

非平衡等离子体对甲烷点火和火焰传播影响的机理分析^{*}

李 勇¹, 沈怀荣²

(1. 装备学院 激光推进及其应用国家重点实验室, 北京 101416;

2. 装备学院 航天装备系, 北京 101416)

摘 要: 为了探讨非平衡等离子体对甲烷点火和火焰传播速度影响, 采用化学动力学模型 GRI-Mech3.0, 利用零维、均质、完全混合模型和火焰传播速度模型, 对甲烷点火过程和火焰传播过程进行数值模拟, 计算得到了非平衡等离子体生成自由基 (O 自由基和 NO_x 自由基) 对甲烷点火延迟时间和火焰传播速度的影响规律。结果表明: 当分别加入 0.5% O 和 0.5% NO_x 活性基时, 点火延迟时间减少了约 94.7%, 63.1% (加入 NO) 和 94.2% (加入 NO₂)。通过反应路径分析和敏感度分析, 揭示了非平衡等离子体生成自由基影响甲烷点火和火焰传播速度的化学反应机理。

关键词: 非平衡等离子体; 自由基; 点火; 火焰传播速度

中图分类号: V231.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2013) 11-1530-07

Mechanism Analysis of Non-Equilibrium Plasma Effects on Ignition and Flame Propagation of Methane/Air Mixture

LI Yong¹, SHEN Huai-rong²

(1. State Key Laboratory of Laser Propulsion and Application, Academy of Equipment, Beijing 101416, China;

2. Department of Space Equipment, Academy of Equipment, Beijing 101416, China)

Abstract: In order to explore the physical mechanism of non-equilibrium plasma on ignition and flame propagation of methane/air mixture, based on GRI-Mech3.0, the ignition and flame propagation were carried out with the mode of the closed zero dimension homogeneous batch reactors and flame speed. The calculation revealed influencing rule of radicals (O and NO_x) in non-equilibrium plasma on ignition delay time and flame spreading speed of methane/air mixture. The numerical results indicate that the ignition time is reduced by about 94.7%, 63.1% (adding NO) and 94.2% (adding NO₂) by adding radicals of the 0.5% O and 0.5% NO_x. By using reaction path analysis and sensitivity analysis, the results have revealed the detailed kinetic mechanism for the effects of radicals resulted from non-thermal equilibrium plasma on the ignition and flame propagation of methane/air.

Key words: Non-equilibrium plasma; Radicals; Ignition; Flame spreading velocity

1 引 言

高超声速发动机(如超燃冲压发动机、脉冲爆震

发动机等)技术是未来高超声速飞行器发展的主要支撑性技术。目前,高超声速发动机的研究面临巨大的技术挑战,特别是燃料如何能在超声速气流中如何

* 收稿日期: 2013-04-17; 修订日期: 2013-08-15。

作者简介: 李 勇 (1984—), 男, 博士生, 研究领域为等离子体在航空发动机的应用技术。

E-mail: lixuan_1984@126.com

快速点火和稳定燃烧问题。在高超声速飞行条件下,流入燃烧室的气流速度非常快,导致其滞留时间非常短只有毫秒量级(对于飞行马赫数为6的高超声速导弹,燃烧室长度通常小于1.5m,超声速气流在燃烧室中滞留时间小于1.5ms^[1])。实验研究表明,氢气存在能量密度低的缺点,而高能量密度的碳氢燃料的点火延迟时间较氢气要高出一个数量级,其燃烧速度比氢气低一个量级(如在超燃冲压发动机燃烧室典型工作条件下,即静压 $p = 50\text{kPa} \sim 100\text{kPa}$,静温 $T = 600 \sim 1000\text{K}$,已蒸发煤油的点火延迟时间约为 $5 \sim 10\text{ms}$ ^[2,3])。大量实验研究^[4~8]已经表明,等离子体中的活性粒子可以通过影响某些基元反应,这些基元反应对于燃烧过程非常重要,如对于中间产物 CH_3 的反应,它的氧化速度决定了反应进程,增加这些基元反应的速度,可以加速点火和促进燃烧。但是其作用详细机理仍不是很清楚。

本文利用CHEMKIN软件中零维、均质、完全混合反应器和火焰速度模型,对甲烷点火和火焰传播过程进行数值模拟。研究了非平衡等离子体生成自由基(O 自由基和 NO_x 自由基)对甲烷点火延迟时间和火焰传播速度的影响规律。通过反应路径分析和敏感度分析,揭示了非平衡等离子体生成自由基影响甲烷点火和火焰传播速度的化学反应机理。

2 研究方法

2.1 数学模型

首先该均质系统控制方程、反应机理各组分质量分数 Y_k ($k = 1, 2, \dots, n$, n 为不同组分的数量)和温度 T 的控制方程^[9]为

$$dY_k/dt = \omega_k W_k / \rho \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_p} \sum_{k=1}^n h_k \omega_k W_k \quad (k = 1, \dots, n), \quad (2)$$

式中 Y_k 为涉及到的第 k 种组分的质量分数, T 为温度。其它的变量 $t, \rho, c_p, h_k, \omega_k$ 和 W_k 分别表示为时间、密度、定压比热容、第 k 种组分的焓值、第 k 种组分的净生成率和第 k 种组分的分子质量。上述控制方程可以进行数值积分,得到点火过程中的各组分的摩尔分数和温度变化。

CHEMKIN的前处理中需要输入燃料的气相化学数据和热力学数据,气相化学数据是利用式(3)、(4)得到的,而热力学数据则是利用式(5)得到的^[9]

$$\sum_{k=1}^k \nu'_{ki} \chi_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^k \nu''_{ki} \chi_k \quad (3)$$

$$k_{fi} = A_i T^{b_i} \exp(-E_i/RT) \quad (4)$$

$$\frac{C_{pk}^o}{R} = a_{1k} + a_{2k} T_k + a_{3k} T_k^2 + a_{4k} T_k^3 + a_{5k} T_k^4 \quad (5)$$

各式中 i 表示不同化学反应的数量, k 表示不同组分的数量, ν_k 表示第 k 种组分的扩散速度, ν' 表示正方向的化学计量系数, ν'' 表示反方向的化学计量系数, χ_k 表示第 k 种组分的摩尔分数。式(4)是修正的Arrhenius表达式, k_{fi} 为反应速率, A_i 为指前因子, b_i 为温度系数, E_i 为活化能, R 为普适气体常数。

2.2 敏感性分析

敏感性分析可以计算出化学反应过程中各参数对求解量的影响程度。本文研究了自由基对甲烷、空气点火延迟时间影响特性。每个反应的敏感度定义为 $(\tau_i - \tau_0)/\tau_0$, τ_i 为第 i 个反应的速率常数提高一倍后得到的点火延迟时间, τ_0 为每个反应都按正常反应速率得到的点火延迟时间。 $(\tau_i - \tau_0)/\tau_0 < 0$,说明提高该反应式速率可以缩短点火延迟时间; $(\tau_i - \tau_0)/\tau_0 > 0$,说明提高该反应速率增加了点火延迟时间。通过比较就可以找出在某一温度下哪些化学反应能够加速甲烷的点火,哪些化学反应能够减缓甲烷的点火,这样就可以在此温度下针对性得增加或减少某种自由基摩尔分数来加快某些化学反应速率,减缓某些化学反应速率,从而在整体上缩短甲烷的点火延迟时间。

2.3 化学路径分析

为进一步了解等离子体生成自由基影响甲烷点火和火焰传播速度的化学反应机理,采用以下方法分析了点火过程中活性基摩尔分数的变化以及导致其变化的主要化学反应路径。

各反应对某一物质体积分数变化贡献定义为^[10]

$$\varphi_i = f_i / \sum_{i=1}^n |f_i| \quad (6)$$

式中 f_i 为由第 i 个反应导致的OH浓度变化量, n 为不同化学反应的数量。通常可以利用OH基活性粒子浓度来判断甲烷点火过程,因此,可以采用OH浓度变化量进行路径分析。

3 计算结果分析

下面本文就气体放电产物中 O, NO_x 活性基对甲烷点火和火焰传播的影响进行分析。其中气压为0.1MPa,初始温度为1200K,预混气体为甲烷/空气组成(其组成为 $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 0.095 : 0.19 : 0.715$)。

3.1 O原子的影响

目前,大量研究表明:活性基 O 对甲烷点火过程和火焰传播的影响比较大^[11-15],同时,气体放电时活性基 O 存活时间相对比较长。图 1 为自点火条件下温度和各组份摩尔分数随时间的演化过程。从图中可以看出自点火的点火延迟时间大约为 3.8×10^{-2} s,图 2 为加入 0.5% O 活性基条件下温度和各组份摩尔分数随时间的演化过程。从图中可以明显看出,加入 0.5% O 活性基明显减少点火延迟时间,点火延迟时间大约为 0.2×10^{-2} s。点火延迟时间减少了约 94.7%。

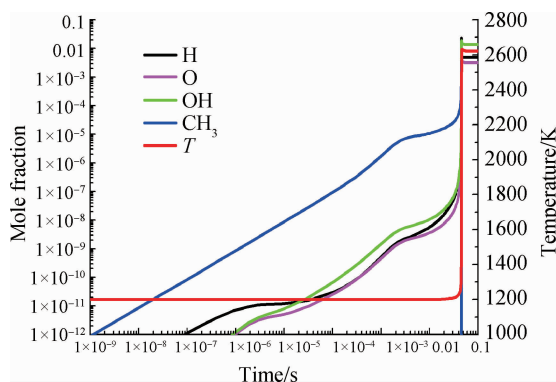


Fig. 1 Evolution in time of mole fractions and temperature for autoignition

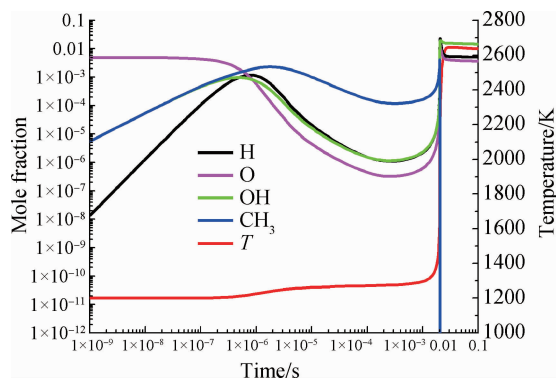


Fig. 2 Evolution in time of mole fractions and temperature for adding 0.5% O

初始条件与上文保持一致,图 3 中横坐标代表初始温度,纵坐标代表点火延迟时间。从图中可以明显看出,加入不同比例的 O 活性基,都不同程度的减少点火延迟时间。这主要是由于 O 原子增加了反应物中的氧化剂浓度,强化了甲烷的氧化反应过程,加速 H, CH₃ 等中间产物的氧化过程,从而加速反应速度,减少点火延迟时间。随着初始温度的升高,点火延迟时间也明显减小,但是, O 活性基对点火延迟时间的

影响作用降低。

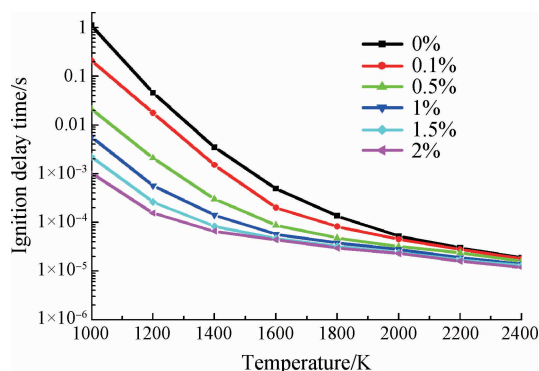


Fig. 3 Ignition delay time vs the temperature at different mole fractions of O

3.1.1 敏感性分析

在初始温度为 1200K,未加入和加入 0.5% 活性基 O 条件下,对甲烷点火延迟时间进行了敏感度分析。从图 4 中可以看出,其中对甲烷点火延迟时间有重要影响的 16 个化学反应式。横坐标 S_k 代表了第 k 基元反应的敏感度。通过分析发现:在甲烷/空气自点火过程中, $2\text{CH}_3(+ \text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(+ \text{M})$ 明显增加了甲烷的点火延迟时间。而当加入 0.5% 活性基 O 后,明显强化了各反应式对甲烷/空气点火延迟时间的影响作用。特别对减小点火延迟时间的 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$, $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$, $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ 等反应式明显增强。虽然加入 0.5% 活性基 O 之后,也不同程度的增加了一些增加点火延迟时间方向上的反应式速度,但是整体还是减小了甲烷/空气的点火延迟时间。

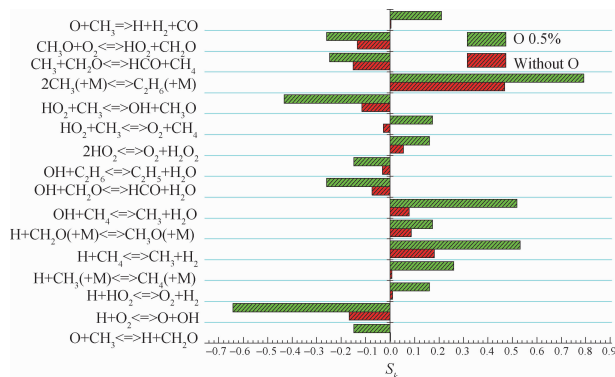


Fig. 4 Results of sensitivity analysis without O and adding 0.5% O

3.1.2 化学路径分析

图 5 显示了 OH 生成与消耗的主要反应。从图可以看出,零横轴以上正值表示各反应对 OH 生成的

部分,负值表示各反应对 OH 消耗的部分。OH 主要通过反应式 R11,R38,R119 生成,点火初始阶段主要通过 R11 反应式 $O + CH_4 \rightleftharpoons OH + CH_3$ 生成;OH 主要通过反应式 R98,R97 消耗,其中 R98 反应式 $OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$ 比较明显。具体对应情况见表 1。

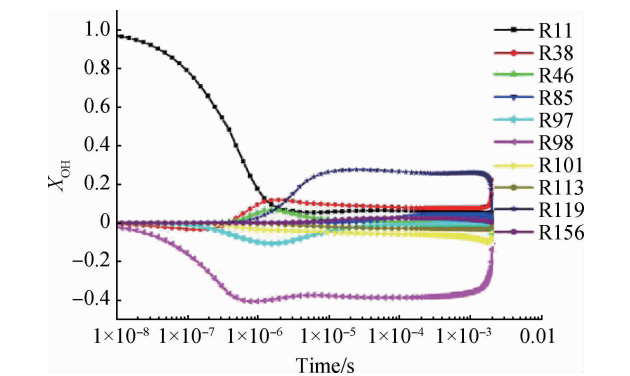


Fig.5 Effects of the main reaction path on the production and consume rate of OH by adding 0.5% O

Table 1 Part of kinetic scheme of processes	
Number	Reaction
R11	$O + CH_4 \rightleftharpoons OH + CH_3$
R38	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$
R97	$OH + CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$
R98	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$
R119	$HO_2 + CH_3 \rightleftharpoons OH + CH_3O$
R327	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$

模拟层流预混火焰传播,图 6 给出了加入和未加入活性基 O 条件下,火焰传播速度随当量比的变化趋势图,其中 ϕ 表示当量比。从图中可看出,随着活性基 O 浓度的增加,火焰传播速度明显越来越高。在当量比相对较高处,活性基 O 对增加火焰传播速度的影响程度明显高于当量比较低的情况。

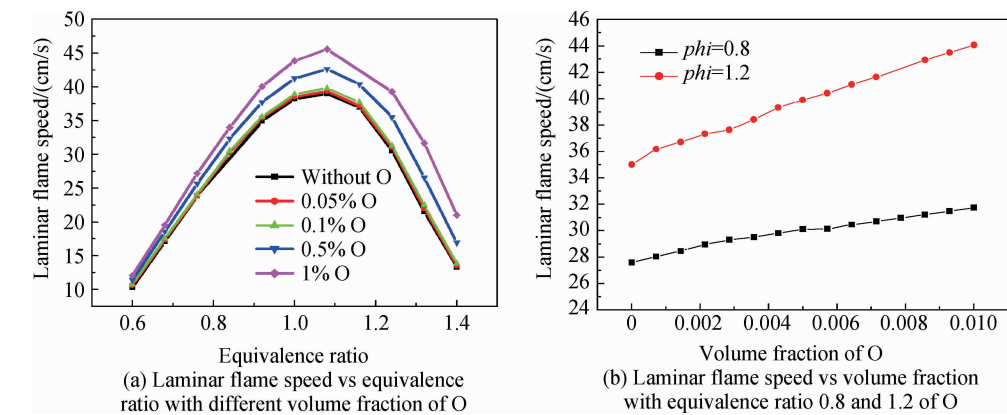


Fig.6 Laminar flame speed vs equivalence ratio by adding O

3.2 NO_x 的影响

研究表明活性基 NO_x 对甲烷点火过程和火焰传播的影响也比较大^[16,17]。图 7(a)和(b)分别为加入 0.5% NO,0.5% NO₂ 条件下,温度和各组份摩尔分数随时间演化的过程。计算结果显示,加入 0.5% NO,0.5% NO₂ 条件下,甲烷的点火延迟时间分别为 1.4×10^{-2} s 和 0.22×10^{-2} s,点火延迟时间分别减少了约 63.1% 和 94.2%。

通过计算分析不同温度和比例的 NO_x 活性基情况,得到了点火延迟时间随温度的变化规律。从图 8 中可以明显看出:加入不同比例 NO_x 活性基都要不同程度的减少点火延迟时间。这主要是由于加入 NO,NO₂ 的浓度,分别可以加速 H,CH₃ 和 CH₃O₂ 等中间产物的氧化过程,强化了甲烷的氧化反应过程,从而加速反应速度,减少点火延迟时间。随着初始温度的升高,点火延迟时间明显减小。同时,NO_x 活性基对点火延迟时间的影响作用降低。NO 活性基在温度高于 1400K 时,加入 NO 活性基的作用不大。

对上述条件进行敏感性分析和化学路径分析,图 9 为在初始温度为 1200K 和加入 0.5% 活性基 NO_x 条件下,对甲烷点火延迟时间进行的敏感度分析。通过分析相比未加入和加入 0.5% NO_x 条件下的甲烷/空气点火过程发现,反应式 $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$ 明显减少了甲烷的点火延迟时间。除此之外, $CH_3O_2 + NO \rightleftharpoons CH_3O + NO_2$ 也明显降低了点火延迟时间。另一方面,当加入 0.5% NO₂ 时, $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$ 和 $CH_3 + NO_2 \rightleftharpoons CH_2O + NO$ 反应式明显降低点火延迟时间。NO₂ + H $\rightleftharpoons$ NO + CH 增加了点火延迟时间,但整体还是减小了甲烷/空气的点火延迟时间。

图 10 给出了加入 0.5% NO_x 条件下,对 OH 生成和消耗影响比较大的化学反应式。从图中可以看出,当加入 0.5% 活性基 NO 后,OH 主要通过反应式 R11,R186 生成,点火初始阶段,主要通过 R186 反应式 $\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$ 生成;OH 主要通过反应式 R98, R101 消耗,其中 R98 反应式 $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 比较明显。当加入 0.5% 活性基 NO_2 后,OH 主要通过反应式 R11,R189 生成,点火初始阶段主要通过 R11 反应式 $\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{OH} +$

CH_3 生成;OH 同样也是通过反应式 R98 消耗。

图 11 给出了加入不同比例 NO_x 活性基条件下,火焰传播速度随当量比的变化趋势。从图中可以看出,加入活性基 NO_x 的情况与上节 O 活性基不同。在当量比较低时,随着加入活性基 NO_x 浓度的增加,火焰传播速度是降低的;在当量比较高时,随着加入活性基 NO_x 浓度的增加,火焰传播速度是增加的;加入 NO_2 活性基比加入 NO 情况更加明显。

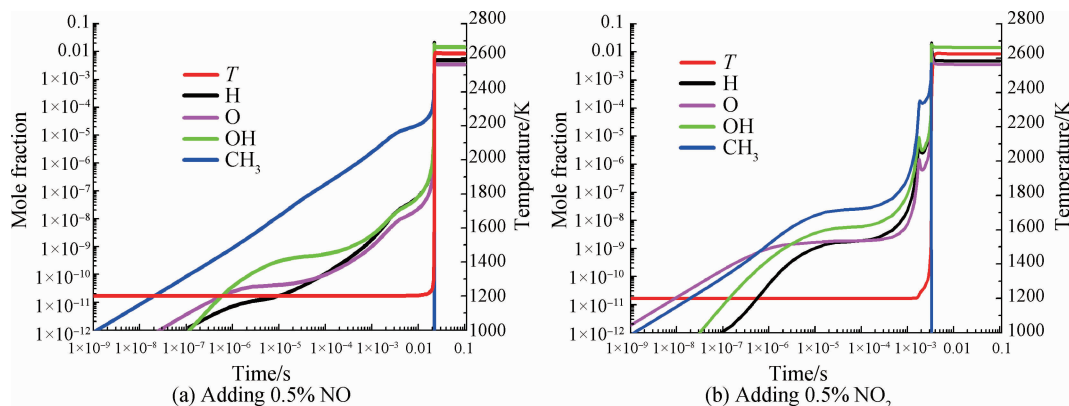


Fig. 7 Evolution in time of mole fractions and temperature for adding 0.5% NO_x

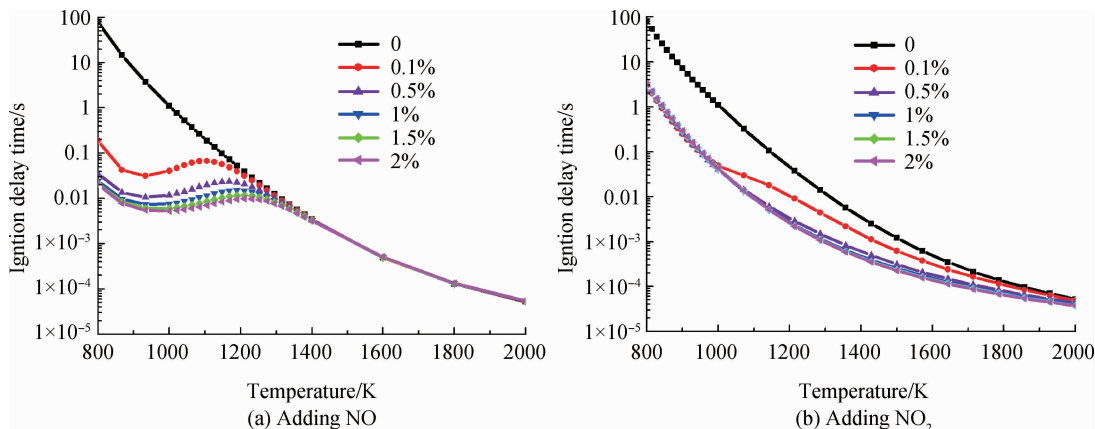


Fig. 8 Ignition delay time vs the temperature at different mole fractions of NO_x

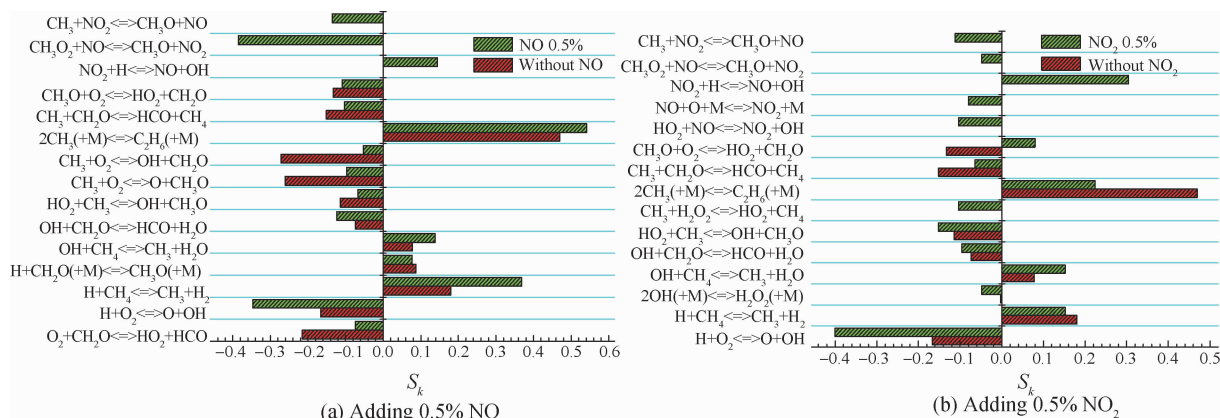


Fig. 9 Results of sensitivity analysis without NO_x and adding 0.5% NO_x

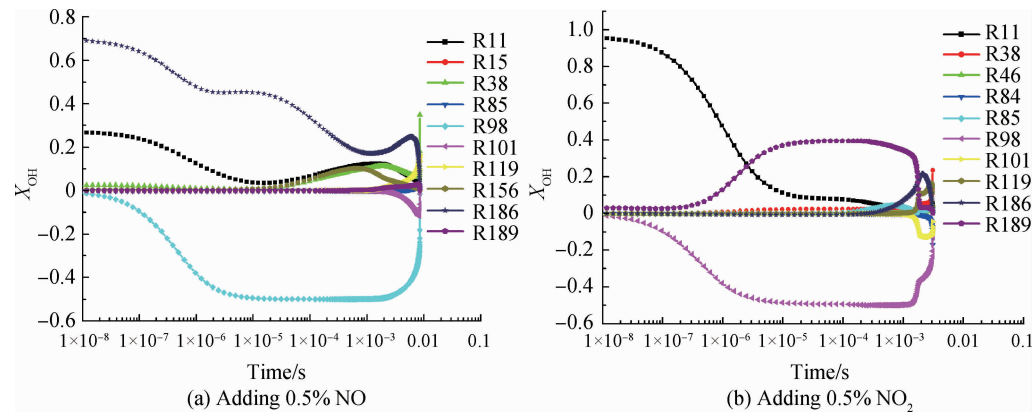


Fig. 10 Effects of the main reaction path on the production and consume rate of OH by adding NO_x

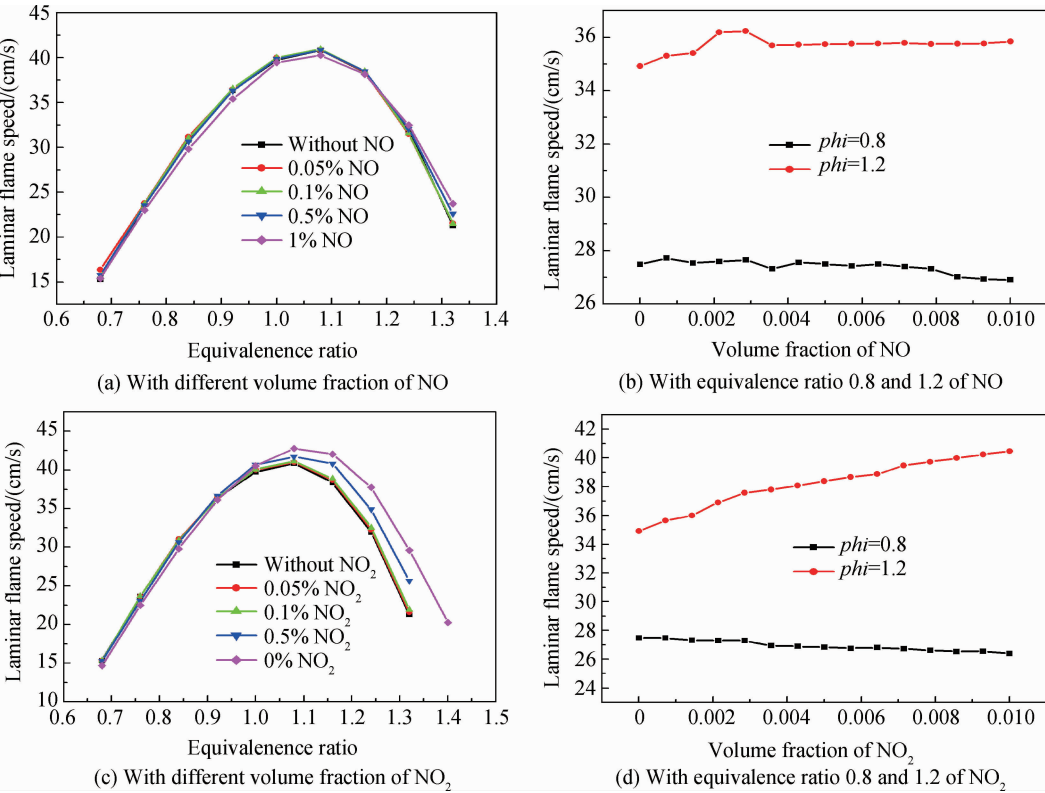


Fig. 11 Laminar flame speed by adding NO_x

4 结 论

通过本文研究,得到以下结论:

(1)加入不同比例的 O 活性基,可以不同程度的减少了点火延迟时间。加入 0.5% O 活性基后点火延迟时间减少了约 94.7%。随着初始温度的升高,点火延迟时间减小,O 活性基对点火延迟时间的影响作用降低。加入活性基 O 后,R38 和 R119 反应式明显减小点火延迟时间。

(2)随着加入活性基 O 浓度的增加,火焰传播速度明显越来越高。在当量比相对较高处,活性基 O 对增加火焰传播速度的影响程度明显高于当量比较低的情况。

(3)加入 0.5% NO,0.5% NO₂ 点火延迟时间分别减少了约 63.1% 和 94.2%。随着初始温度的升高,点火延迟时间明显减小,NO_x 活性基对点火延迟时间的影响作用降低。加入 NO,NO₂ 后,R38,R119 和 R327 反应式明显减少了甲烷的点火延迟时间。

(4)在当量比较低时,随着加入活性基 NO_x 浓度的增加,火焰传播速度是降低的;在当量比较高时,随着加入活性基 NO_x 浓度的增加,火焰传播速度是增加的;加入 NO_2 活性基比加入 NO 情况更加明显。

参考文献:

- [1] Tishkoff J M, Drummond J P, Edwards T, et al. Future Direction of Supersonic Combustion Research: Air Force/ NASA Workshop on Supersonic Combustion [R]. *AIAA* 97-1017
- [2] Schetz J A, Cannon S C, Baranovsky S. Ignition of Liquid Fuel Jets in a Supersonic Airstream [R]. *AIAA* 79-1238.
- [3] Segal C, Owens M G, Tehranian S, et al. Flame Holding Configurations for Kerosene Combustion in a Mach 1.8 Airflow [R]. *AIAA* 97-2888.
- [4] Bryan Mceldowney, Rodney Meyer, Naveen Chintala. Ignition of Premixed Hydrocarbon-Air Flows Using a Non-equilibrium RF Discharge [R]. *AIAA* 2003-3478.
- [5] Packan D, Grisch F, Attal-Tretout. Study of Plasma-Enhanced Combustion Using Optical Diagnostics [R]. *AIAA* 2004-983.
- [6] Bocharov A N, Bityurin V A, Filimonova E A. Numerical Study of Plasma Assisted Mixing and Combustion in Non-Premixed Flows [R]. *AIAA* 2004-1017.
- [7] Sergey B Lenonov, Constantin V, Savelkin. Experiments on Plasma-Assisted Combustion in $M = 2$ Hot Test-Bed pwt-50H [R]. *AIAA* 2008-1359.
- [8] 兰宇丹,何立明,郭向阳. 不同初始温度下等离子体对 H_2/Air 混合物燃烧影响 [J]. *推进技术*, 2009, 30(6): 651-655. (LAN Yu-dan, HE Li-ming, GUO Xian-yang. Effects of Plasma on the Combustion of H_2/Air Mixture under Different Initial Temperatures [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2009, 30(6): 651-655.)
- [9] Kee R J, Rupley F M, Miller J A. CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics [R]. *Sandia National Laboratory Report, SAND89-8009B*, 1989.
- [10] 张 鹏. 基于等离子体简化模型的甲烷点火特性研究 [D]. 北京: 装备学院, 2012.
- [11] Timothy M Ombreello, Campbell D Carter. Flame Speed Enhancement by $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ [R]. *AIAA* 2011-969
- [12] Timothy M Ombreello, Sang Hee Won, Yiguang Ju. Flame Propagation Enhancement by Plasma Excitation of Oxygen. Part 1 [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157: 1906-1915.
- [13] Timothy M Ombreello, Sang Hee Won, Yiguang Ju. Flame Propagation Enhancement by Plasma Excitation of Oxygen. Part 2 [J]. *Combustion and Flame*, 2010, 157: 1916-1928.
- [14] Klimov A, Bityurin V, Kuznetsov A External and Internal Plasma-Assisted Combustion [R]. *AIAA* 2003-698.
- [15] Liang Wu, Alexander A Fridman, Andrey Yu. Kinetics of Plasma Assisted Combustion at Low Reduced Electric Fields [R]. *AIAA* 2010-1593.
- [16] Takita K, Abe N, Masuya G. Ignition Enhancement by Adding of NO and NO_2 from a N_2/O_2 Plasma Torch in a Supersonic Flow [J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2489-2496.
- [17] 郭 鹏,陈 正. NO_x 对甲烷/空气着火过程的影响 [J]. *燃烧科学与技术*, 2010, 16(5): 472-476.

(编辑:梅 瑛)