随着流速的增加单边上扬，说明形成甲醛峰值浓度的流速值增大，即最大甲醛生成量的流速值随温度的增加而上升；而在温度为 230℃时，随着流速的增加，甲醛浓度反而有点下降，也即低温下形成甲醛峰值浓度的流速值较小，实验中所取流速值都大于此流速值，因此甲醛浓度随预混气流速的增加而减小。

#### 4.3.2 当量比对甲醛生成特性的影响

在考察不同当量比对二甲醚低温氧化时甲醛生成特性的影响时，实验中固定二甲醚流量为 34ml/min，燃料的当量比分别取为 0.7、0.8、0.9、1 和 1.1，也即表 1 中的工况 3、5、6、7、8；温度范围则取为二甲醚开始氧化反应时的 230℃，以及后续的反应区温度 309℃、379℃和 485℃。图 4-13 为不同当量比下的甲醛浓度分布。

图 4-13 中可以看出，当预混气处于起始反应温度 230℃时，各当量下生成的甲醛浓度较少，其变化很小；随着温度的增加，二甲醚低温氧化反应开始剧烈进行，甲醛大量生成。在 309℃时甲醛生成随着当量比的增加而减小，此温度下的甲醛处于生成阶段，当量比的增加使预混气流速减小，管壁与预混气换热强度降低，因此甲醛的生成出现微降的趋势；在预混气温度为 379℃时，二甲醚的低温氧化反应强

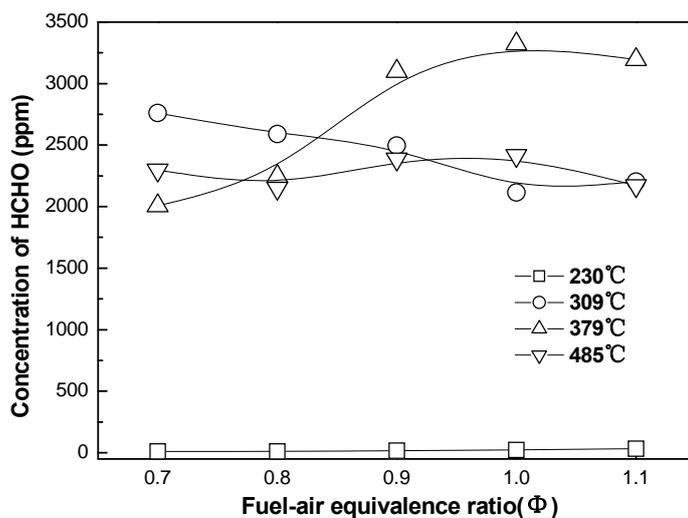


图 4-13 不同当量比下二甲醚低温氧化甲醛浓度分布

Fig 4-13 Formaldehyde concentration at different fuel-air equivalence

度最大，甲醛浓度此时随当量比的增加而增加，这是由于当量比的增加使二甲醚预混气驻留时间增加，使得更多的二甲醚燃料被完全氧化为低温中间产物甲醛，而此温度下甲醛的消耗反应速度随当量比的增加变化不大，因此表现为甲醛浓度随当量比的增加而增加。在温度继续上升到 485℃时，二甲醚燃料已经完全被氧化为中间产物，此时甲醛的生成总量也已经不变，但其浓度比 379℃时峰值浓度要低，原因主要是在 485℃时甲醛已经出现了消耗反应，但是消耗反应速度在各当量比下相差不大，使得甲醛的消耗量也变化不大，因此在图 4-13 中看到甲醛浓度在 485℃时不同当量比下变化不大。

当量比对二甲醚低温氧化反应特性的影响在不同温度下表现差异很大，在二甲醚低温氧化反应最剧烈时，也即温度 379℃时，其反应强度随着当量比的增加而增加，甲醛浓度也随之增加；在温度小于 379℃时，不同当量比下造成的换热强度变化是影响二甲醚低温氧化强度的主要因素；在温度大于 379℃时，由于二甲醚已经被完全氧化，此时其中间产物的消耗反应速度很小，因此当量比对中间产物的氧化程度影响变化不大。

## 4.4 结论

本章对二甲醚低温氧化特性进行了详细的研究,并对低温氧化时甲醛的生成特性进行了讨论,分析了预混气流速和燃料当量比对二甲醚低温氧化特性和甲醛生成特性的影响,得到以下结论:

(1) 二甲醚低温氧化反应从 200℃左右就开始进行,随着温度的上升,其氧化反应强度不断增强,在温度到达 750℃时被完全氧化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

(2) 在同一当量比下,二甲醚低温氧化反应强度随着预混气流速的增加而增强;同一二甲醚流量下,当量比在二甲醚低温氧化反应最剧烈时影响最大,随着当量比的增加,二甲醚低温氧化强度也增加,但是当量比对二甲醚的起始反应温度基本没有影响。

(3) 在二甲醚低温氧化中,甲醛是其重要的中间产物,在温度 230~600℃范围内甲醛都有浓度分布,在 250~400℃范围内大量生成且很难被消耗;温度大于 400℃后才被逐渐氧化。因此在实际应用二甲醚燃料时,当有未燃二甲醚排出时,应使排放尾气中的未燃二甲醚避过甲醛产生较大的温度区间,也即避过 250~500℃温度区间排出,否则二甲醚将会氧化为甲醛而大量排出。

## 参考文献

- [1] Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* 156 (2006) 497-511.
- [2] 郎静,张煜盛.论 DME 燃烧与微量污染物生成机理研究[J].*内燃机工程*,2005.26(6):31-34
- [3] 蒋利桥,赵黛青,何立波. 含氧替代燃料燃烧污染物排放特点浅析[J].*江苏环境科技*,2006,19(3)
- [4] Irene Liu, Noel W. Cant, John H. Bromly, Fred J. Barnes, et al. Formate species in the low-temperature oxidation of dimethyl ether[J]. *Chemosphere* 42 (2001) 583-589
- [6] Curran H.J, Fischer S.L and Dryer F.L, The reaction kinetics of dimethyl ether. II:

Low-temperature oxidation in flow reactors, *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(10), 2000, 741-759.

[7] Claudette M. Rosado-Reyes, Joseph S. Francisco, Joseph J. Szente, M. Matti Maricq, and Lars Frsig stergaard. Dimethyl Ether Oxidation at Elevated Temperatures (295–600 K)[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109 (48):10940-10953

[8] 曾 涛, 汪小憨, 蒋利桥等. 二甲醚燃烧中甲醛生成的分光光度法测量[J]. *可再生能源*, 2007(6):34-36

[9] GB/T 15516—1995 空气质量甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法.



## 第五章 二甲醚与LPG掺混燃烧特性及其污染物生成与消耗

本章在固定燃料质量流量、当量比条件下，以 DME 和 LPG 掺混燃料平面预混火焰为研究对象，首先对二甲醚和 LPG 掺混燃料的燃烧特性进行了研究，在不同掺混比例下对甲醛、CO、NO<sub>x</sub> 等污染物的产生特性进行了详细的讨论，并对混合燃料预混火焰中甲醛等污染物的消耗途径进行了分析。

### 5.1.二甲醚与LPG混合燃烧研究现状

二甲醚(DME)作为一种非常有发展前景的含氧替代燃料，其十六烷值高，不含 C-C 键，纯烧、与其他燃料掺混燃烧已经在发动机领域被广泛研究。研究表明 DME 与 LPG 物性相近如表所示，在 DME 中掺入 LPG 可提高混合燃料的热值，表 5-1 为二甲醚和液化石油气相关物性参数比较。

表 5-1 DME 与 LPG 化学和物理性质

Table. 5-1. The physical and chemical properties of DME and LPG

物性参数	二甲醚(DME)	液化石油气(LPG)
分子式	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 、C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
沸点(°C)	-24.9	-42.1
化学当量比(kg 空气 /kg 燃料)	9.0	15.58
十六烷值	55~60	<3
汽化潜热(kJ/kg)	460(-20°C)	
低位发热量(MJ/kg)	27.6	45.3
着火点(°C)	235	470
含氧率(%)	34.8	0

国内上海交通大学、天津大学和西安交通大学研究人员对 DME 和 LPG 混合燃料特性进行了大量的研究,罗马吉<sup>[1]</sup>、黄震等<sup>[2]</sup>对 DME 和 LPG 混合燃料进行了 HCCI 模拟和计算,构建了混合燃料的详细化学反应机理;王恒<sup>[4]</sup>等对 DME 和 LPG 混合燃料在 HCCI 发动机上进行了性能试验,实验结果表明混合燃料抗爆性能好,燃料的 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 排放均低于汽油,基本达到了燃用汽油的水平;李德钢<sup>[3]</sup>等的研究表明,在 DME 的 HCCI 燃烧中添加 LPG 燃料可以有效改进和控制 HCCI 燃烧,拓宽 HCCI 发动机运转范围。这些研究都很好地揭示了 DME 与 LPG 混合燃料在发动机上的燃烧特性,对 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 等常规污染物的排放也有了较为清晰的认识,为以后混合燃料在发动机上的应用打下了良好的基础。

目前的研究多侧重于混合燃料在 HCCI 发动机上的燃烧特性,对混合燃料预混燃烧特性和其中醛类等非常规污染物的形成与排放机理研究则较少涉及。当 DME 及其混合燃料作为一种规模化应用的替代燃料时,燃烧中产生的微量非常规污染物甲醛(HCHO)、乙醛(CH<sub>3</sub>CHO)、甲酸甲酯(HCOOCH<sub>3</sub>)等将会逐渐累积,并对人类和大气产生危害,因此在 DME 与 LPG 混合燃料应用于民用和发动机领域时,有必要对混合燃料燃烧中醛类污染物的产生和排放特性进行深入的研究。

## 5.2. 实验条件及方法

### 5.2.1 实验装置

图 5-1 是平面火焰燃烧实验装置示意图。DME 和 LPG 经过减压阀后由 LZB 型玻璃转子流量计控制,和空气压缩机提供的空气在管路中充分混合,之后进入燃烧室,为保证燃料入口温度恒定和保护燃烧器本体,燃烧室腔体隔层通入冷却水;混合燃料经过预混室后由一块直径 20mm、孔隙率为 34.7%的多孔铜板喷出,调节 DME 和 LPG 燃料流量,可得到平稳的预混平面火焰。火焰中的烟气由大气采样仪抽取,样气首先经过一段包裹有电加热装置的取样管,然后通过一个装有 30ml 蒸馏水的洗气瓶后排出。甲醛由第二章建立的改进型国标乙酰丙酮分光光度法测量浓度。为了避免取样管中水蒸汽凝结后吸收甲醛而影响最终测量结果,在取样管外加装电加

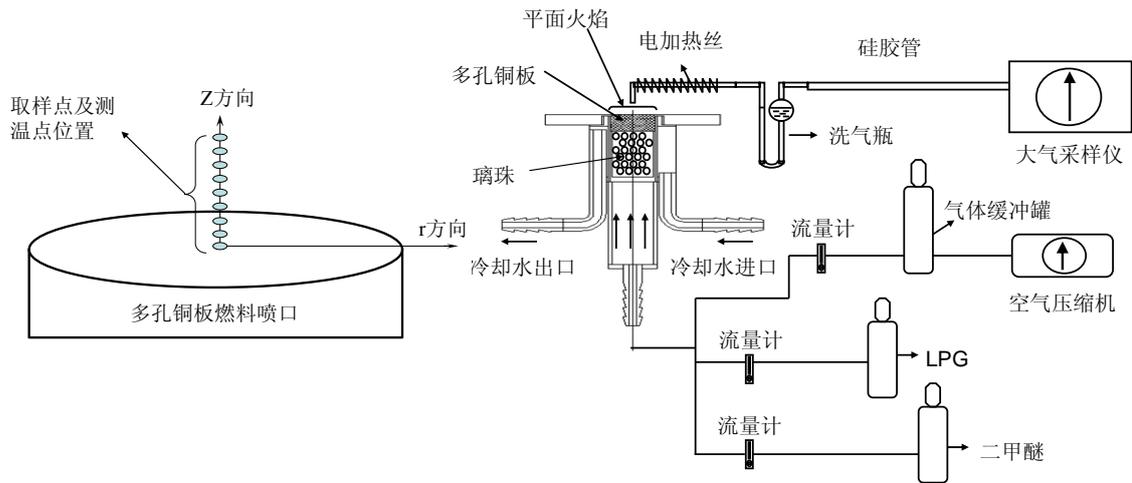


图 5-1 燃烧实验装置和取样点示意图

Fig5-1 Schematic of the experimental setup and sampling point

热装置，控制温度在  $105^{\circ}\text{C}$ ，保持烟气成分均为气态。大气采样仪采样流量为  $0.5\text{L}/\text{min}$ ，取样管为内径  $4\text{mm}$  的不锈钢管，每次取样时间为  $5\text{min}$ 。烟气中的  $\text{NO}_x$  采用 HORIBA-PG250 烟气分析仪进行测量；火焰中的其他气体成分由大气采样仪取样到烟气分析袋中，用 GC-20B-1 气相色谱仪进行分析得到。平面火焰的温度分布采用 B 型热电偶进行测量，火焰形态采用 Nikon D80 相机进行拍摄。

一般在实验中甲醛的测量方法有气相色谱法、液相色谱法<sup>[5,6]</sup>等，从第二章的分光光度法和气液色谱法测量结果的比较可知，改进的分光光度法测量火焰中的甲醛浓度，可以保证测量结果的准确性和可重复性，相对于色谱法，改进的分光光度法测量更加方便，而且价格低廉，由于具有这些优点，因此混合燃烧实验中采用改进的分光光度法测量甲醛浓度。

### 5.2.2 实验工况

实验在常压室温环境中进行，当量比  $\Phi$  固定为  $0.5$ ，混合燃料总质量流量固定为  $0.098\text{g}/\text{min}$ ，改变 DME 和 LPG 的质量掺混比例，在形成的预混平面火焰上，进行了混合燃料燃烧、甲醛及其他污染物生成及消耗特性的研究。实验所用二甲醚热值为  $27.6\text{MJ}/\text{Kg}$ ，LPG 热值为  $45.3\text{MJ}/\text{kg}$ ，具体实验工况如表 5-2 所示，其中混合

气流速已换算为标准状态下流速。

表 5-2 DME 与 LPG 掺混燃烧实验工况(室温,常压,当量比  $\Phi=0.5$ )

Table. 5-2. Experimental conditions (room temperature,  $\Phi=0.5$ )

工况	DME流量 (g/min)	LPG流量 (g/min)	掺混质量比例 ( $Q_{DME}:Q_{LPG}$ )	空气流量 (L/min)	混合气流速 (m/s)	混合气单位 时间输入热 量(KJ/min)
1	0	0.098	100%LPG	3.0674	0.445	4.4394
2	0.0294	0.0686	30%:70%	2.681	0.391	3.9190
3	0.0392	0.0588	40%:60%	2.552	0.372	3.7456
4	0.049	0.049	50%:50%	2.423	0.354	3.5721
5	0.0686	0.0294	70%:30%	2.165	0.317	3.2252
6	0.098	0	100%DME	1.7785	0.263	2.7048

### 5.3. DME与LPG掺混预混燃烧实验结果分析

#### 5.3.1 掺混燃烧火焰形态与温度分布

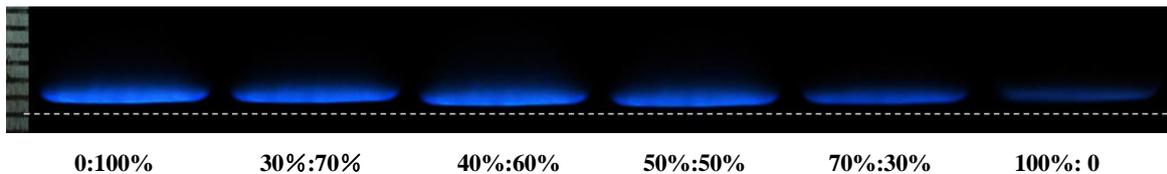


图 5-2 .DME 与 LPG 不同质量掺混比例时的火焰形态(DME:LPG)

Fig. 5-2. Flame shape at different DME mass proportion

图 5-2 为 DME 与 LPG 不同质量掺混比例时的火焰形态, 照片拍摄时固定光圈为  $f/3.3$ , 曝光时间  $1/60s$ , 图中虚线位置为燃烧器喷口所在位置。从图中可以看出, 在燃料质量固定的情况下, 在纯烧 LPG 时, 火焰最为明亮; 随着 DME 掺混比例的增加, 火焰逐渐变暗, 在纯烧 DME 的情况下火焰最暗。另外, 随着 DME 掺混比例从 0 增加到 50%, 火焰逐渐靠近喷口, 其中火焰锋面离燃烧器喷口最近的距离为

0.43mm; 当 DME 比例继续增加到 100%时, 火焰又逐渐远离喷口。

混合燃料中 DME 比例逐渐增加时火焰变暗, 其主要原因是在混合燃料质量固定时, DME 的掺入使单位时间内燃料的输入热负荷降低, 导致单位体积内燃料的发热量减小, 因此火焰会逐渐变暗, 在纯烧 LPG 时, 输入热负荷最大, 因此火焰也最为明亮, 而纯烧 DME 时输入热负荷最小, 火焰也最暗。根据燃烧理论, 火焰峰面的移动方向代表着燃烧速度的增减趋势, 当火焰锋面逐渐靠近燃料喷口时, 表明燃料的燃烧速度增加幅度大于燃料流速增加的幅度, 火焰面沿着与燃料流动方向相反的方向移动, 同时燃料着火也提前, 在本实验中表现为火焰面逐渐靠近多孔壁面喷口。因此在掺混燃料中 DME 比例从 0 增加到 50%时, 从图 5-2 可以看出, 火焰面逐渐靠近燃料喷口, 即混合燃料平面火焰的燃烧速度增加, 燃烧性能得到改善。在 DME 比例为 40%和 50%时, 火焰锋面离燃料喷口最近为 0.45mm 左右, 此时混合燃料的燃烧速度也最大, 混合燃料的燃烧性能也最好。主要原因是 DME 的十六烷值为 55~60 左右, 而 LPG 十六烷值小于 3; DME 着火点为 235℃, LPG 着火点为 470℃<sup>[2]</sup>, 即 DME 的着火性能优于 LPG, 在 DME 和 LPG 混合后, 燃料的着火性能被改变, 当在 LPG 中添加合适比例的 DME 后, 混合燃料的着火性能将优于单一的 LPG 燃料, 燃料着火点也较单一的 LPG 燃料有所降低, 因此有助于燃料在燃烧初始阶段提前着火, 而且燃烧迅速, 提高混合燃料的燃烧速度, 改善其燃烧特性, 因此实验中随着 DME 比例从 0 增加到 50%时, 火焰面逐渐靠近燃料喷口, 混合燃料燃烧速度增大。当 DME 比例继续增加到 100%时, 火焰又开始远离燃料喷口, 主要原因是 DME 比例过大, 导致混合燃料输入热负荷的减少, 使得燃料燃烧速度和燃烧强度降低, 也即导致燃料的燃烧性能开始降低。这一点从火焰中温度的分布反映的也比较清楚。

图 5-3 为 DME 掺混比例分别为 0、40%、50%、70%和 100%时掺混火焰中的温度分布。从图中可以看出, 当纯烧 LPG 时, 燃料起始着火阶段温度上升较掺混 DME 燃料缓慢, 而火焰最高温度要比掺混燃料高; 纯烧 DME 时火焰中的峰值温度最低。当 LPG 燃料中掺混 DME 燃料后, 混合燃料的燃烧性能开始改变, 混合燃料中 DME 比例为 40%和 50%时, 火焰最高温度值是四个掺混 DME 燃料比例中最高的; 当 DME

掺混比例 70%时，火焰中的最高温度值是仅次于纯烧 DME 时的温度峰值；在

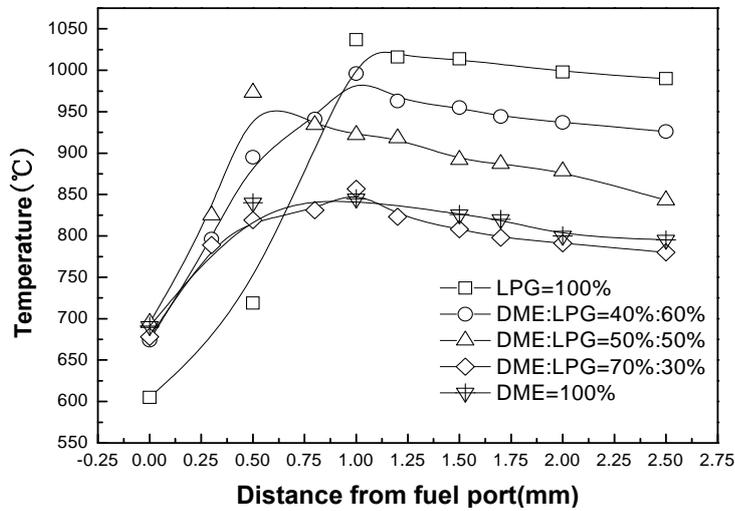


图 5-3 DME 与 LPG 掺混火焰温度分布

Fig. 5-3. Distributions of temperature in the flame

0~0.5mm 的初始预热和着火阶段，图中纯烧 LPG 的情况下，温度上升最慢，DME 比例为 40%和 50%时火焰温度上升最快，并且着火也最早；DME 比例为 40%时，燃烧完成后的温度分布最高，DME 比例为 70%时温度分布最低。而在纯烧 LPG 燃料时，其中着火比混合燃料缓慢，温度上升也滞后，因此在 LPG 中掺入 DME 后，燃料着火性能和燃烧性能明显优于纯 LPG 燃料，这与火焰照片中观察到的现象完全吻合。

在混合燃料的初始燃烧阶段，火焰温度的上升都比纯 LPG 燃烧温度上升要提前，这是因为混合燃料中加入 DME 时，DME 优良的着火和燃烧特性使混合燃料燃烧性能改善，着火提前，燃烧速度增大，因此 DME 掺混比例为 40%~50%左右时初始阶段温度最高。在混合燃料中 DME 比例为 70%时，燃烧后温度最低，主要是因为 DME 的热值低于 LPG 热值，在混合燃料中 DME 比例过大，导致了火焰整体温度的下降。

因此，在 LPG 燃料中掺混 DME 燃料，当 DME 燃料比例小于 50%时，可以明显改善混合燃料的着火和燃烧特性，且在 DME 比例为 40%左右时，混合燃料的燃烧性能最佳。当继续增加 DME 比例时，掺混燃料的燃烧性能由于混合燃料输入热

负荷的降低而开始逐渐下降，也即 DME 掺混比例过多，将导致混合燃料的燃烧性能下降。

### 5.3.2 掺混火焰中甲醛生成特性

#### 5.3.2.1 掺混火焰中甲醛浓度分布

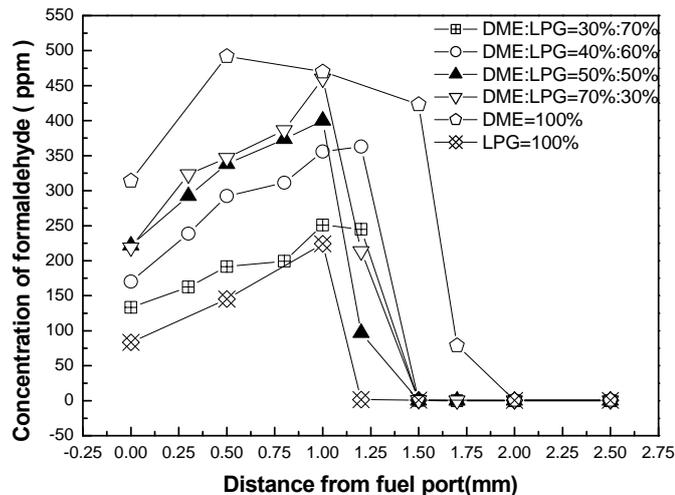


图 5-4 DME 与 LPG 掺混火焰中的甲醛分布

Fig. 5-4. Distributions of formaldehyde in the mixed flame

图 5-4 显示了不同 DME 掺混比例时火焰中甲醛生成特性与分布。从图中可以看出，在不同掺混比时，甲醛都在燃烧器喷口就已经产生，并开始逐渐上升，在到达一个峰值点后其浓度迅速下降；纯烧 DME 时，火焰中产生的甲醛浓度范围明显宽于其他比例下，在 0~2mm 范围内都有甲醛分布，而且甲醛生成的浓度峰值点也最高，随着 DME 掺混比例的降低，火焰中甲醛浓度的分布变窄，最高峰值浓度值逐渐下降；在纯烧 LPG 时，火焰中也检测到了甲醛的生成，但是其生成范围很窄，只在 0~1.2mm 范围内有分布，同时其甲醛浓度峰值也最低，只有 224ppm，在燃料进口，其甲醛浓度也只有 88ppm，两者是相同质量 DME 燃烧时同位置甲醛浓度的四分之一左右。因此，从实验结果可以得出，在 LPG 燃料中加入 DME，使得混合燃料燃烧时火焰中生成的甲醛浓度增加，而且随着 DME 比例的增加，火焰中相同位置产生的甲醛浓度值也增加，这说明在 DME 与 LPG 掺混燃烧中，DME 燃料是

火焰中甲醛大量产生的主要原因，也即 DME 的氧化反应是混合燃料燃烧中甲醛生成的主要来源。

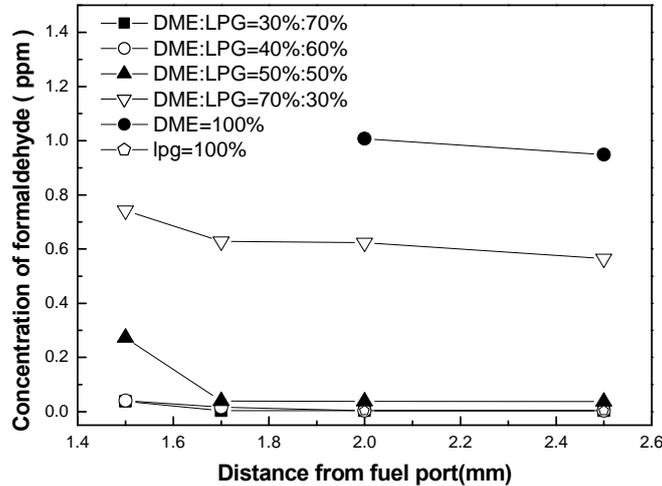


图 5-5 掺混火焰尾部甲醛生成与消耗

Fig. 5-5. Distributions of formaldehyde in the end of mixed flame

图 5-5 为尾部 1.5mm~2.5mm 烟气中甲醛生成放大图，图中可以看出在 DME 质量比例为 100% 时，其尾部烟气在 2mm 处还有微量的甲醛存在，而其他比例情况下，烟气中甲醛从 1.5mm 处就已经快消耗完了，在纯烧 LPG 燃料时，甲醛在 1.2mm 处就被完全氧化。图 5-5 中的结果表明，在 DME 和 LPG 混合燃料燃烧完全时，在火焰尾部的甲醛基本被消耗完全，在实际中产生的甲醛排放，如应用 DME 和 LPG 混合燃料的汽车发动机排放尾气中的甲醛可能是由未反应的 DME 在尾气的温度环境下被氧化而产生。在纯烧 DME 时，尾部 2~2.5mm 内微量的甲醛高于其他比例下的浓度值，DME 比例为 70% 时，烟气中的微量甲醛浓度是第二高的，故 DME 与 LPG 掺混燃烧的实验结果表明，在混合燃料中二甲醚的比例决定了火焰和烟气中甲醛的产生和排放浓度，即混合燃料燃烧时尾气中甲醛排放浓度的高低是由处 DME 的掺混比例所决定。

### 5.3.2.1 掺混火焰中甲醛生成消耗机理

根据第三章 DME 燃烧中甲醛生成与消耗动力学机理研究的分析结果，在二甲

醚氧化反应中，主要由二甲醚脱氢产物  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  的  $\beta$  裂解反应产生  $\text{CH}_2\text{O}$ ，还有一部分则是在高温下通过  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  直接裂解生成  $\text{CH}_3\text{O}$  和  $\text{CH}_3$ ，由  $\text{CH}_3\text{O}$  的进一步反应得到  $\text{CH}_2\text{O}$ ，生成的甲基  $\text{CH}_3$  则被氧气氧化为甲醛，这部分所占比例较少，可见在 DME 氧化反应中甲醛产生的途径较多，而且大部分甲醛不需要外部氧气参与而通过二甲醚自身的脱氢裂解即可产生，这是二甲醚不同于其他不含氧烷烃类燃料的主要区别。

而 LPG 燃料由不含氧的丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、正丁烷 ( $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ) 和异丁烷 ( $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ ) 组成，Dagaut<sup>[7]</sup>等人对由不同比例丙烷和丁烷组成的 LPG 燃料进行了详细的化学动力学反应机理研究，提出了 LPG 燃料涉及 112 种物质、827 个基元反应的详细化学反应动力学机理。根据这个机理，在 LPG 燃烧中，甲醛产生的主要氧化路径如下：

首先是 LPG 中的  $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  和  $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$  被氧化生成  $\text{CH}_3$  基， $\text{CH}_3$  基的主要生成除被外部氧气氧化外，还包括  $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ 、 $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  步以及氧化中间产物  $\text{n-C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{i-C}_4\text{H}_9$ 、 $2\text{-C}_4\text{H}_9$  的裂解反应，其详细的基元反应如下：



在  $\text{CH}_3$  基大量生成后，接着被氧气氧化而产生甲醛：



由此可以分析得出，在 LPG 燃料中，甲醛的主要来源是  $\text{CH}_3$  基的氧化产生，其产生来源单一，而且需要外部氧气参与反应；二甲醚作为一种含氧燃料，在其氧

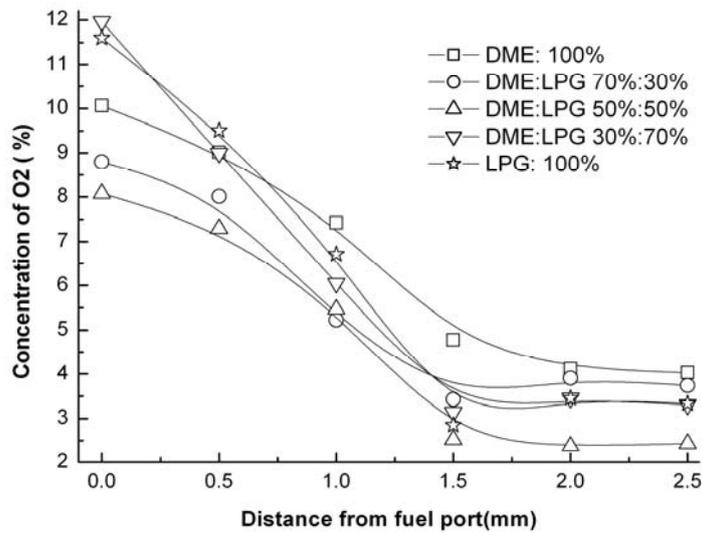
化反应中甲醛产生的途径较多，而且大部分甲醛不需要外部氧气参与而通过二甲醚自身的脱氢裂解即可产生。因此，在两种燃料混合后，混合燃料燃烧中产生的甲醛主要是通过二甲醚的氧化反应产生，也即从化学反应动力学机理角度分析，相同燃烧条件时二甲醚较 LPG 更容易产生甲醛，在 DME 与 LPG 混合燃料中，DME 的比例越大，混合燃料燃烧中甲醛产生也越多，这与实验结果相一致。

对于甲醛的消耗反应，在 DME 与 LPG 燃料中都类似，都是通过与 H、O、OH 和 CH<sub>3</sub> 基的氧化反应完成，因此混合燃料中甲醛的消耗反应与 DME 燃烧中甲醛的消耗反应一样，即随着火焰温度上升到高温反应区 (high temperature reaction, HTR, >800K) 时开始消耗<sup>[8][9]</sup>，当甲醛的消耗速度大于其产生速度时，火焰中甲醛浓度将开始迅速下降，且火焰温度越高，甲醛消耗的也越完全，因此燃烧过程中甲醛在火焰的上方也即高温区被近乎直线地消耗，这从实验结果可以得到验证。

在混合燃料燃烧时甲醛生成与消耗的机理中还需要讨论一点，即 LPG 燃烧中甲醛的产生主要通过 CH<sub>3</sub> 基被外部氧气氧化而产生，而 CH<sub>3</sub> 基在甲醛的消耗反应中也起着一定的作用，这就造成了燃烧中甲醛生成与消耗的竞争反应，这也决定了在 LPG 燃烧过程中甲醛不会大量产生，而且明显小于含氧燃料燃烧时产生的甲醛量，这也是不含氧燃料燃烧时很少生成甲醛的主要原因。

### 5.3.3 O<sub>2</sub> 浓度分布

图 5-6 为 DME 掺混比例分别为 0、30%、50%、70%、100% 时掺混火焰中的 O<sub>2</sub> 浓度分布图。图中可以看出，在燃烧器进口处，氧气已经被消耗，随着燃烧的进行，在距离喷口 0~1.5mm 内，氧气浓度开始下降并被快速消耗，在距离喷口 2.0mm 处氧气浓度不再变化，此时燃料被完全燃烧。

图 5-6 DME 与 LPG 掺混火焰中的  $O_2$  浓度(%)分布Fig. 5-6. Distributions of  $O_2$  (%) in the end of mixed flame

从图中还可以看出,在纯烧 LPG 和 DME 比例为 30% 时氧气浓度下降斜率最大;而纯烧 DME 时氧气浓度下降斜率最小,也即氧气消耗速度小,这说明混合燃料中随着 DME 比例的增加,混合燃料燃烧过程中氧气的消耗速度逐渐变小,这反应了含氧燃料燃烧的一个特点,也即燃料内部氧的存在使得外部氧气的消耗速度变缓。

### 5.3.4 CO 浓度分布

图 5-7 为 DME 掺混比例分别为 0、30%、50%、70%、100% 时掺混火焰中的 CO 浓度分布图。从图中可以看出,相对于其他比例情况,在 DME 比例为 100% 时火焰中产生的 CO 浓度峰值明显变小,而 CO 浓度分布范围变宽。即随着不含氧的 LPG 燃料的加入,外部氧气的参与变得活跃,混合燃料中的 CO 大量生成,随后又被外部氧气迅速氧化为  $CO_2$ ;而在纯烧 DME 时,由于燃料自身含氧,燃料中间氧化过程中外部氧气的参与程度较少,二甲醚自身裂解反应中单独生成 CO 的量也较少,这两方面的原因使得纯烧 DME 时的 CO 浓度峰值较其他比例小。同时纯烧二甲醚时 CO 的消耗也因为燃料内部氧的存在而变缓,在火焰上方,大量含氧中间产物被氧化生成 CO,使得火焰中的 CO 消耗距离变长,即纯烧二甲醚时 CO 浓度分布

范围变宽。

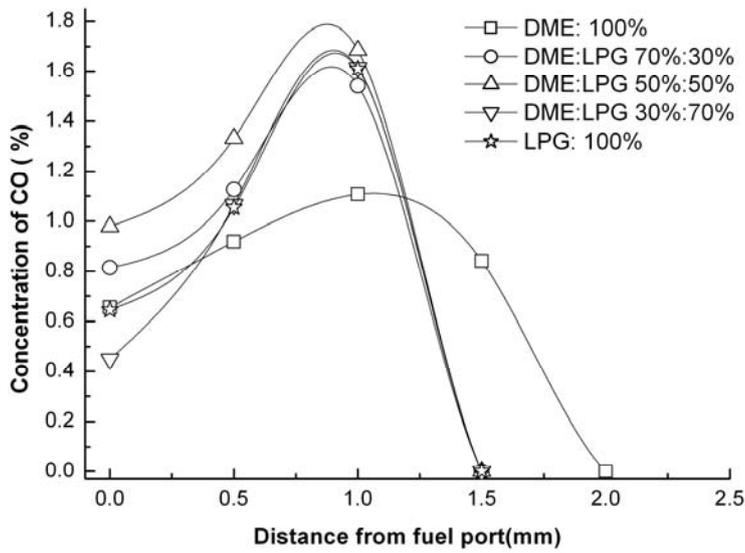


图 5-7 DME 与 LPG 掺混火焰中的 CO 浓度(%)分布

Fig. 5-7.Distributions of CO (%) in the end of mixed flame

### 5.3.5 H<sub>2</sub> 浓度分布

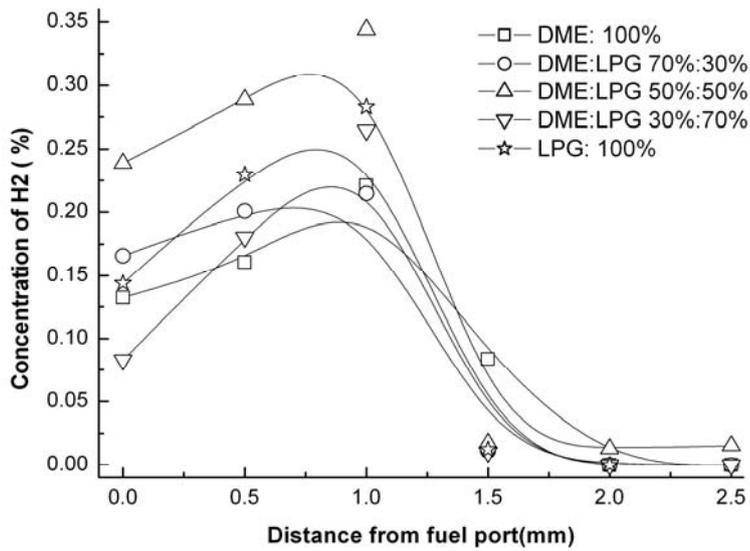


图 5-8 DME 与 LPG 掺混火焰中的 H<sub>2</sub> 浓度(%)分布

Fig. 5-8.Distributions of H<sub>2</sub> (%) in the end of mixed flame

图 5-8 为 DME 掺混比例分别为 0、30%、50%、70%、100%时掺混火焰中的  $H_2$  浓度分布图。燃烧过程中的  $H_2$  是燃料的中间裂解产物，从图中可以看出，混合燃料中 DME 比例为 50%时，在燃烧器入口位置、燃料预热和燃烧阶段产生的  $H_2$  是几个比例中最高的，此时燃料的燃烧强度最强，图 5-2 火焰形态中火焰最为明亮、火焰面离喷口距离也最短，即此时燃料的燃烧性能较好，因此燃料也裂解出了更多的  $H_2$ ；在纯烧 DME 时，在燃料预热阶段产生的  $H_2$  是最少的，而且  $H_2$  的分布范围也稍宽，这表现出与燃烧过程中的 CO 类似分布规律。纯烧 LPG 时，在燃料入口产生的  $H_2$  较少，但是随后燃料裂解出了更多的  $H_2$ ，其浓度小于 DME 比例为 50% 的混合燃料，但是大于其他比例的情况。

因此，在混合燃料中，当 DME 比例为 50%左右时是一个较佳的掺混比例，此时燃料燃烧性能和着火性能较好，而 DME 比例过大时混合燃料燃烧性能下降；DME 比例过小会使混合燃料的着火特性降低。

### 5.3.6 $CO_2$ 浓度分布

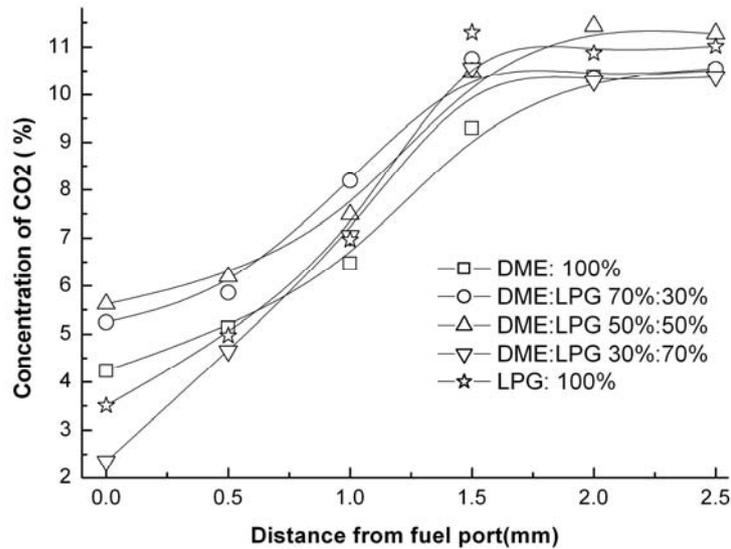


图 5-9 DME 与 LPG 掺混火焰中的  $CO_2$  浓度(%)分布

Fig. 5-9. Distributions of  $CO_2$  (%) in the end of mixed flame

图 5-9 为 DME 掺混比例分别为 0、30%、50%、70%、100%时掺混火焰中的

CO<sub>2</sub> 浓度分布图。CO<sub>2</sub> 是燃烧最终产物，从图中可以看出，在燃烧器喷口处，DME 比例为 50% 时混合燃料部分完全氧化生成的 CO<sub>2</sub> 最多；几种不同 DME 比例工况下 CO<sub>2</sub> 的生成和在火焰中的分布规律类似，都是在燃烧器喷口处产生，在随后的 0~1.5mm 范围内逐渐生成，在燃料消耗完时 CO<sub>2</sub> 浓度趋于平衡，在 2.0mm 以后不再变化。在纯烧 DME 时，火焰中产生的 CO<sub>2</sub> 浓度上升最为缓慢，且其最终生成量也少，这也说明纯烧 DME 时，燃料的燃烧特性较其他几个比例来说是最低的，也即在 DME 中添加 LPG 可以改善燃料的燃烧性能，都比纯烧二甲醚时要好。

### 5.3.7 NO<sub>x</sub> 浓度

实验还分别在距离燃料喷口 15mm、20mm 和 25mm 处测量了不同 DME 比例混合燃料燃烧后烟气中的 NO<sub>x</sub> 含量，实验结果如图 5-10 所示。

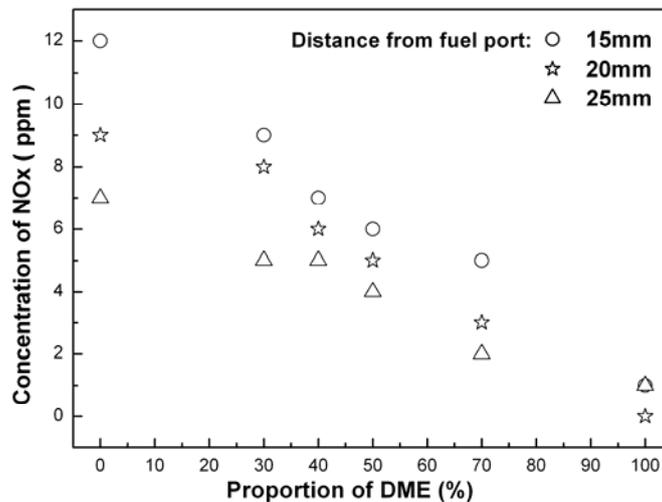


图 5-10 距燃料喷口 15mm、20mm 和 25mm 处的 NO<sub>x</sub> 分布

Fig. 5-10. Distributions of NO<sub>x</sub> in the distance from fuel port (15mm、20mm、25mm)

从图 5-10 可以看出，当混合燃料中 DME 比例为 0 时，即纯烧 LPG 时，距离燃料喷口三个位置处的 NO<sub>x</sub> 都是最高的，随着 DME 在混合燃料中比例的不断增加，三个位置点的 NO<sub>x</sub> 均逐渐下降，在纯 DME 燃烧时，NO<sub>x</sub> 浓度最低。在纯烧 LPG

时，由于燃料的输入热负荷最大，因此其燃烧火焰温度也最高，但其燃烧温度小于 1800K，因此火焰中产生的 NO<sub>x</sub> 为快速型 NO<sub>x</sub>，随着 DME 的加入，燃料输入热负荷逐渐降低，NO<sub>x</sub> 也生成的原来越少。因此，LPG 燃料中掺混 DME 有助于减少混合燃料中的 NO<sub>x</sub> 排放，且 DME 比例越大，混合燃料产生的 NO<sub>x</sub> 也越少，也即 DME 具有良好的 NO<sub>x</sub> 减排特性，这与很多研究者的结果相一致。

#### 5.4. 小结

本章在固定燃料质量流量为 0.098g/min、当量比为 0.6 条件下，对 DME 与 LPG 混合燃料的燃烧特性进行了详细研究，并对混合燃烧平面火焰中污染物的产生与消耗进行了详细的讨论，通过分析二甲醚和 LPG 燃烧时甲醛产生和消耗的机理，详细分析了混合燃料燃烧时火焰中甲醛的产生和消耗机理，得到了以下结论：

(1) DME 的着火性能优于 LPG，适量的添加可以提高 LPG 的燃烧性能，在 DME 掺混比例小于 50% 时，DME 的加入可以改善混合燃料的燃烧性能和着火特性，在掺混比例中 DME 为 40%~50% 左右时，混合燃料的燃烧性能最佳；但是 DME 掺混比例大于 70% 时，混合燃料燃烧性能又有所下降。

(2) 掺混火焰中，由于 DME 燃烧时火焰中产生的甲醛来源广泛，而且大部分甲醛不需要外部氧气参与而通过二甲醚自身的脱氢裂解即可产生；而 LPG 燃烧时甲醛来源单一，通过 CH<sub>3</sub> 基的外部氧化产生，因此混合燃料中甲醛浓度随着 DME 比例的增加而增加，即二甲醚是 DME 和 LPG 掺混燃料燃烧中甲醛的主要来源，在应用混合燃料时，控制 DME 的完全氧化和燃烧是减少混合燃料排放甲醛的关键途径。

(3) 在 LPG 燃料中掺混 DME 有助于减少混合燃料中的 NO<sub>x</sub> 排放，DME 具有良好的 NO<sub>x</sub> 减排特性。混合燃料燃烧产生的 CO 浓度峰值高于纯烧 DME 时的浓度，但是纯烧 DME 时，CO 的分布范围要宽于其他比例，这反应出含氧燃料的特点，即燃料内部氧的存在使得外部氧气的消耗速度变缓。

## 参考文献

- [1] 罗马吉,黄震. DME/LPG混合燃料HCCI燃烧模拟[J]. 工程热物理学报,2006,27(6):1060-1062.
- [2] 黄震,李德钢,乔信起等. DME/LPG燃料比例实时优化的HCCI燃烧控制新方法[J]. 内燃机学报,2006,24(4):289-294.
- [3] 李德钢,黄震. 乔信起等. 压缩比、CO<sub>2</sub>和LPG对二甲醚燃料均质压燃燃烧的影响[J]. 燃烧科学与技术,2005,11(4):345-349.
- [4] 王恒,边耀璋. DME-LPG混合燃料的试验研究[J]. 小型内燃机与摩托车,2005,34(4):29-32
- [5] 刘亚民,罗张怡. 关于室内空气中甲醛浓度的测量[J]. 现代测量与实验室管理.2004, 5:25-29
- [6] L.M.CÁRDENAS, D.J.BRASSINGTON, B.J.ALLAN<sup>1</sup>. Intercomparison of Formaldehyde Measurements in Clean and Polluted Atmospheres[J]. Journal of Atmospheric Chemistry 2000, 37:53-80
- [7] P. Dagaut, K. Hadj Ali, Kinetics of oxidation of a LPG blend mixture in a JSR: experimental and modeling study[J]. Fuel 82 (2003) 475-480.
- [8] Fischer S.L, Dryer F.L and Curran H.J, The reaction kinetics of dimethyl ether.I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors, International Journal of Chemical Kinetics , 32(10),2000,714-740.
- [9] Curran H.J, Fischer S.L and Dryer F.L, The reaction kinetics of dimethyl ether. II : Low-temperature oxidation in flow reactors, International Journal of Chemical Kinetics, 32(10), 2000, 741-759.

## 第六章 替代燃料应用基础研究

本章首先对替代燃料二甲醚的应用领域进行了分析，对含氧替代燃料的应用前景有了进一步的认识，后着重介绍了固体替代燃料石油焦的燃料特性，以及其在玻璃窑炉上的适用性分析。

### 6.1、二甲醚的应用领域分析

二甲醚是一种优质的含氧燃料，它无毒性，大量研究表明二甲醚是一种清洁燃料，可以减少碳烟、NO<sub>x</sub>、温室气体的排放。而且二甲醚具有优良的压燃性，非常适合用作为柴油机的代用燃料，在柴油发动机上的应用已经有了示范项目，在今后的发展中，这将是二甲醚替代燃料应用的主要方向之一；二甲醚除了可以作为车用发动机的替代燃料外，在民用领域也有着重要的发展前景，二甲醚具有与液化石油气相似的物性，可以部分或者全部代替 LPG 燃料燃烧，应用在诸如燃气灶具、多孔板燃气加热器、以及其他燃用 LPG 的场合，对化石燃料的节约有着重要的意义。除在车用和民用领域的应用，二甲醚还发展了一些新的应用领域，如应用在燃气轮机、微透平上用来提供动力或者用来发电，但是二甲醚应用在微通道或者微燃烧器内的燃烧特性和污染物的产生和排放特性还要进一步的研究，总之，二甲醚作为替代燃料的应用前景将是非常广阔的。

### 6.2 石油焦应用基础研究

#### 6.2.1 石油焦特性

石油焦是炼油厂延迟焦化的产物，硫含量小于 2% 的石油焦通常用于生产石墨电极、铝用碳素、碳化物电极；硫含量在 2~5% 之间的石油焦通常被认为视为工业废料，通常作为替代燃料在电站锅炉、燃油加热炉、燃油熔融炉等加热设备上利用，也称为燃料级石油焦。燃料级石油焦具有热值高 (30~35MJ/kg)、水分含量低(小于 3%)、挥发份低等特点，其灰分一般仅为 0.1%~0.3 %，在火焰的清洁度和燃料热值方面能够很好地接近重油燃烧的效果，更为重要的是燃料级石油焦价

格目前仅为重油价格的 1/4~1/3 左右，是一种相对廉价的替油燃料。

近年来国内石油焦产量逐年增长，2002 年全国石油焦总产量 452 万吨<sup>[2]</sup>，到 2005 年全国石油焦总产量达到了 964 万吨<sup>[3]</sup>，平均每年以 20% 的比例增长，其中近 75% 为含硫量较高的燃料级石油焦，随着我国经济的不断增长和对能源需求的增加，以及原油的重质化、劣质化和原油深度加工技术的发展，燃料级石油焦产量增长的情况将进一步持续，这为石油焦应用于玻璃窑炉提供了一种潜在的能源储备。目前高硫石油焦的利用方式主要有与煤混烧<sup>[4,5,8]</sup>，在循环流化床<sup>[5,6]</sup>、小规模立式水泥窑<sup>[7]</sup>中燃烧，或者制成油焦浆或水焦浆<sup>[7,9]</sup>间接燃烧等方式，而对于石油焦粉直接燃烧应用于玻璃窑炉中的利用方式，国内相关的研究报道较少。本章在充分考虑石油焦特性的基础上，提出了玻璃窑炉中采用石油焦粉直接燃烧代替重油燃烧的建议，并对其应用的相关技术难题提供了参考方案，为玻璃行业寻找替油燃料进行了一种积极的探索。

## 6.2.2 玻璃窑炉中石油焦粉直接燃烧的适用性

世界原油价格近年来居高不下，导致许多高耗能燃油企业能源成本不断增加，赢利空间不断受到挤压。我国平板玻璃行业近年来发展较快，燃用重油的蓄热式浮法玻璃窑炉得到了大量的应用，2005 年平板玻璃产量达到 3.87 亿重量箱，已连续 17 年居世界第一，其中浮法玻璃占平板玻璃比例 85%<sup>[1]</sup>，绝大多数以重油为燃料，燃料成本已经占到了其生产成本的 40% 以上，随着国际能源价格的居高不下和我国经济的不断发展，燃料成本过大已经成为制约平板玻璃企业发展的瓶颈问题。为降低企业燃料成本，部分玻璃企业纷纷寻找廉价替代燃料，如煤焦油、发生炉煤气等，随着近年对石油焦利用研究的发展，石油焦由于在替油燃料方面的优越性进入了玻璃企业的研究视野。

### 6.2.2.1 玻璃窑炉中加热燃料的工艺要求

玻璃窑炉对炉内温度、火焰长度、火焰清洁度等有较为严格的工艺要求，窑炉内温度一般维持在 1500℃ 左右的范围内，为了保证玻璃液的清洁和玻璃的白度，玻璃窑炉大多以低灰、高热值的重油作为主要加热燃料；且重油燃烧采用高效雾化喷嘴，燃料可充分细化并和空气接触，这既提高了燃料燃烧效率，又减少了黑

烟现象的产生，其燃烧调整也较为灵活。因此可应用于玻璃窑炉中的替油燃料必须满足高热值、低灰分、易点燃、高燃尽率和调整灵活等技术和工艺要求。

### 6.2.2.2 石油焦的燃烧特性

石油焦热值较高，约为 30~36 MJ/kg，灰分极低，一般仅为 0.1%~0.3%，挥发分约为 10%左右，碳含量约占 90%左右，燃料的活化能为 151~167KJ/mol。表 6-1 所示为高硫石油焦和重油、煤粉、木粉等燃料的元素分析和工业分析对比，其中石油焦、煤样及木粉数据采用实验室采集的样品，重油则采用文献<sup>[10]</sup>数据。

表 6-1 石油焦、重油、煤粉和木粉工业分析和元素分析对比

Table 6-1 The Proximate and Ultimate Analysis contrast among Petroleum Coke、Heavy Oil、Coal and Timber

	Proximate Analysis (%)				Ultimate Analysis					
	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	L Heat value (MJ/kg)
石油焦	0.51	0.18	12.15	87.1	88.5	3.9	1.1	2	4.5	35.72
重油	0.01	0.001	99.52	0.46	86.7	12.9	0	0.03	0.08	42.7
煤粉	4.18	11.83	31.56	52.43	68.36	3.85	9.28	2.38	0.11	27.14
木粉	8.24	0.5	83.53	7.73	47.31	5.6	35.89	2.43	0.017	17.77

通过表 6-1 的数据可以看出，石油焦和重油的碳氢元素含量十分接近，而碳氢元素在燃料中的比重决定了燃料的热值等级，相对于煤、生物质燃料、水煤浆等燃料来讲，石油焦热值非常接近重油的热值；另一方面石油焦和重油都是属于低灰分燃料，表中石油焦灰分约为 0.18%，而重油灰分约为 0.001%，比较煤粉等燃料，石油焦在灰分方面更满足玻璃窑炉的工艺要求。从表中还可以看出，重油主要以挥发份的燃烧为主，因而着火迅速，容易点燃；而石油焦主要以固定碳的燃烧为主，表中石油焦固定碳占到了 87.1%，其燃烧特性类似于无烟煤，在常温下难以点燃，因此在采用石油焦粉直接喷燃时，必须采用特殊的技术措施使固定碳颗粒充分加热和热解，经过合理配风，使石油焦粉快速点燃和燃尽。

与石油焦粉直接燃烧应用于玻璃窑炉相比，煤、生物质燃料、水煤浆或油焦浆等燃料在应用于玻璃窑炉时存在很大的限制。煤含灰分较多，热值相对石油焦来说也较低，对于玻璃窑炉中低灰的工艺要求难以满足，其主要应用在锅炉、加热炉等燃料洁净度要求较低的领域中。生物质燃料热值低，而且燃料分布密度低、具有季节性特点，收集困难，在量上很难保证供应，因此难以在玻璃窑炉上代替

重油燃烧。有文献<sup>[11]</sup>报道水煤浆应用于陶瓷窑炉代替重油，但主要局限于喷雾干燥塔来干燥物料，玻璃窑炉应用水煤浆替油仍然存在一些限制，如水煤浆制备需要挥发份较高的优质褐煤，其灰分随煤种的不同而变化，但都较高，而且燃烧温度低，难以满足玻璃窑炉中低灰、高温的工艺要求。相对于其他替油燃料，石油焦粉和重油在化学特性和燃烧特性方面更具有接进度，作为重油的替代燃料是较为合适的。

### 6.2.2.3 石油焦粉直接燃烧应用于玻璃窑炉的技术问题

石油焦粉虽然存在很多优点，但在玻璃窑炉中代替重油燃烧时，有着一定的问题。主要有：①石油焦燃烧特性与无烟煤类似，常温下难以点燃和燃尽，常规燃烧会带来很多不完全燃烧物，造成未燃焦炭含量过高而影响玻璃液白度；②石油焦含硫、氮量较高，产生的二氧化硫和氮氧化物如不处理会对环境产生酸雨等危害；③石油焦资源主要集中在石油炼化企业，其产量难以完全满足替油市场巨大的需求量，因而在应用于玻璃窑炉时不能一拥而上，否则燃料的稳定供应和储备问题将直接影响其生产。上述问题必须在玻璃窑炉替油改造中予以考虑和解决。

#### 1) 石油焦快速着火、燃尽的技术措施

①高温空气燃烧技术：石油焦的燃烧特性接近无烟煤，在常温下难以点燃和燃尽，无稳定热源时容易熄火，采用石油焦粉高温空气燃烧技术可以有效解决这个技术难题。石油焦高温空气燃烧的主要原理是通过提高二次风温度，也即助燃风的温度，通过合理配风和对燃烧器的优化，缩短石油焦的着火时间，提高焦炭颗粒的燃烧速度，使石油焦粉快速点燃并燃尽，并保持稳定的燃烧。文献<sup>[6]</sup>进行了石油焦燃烧特性的热重分析后发现，随着石油焦升温速率的增大，石油焦达到着火温度和燃尽温度的时间大大缩短，因而石油焦采用高温空气燃烧技术对其快速着火和燃尽是非常有利的。目前在浮法玻璃制造工艺中，为了使燃料着火迅速，很多都配置了蓄热炉以提高助燃空气的温度<sup>[12]</sup>，助燃空气温度可以达到 800℃ 以上，这为石油焦粉高温空气燃烧提供了可靠的热源保证。

②富氧燃烧技术：增加助燃空气中的氧含量是另外一个解决措施。在助燃风的氧浓度增加时，燃料的着火温度降低，火焰温度会迅速上升<sup>[14]</sup>，燃烧区整体温度的升高将会加速石油焦粉的燃烧过程，对热效率的提高非常有利。但是富氧燃

烧会导致火焰尺寸的减小和火焰结构的改变，需要优化设计燃烧器结构和优化配风保证其满足玻璃窑炉的加热长度等工艺要求。目前平板玻璃窑炉生产工艺中有一部分从空气中分离出来的氧被排空，这部分氧气正好可以加以利用，而且已经有比较成熟、廉价的膜富氧分离等技术，富氧空气的来源也将得到保证，同时成本不会太高。富氧燃烧技术已经在国内多家燃油窑炉上进行了应用尝试，取得了较好的节能效果<sup>[15]</sup>。

石油焦粉燃烧应用于玻璃窑炉时，高温空气燃烧技术和富氧燃烧技术的结合会更好解决石油焦难燃和燃尽的问题，在实际应用中可以加以考虑。但目前还没有比较成熟的石油焦粉燃烧器，参考国内外对无烟煤燃烧器的开发经验，石油焦应用于玻璃窑炉的焦粉燃烧器可参考多通道煤粉燃烧器的结构<sup>[16]</sup>，同时根据燃料燃烧特性优化其结构参数。

## 2) 石油焦粉代替重油燃烧的污染物排放治理

燃料级高硫石油焦中的硫分一般在 3~3.5% 以上，直接燃烧会产生大量的硫氧化物。对于硫氧化物的处理，目前在煤燃烧领域应用较为成熟的技术有：1) 燃烧前脱硫，如洗选、磁选等物理处理技术，燃煤洗选可将含硫量降低 40%；2) 燃烧中脱硫，主要是在燃料中添加石灰石、生石灰等固硫剂，从而在燃烧中形成硫酸盐实现固硫；3) 燃烧后的烟气脱硫技术，包括石灰石—石膏脱硫、旋转喷雾半干法、海水烟气脱硫、活性炭烟气脱硫、电子束照射烟气脱硫等技术。通过燃料中元素赋存形态的分析，煤中的硫主要以硫铁矿等无机硫的形态存在，石油焦中大部分硫与碳键结合，存在于噻吩等高稳定性的有机化合物中<sup>[17]</sup>，如采用燃烧前脱硫方法，常规的分选、浮选等物理方法难以脱除，目前处于研究阶段的化学脱硫法和生物脱硫法可以将有机硫和无机硫同时脱除，但其成本较高，还需要进一步研究；燃烧中添加脱硫剂的方法由于会产生较多的硫酸盐类灰渣，单独使用也不太适用于玻璃窑炉；燃烧后的烟气脱硫技术可以在不影响玻璃窑炉生产的情况下实现较高的脱硫率，可以应用在玻璃窑炉中。综合考虑脱硫成本和脱硫效果，采用多种脱硫技术相结合的方式来实现石油焦的高效脱硫是比较合适的。

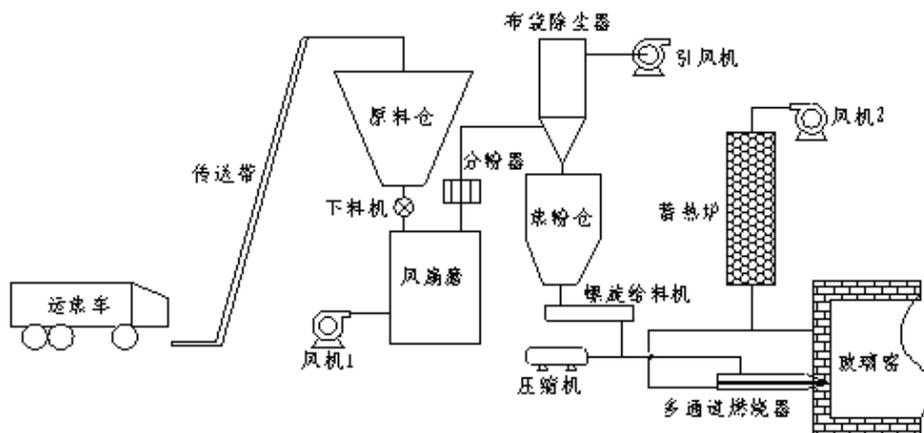
对于氮氧化物，如采用高温助燃空气，必须对燃烧场进行合理组织和优化，造成局部的高温低氧燃烧气氛，从而可以起到减少氮氧化物排放的效果<sup>[13]</sup>；如采用富氧燃烧技术，可通过优化配风、协调助燃剂和燃料喷入速度差等方式进行改

进<sup>[18]</sup>，必要时还可联合烟气脱硝技术来实现氮氧化物的综合治理和减排。

### 3) 石油焦粉代替重油燃烧的供应、输送等其他问题

石油焦粉代替重油燃烧在部分地区可能会存在稳定供应、输送等其他问题，对于燃料供应而言，国内高硫石油焦主要集中在采用延迟焦化装置的石油炼化企业，具有一定的区域性，考虑到燃料的产量和运输成本的问题，平板玻璃企业如果一拥而上地采用石油焦代替重油，会产生成本过高、燃料难以稳定供应和短缺等问题，建议靠近高硫石油焦产地附近的部分玻璃企业可以和石化企业签订供应合同，采用就地取材的方式减少运输成本，同时可以考虑积极进口国外低价高硫石油焦，以保证石油焦燃料的稳定供应问题。

在采用石油焦粉直接喷燃的方式组织燃烧时，需要将石油焦制备成石油焦粉，石油焦常温可磨系数(哈德格罗夫硬度指标)约为 73.6，属易破碎和磨细燃料<sup>[19]</sup>，与煤粉相比，其灰分、金属含量极少，含碳量在 90%左右，因而不易造成磨损。文献<sup>[20]</sup>对武汉石化 100~200 目石油焦粉进行燃烧实验发现，粒径越大，会造成颗粒比表面积缩小，从而降低燃料的最大燃烧速率和燃尽温度，因而石油焦粉的粒径越小对燃烧越有利，但是制粉电耗会随着粒度的减小而增大，在实际应用中，应采用优化措施，在保证石油焦粉粒径满足燃烧工艺和经济性的条件下，越细越好。



6-1 玻璃窑石油焦粉制备输送工艺示意图

Fig. 6-1. The Sketch Map of the production and transportation of petroleum coke powder

在采用石油焦粉直接喷燃的方式组织燃烧时，需要将石油焦制备成石油焦粉，对于石油焦粉的稳定输送问题，可以参考燃煤电厂中煤粉的输送技术解决，图 6-1

所示为石油焦粉制备和输送装置原理图，可作为参考方案实施。

#### 6.2.2.4 石油焦粉代替重油燃烧的经济性

应用石油焦粉直接燃烧代替重油燃烧带来的经济效益是较为可观的。石油焦价格目前约为重油价格的 1/4~1/3，以某平板玻璃企业一条日熔化量 900 吨的玻璃窑炉生产线为例，重油消耗量为 136 吨/天，年消耗重油达 49640 吨，按 2006 年每吨 2200 元保守价估计，每年的单条生产线燃料费用达到 10920.8 万元；相比较而言，2006 年高硫燃料型石油焦价格约为 700 元/吨左右。以前面比较的石油焦和重油样本为例，理论上 1 吨石油焦可代替约 0.8 吨重油。对某平板玻璃企业日熔化量 900 吨的玻璃窑炉生产线来说，每年消耗重油约 49640 吨，如完全采用石油焦替代，燃料成本可降低约 60% 左右，产生直接经济效益 6500 万元以上，剔除投入的脱硫等污染治理费用，其生产成本仍然可以节约 30% 以上。

玻璃行业 2004 年全国运行中的生产线约有 124 条之多，240 吨至 900 吨的有 118 条，绝大多数以重油为其燃料，随着平板玻璃行业的不断发展，大容量的生产线比重将进一步增加，在能源价格不断上涨的形势下，其能源成本将非常严峻。若部分玻璃窑炉能采用石油焦直接燃烧代替重油，则会对玻璃企业节能降耗产生积极的意义，因而石油焦作为重油的替代燃料在经济上是十分可行的。

### 6.3 替代燃料石油焦应用研究结论及建议

本章着重对石油焦应用于玻璃窑炉燃烧替代重油的适用性做了分析，得到的结论如下：石油焦是一种可以应用在平板玻璃窑炉中的替油燃料，可以满足平板玻璃窑炉的加热工艺要求，对我国玻璃行业的节能降耗工作有着十分积极的作用。但是在实际应用过程中，需要考虑以下问题：

1) 建议采用石油焦粉高温空气燃烧或者富氧燃烧技术，以及两者结合的技术方式来解决石油焦的难以点燃和燃尽问题。

2) 需要考虑石油焦燃烧后二氧化硫的脱除问题，建议采用多种烟气脱硫技术相结合的方式解决。

3) 要考虑燃料稳定供应和运输成本问题，建议玻璃企业就地取材，或者考虑进口国外低价石油焦作为后备燃料。

4) 要保证石油焦粉的制备和输送的稳定性, 建议参考煤粉制备和输送方式, 设计适合玻璃窑炉实际工作环境的石油焦粉制备和输送系统。

5) 玻璃窑炉应用石油焦替油不能一拥而上, 应根据石油焦产量选择部分平板玻璃窑炉进行石油焦代替重油燃烧技术改造。

#### 参考文献:

- [1] 国家发改委. 关于促进平板玻璃工业结构调整的若干意见(发改运行[2006]2691号).2006.12
- [2] 单淑秀. 石油焦市场分析与预测[J]. 碳素技术.2006.5(25):53-56
- [3] 宋星星. 高硫石油焦的清洁利用工艺展望[J]. 石油知识.2006(3):25
- [4] J.-M. Commandre,S.Salvador. Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behavior during combustion: Fuel Processing Technology 86 (2005) 795–808
- [5] James C. Hower, Gerald A. Thomas, Sarah M. Mardon, Alan S. Trimble. Impact of co-combustion of petroleum coke and coal on fly ash quality: Case study of a Western Kentucky power plant: Applied Geochemistry 20 (2005) 1309–1319
- [6] 周军, 张海, 吕俊复. 不同升温率下石油焦燃烧特性的热重分析[J]. 煤炭转化.2006,4(2):39-43
- [7] 赵子明. 高硫石油焦的工业利用前景分析[J]. 中外能源, 2006,11(5): 65-68
- [8] 杨亚平, 童隆坤. 煤粉锅炉中石油焦作为燃料的利用研究[J]. 锅炉技术.2002.33(12):1-4
- [9] Jinsheng Wang, Edward J. Anthony, Juan Carlos Abanades. Clean and efficient use of petroleum coke for combustion and power generation: Fuel 83 (2004) 1341–1348
- [10] 王宝军, 藤田, 西田修等. 木粉直径对 A 重油与木粉混烧的燃烧特性影响[J]. 西华大学学报(自然科学版).2006.25(6):20-23
- [11] 贾玉宝. 水煤浆技术在陶瓷工业中的应用 [J]. 陶瓷.2003.165(5):39-41
- [12] 张战营, 黄迪宇. 浮法玻璃熔窑蓄热室格子砖的损毁过程与选材[J]. 玻璃与搪瓷, 2002, 30(3): 54-57
- [13] 姜健, 高温空气燃烧技术[J]. 节能技术,2002,11(6)33-36
- [14] 毛玉如, 方梦祥, 吴学成等. 富氧气氛下煤焦热重试验与模拟[J]. 热力发电.2005(3):22-247
- [15] 戴树业, 韩建国. 富氧燃烧技术的应用[J]. 玻璃与搪瓷.2000.28(2):26-29
- [16] 孔学标. 回转窑煤粉燃烧器的技术进展[J]. 水泥.2000(12):14-18
- [17] Hassan A1-Haj-Ibrahim 等著,王宗贤译.石油焦脱硫综述[J].世界石油科学.1995(1):82-87
- [18] 鲁冠军, 赵黛青, 杨浩林等. 甲烷/富氧射流扩散火焰 NO<sub>x</sub> 的排放特性[J]. 过程工程学报.2007.7(1):29-33
- [19] 王文选, 赵石铁, 赵长遂等. 石油焦燃烧特性研究[J]. 锅炉技术.2005.36(4):39-43
- [20] 沈伯雄, 刘德昌. 石油焦着火和燃烧燃烬特性的实验研究[J]. 石油炼制与化工.2000.31(10):60-64

## 第七章 结论和建议

### 7.1 本文工作的创新点

本文主要采用实验和理论相结合的手段，重点对替代燃料二甲醚的燃烧特性、污染物的产生机理、DME 低温氧化和甲醛生成特性、与其他燃料的掺混燃烧特性进行了研究和讨论，并采用数值计算对二甲醚燃烧中的甲醛等生成和消耗的化学反应动力学机理进行了探讨，其创新性主要表现在以下几个方面：

1、研究了二甲醚预混燃烧特性、火焰中甲醛等污染物的产生特性，表明二甲醚是一种优良的替代燃料，在二甲醚火焰中甲醛是其燃烧中的重要中间产物，在燃烧完全时，烟气中不会有甲醛排放，但是燃烧不完全时，就会产生甲醛排放；对二甲醚预混燃烧进行数值研究和化学动力反应机理后发现，在二甲醚燃烧中，甲醛通过 DME 脱氢产物  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  基团的裂解和外部氧化而生成，在高温时通过 DME 直接裂解后由  $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{CH}_3$  基团被氧化产生，即甲醛是二甲醚氧化反应中的重要中间转化途径。

2、针对柴油发动机燃用 DME 燃料时，燃料在燃烧室停留时间过短，造成部分未燃二甲醚随尾气排放，对 DME 在低温下( $<800\text{K}$ )的氧化特性和甲醛生成特性进行了实验研究。结果表明，二甲醚在  $200^\circ\text{C}$  左右就开始发生氧化反应，在  $200\sim 400^\circ\text{C}$  温度范围内被氧化而生成大量中间产物甲醛，且在此温度范围内甲醛不易被氧化分解，而发动机尾气温度（一般在  $200\sim 600^\circ\text{C}$  之间）处于甲醛最易生成的范围，因此未燃二甲醚在尾气中发生低温氧化反应生成的甲醛，是发动机燃用 DME 而排放高浓度甲醛的重要来源。研究结论为柴油发动机燃用 DME 抑制非常规污染物甲醛的排放提供了新的参考。

3、DME 作为替代燃料，部分替代及与其他石化系燃料掺混燃烧是目前的重要应用方向，对 DME 与 LPG 掺混燃烧特性和甲醛生成特性进行了实验研究，结果表明，在 DME 与 LPG 掺混燃烧中，固定当量比和燃料质量流量的条件下，两种燃料存在一个最佳掺混比，在此掺混比例下，混合燃料着火提前，燃料燃烧性能最佳；DME 与 LPG 混合燃料中，二甲醚是燃烧中甲醛产生的主要来源，控制 DME 的完

全氧化和燃烧是抑制 DME 与 LPG 掺混燃烧排放甲醛的主要途径，这为更好地应用 DME 与 LPG 混合燃料提供了参考。

4、能否清洁高效燃烧是决定替代燃料 DME 应用规模和途径中的关键任务，本文对 DME 燃烧特性、非常规污染物甲醛的生成排放特性、低温下 DME 的氧化特性、DME 与 LPG 掺混燃烧特性的研究，从不用的应用方向对 DME 清洁高效燃烧进行了探讨和研究，研究成果可以为清洁高效利用二甲醚、抑制甲醛排放，以及开发相关燃烧技术、燃烧器提供实验依据和理论指导。本文在 DME 燃烧特性和非常规污染物甲醛的产生与排放方面取得了具有创新性的研究成果。

## 7.2 本文主要结论

本文对二甲醚燃料的燃烧特性和污染物甲醛的产生和排放特性进行详细研究，考虑了在不同应用环境下二甲醚燃料的燃烧特性和非常规污染物甲醛的产生消耗特性，主要结论如下：

1、在二甲醚预混燃烧中，在当量比一定时，随着预混气流速的增加，火焰面位置逐渐移向燃烧器出口，此时火焰厚度也逐渐变薄；在二甲醚流量一定时，随着当量比的增加，火焰面位置逐渐远离燃烧器出口，同时火焰厚度增加。

2、二甲醚预混火焰中，甲醛浓度分布与当量比和预混气流速密切相关。当量比一定时，随着预混气流速的增加，火焰中甲醛产生的范围变窄，且甲醛浓度峰值逐渐移向燃烧器出口，这与火焰面的移动方向一致，而甲醛产生的浓度峰值数值上相差不大，甲醛在形成峰值后被快速消耗，其浓度在 0.1mm 内下降到几乎为零；在二甲醚流量一定时，随着当量比的增加，火焰中产生了更多的甲醛，火焰中甲醛分布的范围也变宽，而且当量比越大，甲醛的消耗也变缓，在当量比为 0.8 时，甲醛浓度从峰值到被消耗距离变为 2mm，远大于当量比 0.6 和 0.7 下 0.1mm 的消耗距离。

3、二甲醚的氧化反应途径主要是通过脱氢生成  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  和在高温下的直接裂解反应而进行，其中脱氢反应是低温下二甲醚消耗的主要途径，而在高温反应阶段 ( $T > 1000\text{K}$ )，DME 的直接裂解和燃料的脱氢反应共同起主导作用；非常规污染物甲醛通过 DME 脱氢产物  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  的裂解和外部氧化而生成，在高温时通过 DME 直

接裂解后被氧化产生；甲醛的消耗反应则是通过与 H、O、OH 和  $\text{CH}_3$  基的氧化反应而完成，其中与 O、OH 基的反应在燃烧中起主要作用。

4、二甲醚燃烧中甲醛的抑制关键在燃烧中甲醛的消耗阶段，采取有效的技术措施，如优化燃烧器结构提高二甲醚燃烧室内的高温、在燃烧区保证充足的氧气供应等措施，加快甲醛的消耗速度以促进其被完全氧化，可以实现二甲醚燃烧中甲醛的零排放。

5、在低温环境下，二甲醚氧化反应从  $200^\circ\text{C}$  左右就开始进行，随着温度的升高，其氧化反应强度不断增强，在  $250\sim 379^\circ\text{C}$  时处于最剧烈的反应区；温度大于  $400^\circ\text{C}$  后二甲醚被完全氧化为中间产物；在温度到达  $750^\circ\text{C}$  时被完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ；

6、在二甲醚低温氧化中，甲醛是其重要的中间产物，在温度  $230\sim 600^\circ\text{C}$  范围内甲醛都有浓度分布，在  $250\sim 400^\circ\text{C}$  范围内大量生成且很难被消耗；温度大于  $400^\circ\text{C}$  后才被逐渐氧化。在二甲醚应用于柴油发动机时，其排放尾气温度一般在  $200\sim 600^\circ\text{C}$  之间，而二甲醚低温氧化中甲醛极易生成的温度区间是  $250\sim 400^\circ\text{C}$ ，发动机燃用二甲醚其尾气中如果含有未燃二甲醚，在排气烟道中将会发生二甲醚低温氧化反应而产生甲醛，这部分甲醛将成为燃用 DME 发动机排放高浓度甲醛的一个重要来源，应该引起关注并研究相关对策。

7、在 DME 与 LPG 掺混燃烧中，固定燃料质量流量为  $0.098\text{g}/\text{min}$ 、当量比为 0.6 条件下，当 DME 掺混比例小于 50% 时，DME 的加入可以改善混合燃料的燃烧性能和着火特性，在 DME 掺混比例为 40% 左右时，混合燃料的燃烧性能最佳；但是 DME 掺混比例大于 70% 时，混合燃料燃烧性能又有所下降。

8、DME 与 LPG 掺混燃烧时，由于 DME 燃烧时火焰中产生的甲醛来源广泛，而且大部分甲醛不需要外部氧气参与而通过二甲醚自身的脱氢裂解即可产生；而 LPG 燃烧时甲醛来源单一，通过  $\text{CH}_3$  基的外部氧化产生，因此混合燃料中甲醛浓度随着 DME 比例的增加而增加，即二甲醚是 DME 和 LPG 掺混燃料燃烧中甲醛的主要来源，在应用混合燃料时，控制 DME 的完全氧化和燃烧是减少混合燃料排放甲醛的关键途径。

### 7.3 工作展望和建议

本文针对二甲醚的燃烧特性和中间产物甲醛的生成消耗特性进行了详细研究，火焰研究对象主要以预混平面火焰为主，在实际燃烧中，除预混燃烧应用外，还有部分预混射流火焰、超低当量比湍流燃烧、发动机预混均质充量压燃着火等燃烧方式，而且二甲醚燃烧中会产生多种氧化中间产物，在以后要的研究中，要对以下几个二甲醚利用的方向进行研究：

- 1、针对实际燃烧工况，开展二甲醚部分预混射流燃烧、以及污染物甲醛等生成和排放特性的详细研究，采用更加详细的化学反应动力学机理对工况进行模拟计算，以更好地理解二甲醚射流燃烧特性，并为相关领域的应用和污染物控制提供参考；

- 2、开展二甲醚在小型透平、微小透平内的燃烧特性实验研究，开发二甲醚应用于小型、微小型透平的燃烧技术和污染物控制技术，为拓宽二甲醚应用领域提供数据支持；

- 3、在二甲醚燃烧中，甲醛只是其中一种危害较大的非常规污染物，其他还有乙醛、甲酸甲酯等污染物会危害环境和人类健康，因此在后续的研究中应开展二甲醚燃烧和应用中其他非常规污染物的产生和消耗机理，并针对实际应用领域提出相关污染物的抑制技术，为二甲醚的规模化应用打下良好的基础。

## 攻读博士学位期间论文成果发表情况

- 1、曾小军, 赵黛青, 汪小憨.石油焦粉在玻璃熔窑直接燃烧代替重油的适用性分析. 玻璃与搪瓷, 2008, 36(3): 23-27.
- 2、Zeng xiaojun, Wang xiaohan, Jang liqiao, Zhao daiqing, Yang weibin, Zhang lizhi, Experimental study on formaldehyde formation mechanism in the DME premixed flame, The First International Conference on Applied Energy (ICAE09), 5-7 January 2009, Hong Kong.
- 3、曾小军, 赵黛青, 汪小憨等. 二甲醚预混气低温氧化及甲醛生成特性实验研究. 2009年中国工程热物理学会燃烧学分会, 2009-10-30,合肥,中国.
- 4、曾小军, 赵黛青, 汪小憨等. DME与LPG混合燃烧特性及甲醛生成特性的实验研究. 燃烧科学与技术(已录用)
- 5、曾小军, 赵黛青, 汪小憨等. 二甲醚预混气低温氧化及甲醛生成特性实验研究. 工程热物理学报 (已录用)
- 6、汪小憨, 赵黛青, 曾小军. 煤和生物质液排渣混烧特性的数值模拟. 过程工程学报, 2008, 8(2): 314-320
- 7、汪小憨, 赵黛青, 曾小军等. 强旋流燃烧中固体燃料沉积特性的模型化. 2009年中国工程热物理学会燃烧学分会, 2009-10-30,合肥, 中国.
- 8、汪小憨, 赵黛青, 曾小军等. 强旋流燃烧中固体燃料沉积特性的模型化. 工程热物理学报 (已录用)
- 9、赵黛青, 曾涛, 蒋利桥, 汪小憨, 杨卫斌, 曾小军. 二甲醚燃烧的甲醛生成特性实验研究. 环境工程学报, 2008,2(3):395-398
- 10、L.Z.Zhang, D.Q. Zhao, L.Q. Jiang, X.H. Wang and X.J.Zeng. A Numerical Study of formaldehyde formation in DME/Air counterflow diffusion flame. 7th Asia-Pacific Conference on Combustion, National Taiwan University, Taipei, Taiwan 24-27 May 2009



## 致 谢

本文是在导师赵黛青研究员的悉心指导下完成的，在三年多的研究过程中，赵老师从论文的选题直至论文的修改、定稿均给予了悉心的指导。赵老师渊博的知识、严谨的治学态度、一丝不苟的工作精神使我受益匪浅，在此向导师赵黛青研究员致以最诚挚的敬意和衷心的感谢！

感谢师兄汪小憨博士的热心帮助，师兄在我的实验和论文撰写过程中给予了关键性的指导和建议；感谢杨浩林博士、蒋利桥博士、杨卫斌工程师在实验台设计以及实验测量、论文撰写方面给予的大力帮助。他们的指点往往使我茅塞顿开，拓展了思路，从他们身上学到的治学态度和知识是我终身受用的财富。

感谢课题组已毕业的师弟曾涛为本实验所做的前期工作基础，感谢师弟张立志在数值计算方面给予的帮助；感谢已毕业的师弟林琳，邱立勋、王勇，师妹何琼、董丹丹，感谢实验室在学的各位师兄师弟，是他们给课题组带来了欢乐和笑声！

感谢技工李喜江在实验装置加工过程中的辛勤劳动！

感谢我的爱人丁纯，感谢我的家人，在我的整个求学过程中，是他们无私的奉献和无微不至的关怀使我能圆满的完成学业！

感谢课题组各位同仁的热情支持。

感谢所研究生管理干部余颖琳老师、张韵老师以及所有关心研究生工作的领导！

感谢所有关心支持我的朋友！

本研究得到国家自然科学基金青年基金(50806079)和广东省自然科学基金(8151007006000014)的资助，在此表示感谢。