正癸烷四步高温总包机理构建与验证*

苟冰冰,王 安,王静波,余 徽

(四川大学 化学工程学院,四川 成都 610065)

摘 要: 燃烧数值模拟受控于化学反应机理的物种和反应数量,为减小机理规模,构建了包含8个组分(C₁₀H₂₂,O₂,C₂H₄,CO,H₂,CO₂,H₂O,N₂)并带有修正函数的正癸烷四步高温总包反应机理。以烷烃高温宏观氧化反应路径分析为基础,将正癸烷燃烧过程分解为长链烃裂解为中间烃、中间烃氧化为CO、CO氧化为CO₂等三个宏观过程,其中裂解反应是点火延迟时间的主控因素,而氧化释热过程则对层流火焰速度和点火延迟时间均有显著影响。以点火延迟时间和层流火焰速度为优化目标,通过文献比选并调试得到指定工况下的初始动力学数据;结合两个正癸烷骨架机理的模拟数据,采用以当量比与压力为自变量的二元函数对裂解和氧化过程的Arrhenius公式的指前因子进行修正。在温度T=1000~2000K,压力p=0.1~0.3MPa,当量比Φ=0.5~1.5的工况下,利用Chemkin-Pro软件计算了总包机理的绝热火焰温度、点火延迟时间、层流火焰速度,计算结果与实验数据和骨架机理的计算结果吻合较好。运用该总包机理对本生灯火焰进行数值模拟,取得了与实验一致的火焰温度和组分浓度变化。研究范围内该总包机理满足正癸烷的主要燃烧特性,同时大幅降低了反应规模,适合正癸烷高温燃烧的工程应用。
 关键词: 正癸烷;总包机理;绝热火焰温度;点火延迟时间;层流火焰速度;本生灯
 中图分类号: O643
 文献标识码: A

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 210434

A Four-Step Global Kinetic Mechanism for High-Temperature Combustion of *n*-Decane

GOU Bing-bing, WANG An, WANG Jing-bo, YU Hui

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Combustion numerical simulation is subject to the number of species and reactions in chemical reaction mechanism. In order to reduce the scale of mechanism, a four-step overall kinetic mechanism for the high-temperature combustion of *n*-decane with modified functions was presented and studied, including eight components ($C_{10}H_{22}$, O_2 , C_2H_4 , CO, H_2 , CO_2 , H_2O , N_2). Based on the analysis of macroscopic oxidation reaction paths of alkanes at high temperature, the combustion process is decomposed into three macroscopic processes. Firstly, long chain hydrocarbon is cracked into intermediate hydrocarbons, intermediate hydrocarbons are then oxidized to CO, and finally CO is oxidized to CO_2 . In these processes, the ignition delay time is mainly controlled by the cracking process, and the oxidation heat release process has an obvious effect on both the laminar flame speed and the ignition delay time. Taking ignition delay time and laminar flame speed as optimization objectives, the initial kinetic data were obtained under specified working conditions through literature comparison and

^{*} 收稿日期: 2021-07-04; 修订日期: 2021-09-27。

基金项目:国家自然科学基金 (91841301)。

作者简介: 荷冰冰, 硕士生, 研究领域为燃烧数值模拟。

通讯作者:余徽,博士,教授,研究领域为燃烧数值模拟。

引用格式: 苟冰冰, 王 安, 王静波, 等. 正癸烷四步高温总包机理构建与验证[J]. 推进技术, 2022, 43(11):210434.
 (GOU Bing-bing, WANG An, WANG Jing-bo, et al. A Four-Step Global Kinetic Mechanism for High-Temperature Combustion of *n*-Decane[J]. Journal of Propulsion Technology, 2022, 43(11):210434.)

debugging. Based on the simulation data of two *n*-decane skeleton mechanisms, the pre-exponential factors of the Arrhenius formula for cracking and oxidation processes were modified by binary functions with equivalence ratio and pressure as independent variables. The adiabatic flame temperature, ignition delay time and laminar flame speed were calculated by Chemkin-Pro software under the conditions of temperature (T=1000~2000K), pressure (p=0.1~0.3MPa), equivalence ratio (Φ =0.5~1.5). And the calculated results were in good agreement with the experimental data and the calculation results of the skeleton mechanisms. The numerical simulation of Bunsen burner flame was carried out by this mechanism, and the change of flame temperature and component concentration was obtained in accordance with the experimental results, which verified the feasibility of the application of this global mechanism in combustion simulation. In certain conditions, the global mechanism could predict the main combustion characteristics of *n*-decane, while greatly reducing the scale of the reaction, which is suitable for engineering applications of *n*-decane combustion at high-temperature.

Key words: n-Decane; Global mechanism; Adiabatic flame temperature; Ignition delay time; Laminar flame speed; Bunsen burner

1 引 言

煤油的组分十分复杂,国内外学者常采用替代 燃料开展其燃烧的相关研究^[1]。正癸烷被视为煤油 的典型替代燃料之一[2-3],且国内外已发展了许多正 癸烷的详细动力学机理和简化动力学机理。详细机 理虽能在非常宽的范围内对燃料的燃烧特性进行精 确预测,但其包含了成百上千的组分与反应[4-5],利用 有限速率模型将其耦合到流场计算时需要求解的组 分输运方程过多,计算量巨大;而且在求解快反应的 微分方程时,计算会存在"刚性"问题。目前在亚燃 领域较流行的火焰面模型^[6]虽可以高效地耦合详细 机理,但该模型在复杂燃烧模式和超燃中的应用还 有待进一步研究^[7-8]。简化机理在详细机理的基础上 减少了大部分物种和反应,但目前正癸烷简化机理 物种数大都在40~100^[5,9-10]。更多的物种和反应数虽 可能提供更高的机理精度或更宽的适用范围,但燃 烧反应与复杂流动对计算资源的竞争仍是一对突出 矛盾。因此,构建精度适当的总包反应以降低运算 负荷对燃烧数值模拟具有重要意义。

总包机理描述宏观现象,其反应式为宏观经验 表达式,所含物种较少,它的形式和构建方法各有不 同。如钟北京等^[11]从骨架机理出发,利用计算奇异 摄动法(CSP)得到包含38个组分34步反应的正癸烷 总包简化机理,在较宽范围内验证了该机理;相较于 骨架机理,其得出的总包简化机理反应数大大减少, 但物种数仍然较多,且在模拟计算时,需要对准稳态 物种进行迭代计算,影响了计算效率。Choi等^[12]假 设煤油经过一步不可逆反应生成CO和H₂,再加上 CO与H₂的多步反应,构建了煤油的十步准总包反应

机理,该机理计算的点火延迟时间与实验数据吻合 较好;且作者使用该机理对煤油/氧气同轴剪切喷嘴 的燃烧流场进行数值分析,得到了较好的流场分布。 运用这种方法构建的多步准总包机理物种和反应数 都较少,计算出的火焰速度与简单几步反应的计算 结果区别不大,其主要优点是考虑了烃类燃烧裂解 特性,对燃烧气体成分和温度做了进一步改善。其 他更简洁的机理有 Westbrook 等^[13]构建的能体现燃 料燃烧特性的烷烃一步和两步总包反应,但反应的 适用范围较窄,在高当量比(**Φ**>1.1)下预测的层流火 焰速度偏大。Franzelli 等^[14]采用三组分替代燃料提 出了一种具有煤油热物理性质的两步反应机理,引 入以当量比为变量的一元函数对 Arrhenius 公式中的 指前因子进行修正,使得该机理的层流火焰速度在 较宽范围内与详细机理模拟结果相吻合;但因该机 理不含氢气,在高当量比时对绝热火焰温度的预测 偏高。侯凌云等^[15]利用 Franzelli 等^[14]构建的两步机 理计算了超声速燃烧数值模拟,结果表明两步机理 与实验数据吻合良好,且比一步机理更接近真实燃 烧过程。Hautman等^[16]构建了烷烃的四步反应,其反 应的速率方程以添加其他组分影响的方式进行了重 构,预测了部分烃类燃烧时系统的主要物种分布,但 烃类最高碳原子数为8,且缺乏点火延迟时间、层流 火焰速度等信息。综上,总包反应的优势在于物种 数少,计算速率快;通过合理地设置有限物种和反应 数,并针对具体反应情况引入相关修正系数,可在一 定范围内较准确预测燃料的点火、火焰传播等燃烧 特性,为大规模数值计算提供一条可行的工程路径。

本文从烷烃先裂解再氧化的机理假设出发,基 于实验数据和两个骨架机理的模拟结果,构建了包 含 8 个组分的正癸烷四步高温总包反应机理,且运用 双参数修正函数对机理前两步反应的指前因子进行 了修正。在温度 1000~2000K、压力 0.1~0.3MPa、当量 比 0.5~1.5 的范围内,利用 Chemkin-Pro软件对总包机 理的绝热火焰温度、点火延迟时间、层流火焰速度等 燃烧特性进行了模拟计算;并使用 Fluent软件对总包 机理进行了本生灯火焰的验证。

2 总包机理的构建

2.1 正癸烷总包反应路径构建

对燃料燃烧特性的表达是判断机理精度的关键 指标,可以通过绝热火焰温度、点火延迟时间、层流 火焰速度等检验构建的总包机理。

典型的正癸烷总包机理分为一步、两步和多步 反应机理^[17]。一步总包机理涉及的组分只有5个 (C₁₀H₂₂,O₂,CO₂,H₂O,N₂),计算速度最快,其反应式为

 $C_{10}H_{22}+15.5O_2 \longrightarrow 10CO_2+11H_2O$ (1)

图1计算了利用该5个组分在p=0.1MPa、初始T= 300K时的绝热火焰温度,可以看出,一步总包机理对 绝热火焰温度的预测过高,与郭俊江等^[18]构建的包 含709个组分和2793个反应的正癸烷骨架机理 (S709)的绝热火焰温度相比,最大相对误差为 28.8%,这是因为一步反应未考虑会降低总反应热和 绝热火焰温度的CO/CO,平衡和H,/H,O平衡。

两步总包机理考虑了 CO/CO₂平衡,包含了 6个 组分(C₁₀H₂₂,O₂,CO,CO₂,H₂O,N₂),其反应式为

$$C_{10}H_{22}+10.50_{2} \longrightarrow 10C0+11H_{2}0$$
 (2)

 $CO+0.5O_2 \longrightarrow CO_2 \tag{3}$

如图1所示,组分中增加了CO使得机理对火焰 温度的预测较为准确,但该机理不含H₂/H₂O平衡,导 致绝热火焰温度在Φ>1.5时仍然偏大,与S709相比 最大误差为12.6%。此外,图2为Φ=1.0,p=0.1MPa工 况下,利用Franzelli等^[14]构建的两步机理计算的正癸 烷高温点火延迟时间,与实验数据^[19]的平均相对误 差达85.8%,这是由于两步机理缺乏中间烃类的形 成。通过敏感性分析得出,该机理的第一步反应既 控制点火延迟时间又控制层流火焰速度的误差变化 趋势相反,使机理满足对层流火焰速度的误差变化 趋势相反,使机理满足对层流火焰速度的预测时,却 不能合理预测点火延迟时间。因此,为了较为合理 地预测正癸烷的燃烧特性,还应考虑H₂/H₂O平衡和 中间烃类的生成。

分析烷烃燃烧的过程机理可以发现,低温时(T< 1000K),烷烃氧化燃烧包含点火延迟的负温度系数



Fig. 1 Comparison of simulated adiabatic flame temperature with simulation results of different mechanisms for *n*-decane combustion



Fig. 2 Comparison of experimental ignition delay time with simulation results of 2-step mechanism for *n*-decane combustion

效应,对过程特征的精确再现往往涉及复杂中间组 分和反应^[20],运算负荷巨大^[21];而工程上研究较多的 现代航空发动机及超燃发动机的燃烧室正常工作温 度多大于1000K^[22-23],对应的高温反应路径相对简 单^[24]。故有望得到精度较高正癸烷高温总包机理。

Hautman 等^[16]通过高温流动反应器实验获得了 大量碳氢化合物氧化过程的种类分布,并对氧化过 程进行了定性分析,提出了高链烷烃的高温氧化过 程可由三个宏观过程表示,任何不考虑这些过程的 机理都不能正确预测燃料的能量释放。首先,高链 烷烃裂解转化为较小的中间烃类,主要是烯烃;而后 中间烃类被氧化成CO,CO随后被氧化成CO₂。Wang 等^[25]通过分析烷烃预混火焰的计算结构得出,在高 温燃烧过程中,无论系统中是否存在分子氧,大的燃 料分子通常首先被分解成几个小的分子,然后这些 小分子被氧化产生最终的燃烧产物。这与Hautman 等^[16]提出的裂解-氧化-氧化等三个宏观过程一致。 裴闪闪等^[26]通过理论计算指出裂解有利于点火,且 点火延迟时间随裂解程度的增大而缩短,因此第一 个裂解过程可控制点火延迟时间;后两个过程是小 分子氧化燃烧过程,释放大量热量,对点火延迟时间 和层流火焰速度都有影响。

综上,为准确描述长链烃的绝热火焰温度、点火 延迟时间、层流火焰速度等燃烧特性,参考 Hautman 等^[16]构建的烷烃四步反应路径,提出包含长链烃裂 解、小分子燃烧、H₂/H₂O平衡、CO/CO₂平衡的四步总 包反应。为减少总包机理物种数,可将主要裂解产 物作为中间组分的替代物。如张海燕等^[27]构建的石 油一次反应中,就以主要裂解产物C₂H₄,C₂H₆等为生 成物来代表石油产品的裂解过程。李国娜等^[28]的研 究结果表明,正癸烷裂解主要产物为H₂,CH₄,C₂H₄, C₂H₆等,其中最大的组分是C₂H₄,因此,可将C₂H₄作为 替代物。故本文包含组分数最少(C₁₀H₂₂,O₂,C₂H₄, CO,H₂,CO₂,H₂O,N₂)的四步总包机理为

$$C_{10}H_{22} \longrightarrow 5C_2H_4 + H_2 \tag{4}$$

$$C_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \tag{5}$$

$$H_2 + 0.50_2 \longrightarrow H_20$$
 (6)

$$CO+0.5O_2 \longrightarrow CO_2$$
 (7)

利用该 8 个组分计算的绝热火焰温度如图 1 所示,计算结果与 S709 的最大误差为 2.3%,与 Xiao 等^[9]构建的包含 96 个组分和 256 个反应的正癸烷骨架机理(S96)的计算结果相比最大误差为 0.75%,相对误差小于 5%,说明四步机理有较好的火焰温度再现性。

为得出四步机理的初始指前因子、活化能、浓度 指数等化学动力学数据,通过查阅文献等得出参考 数据,再将四步机理在p=0.1MPa, $\Phi=0.5$ 和1.0时的点 火延迟时间和层流火焰速度的模拟结果与实验数据 做对比,对参考的动力学数据进行相应调整,最终结 果如表1所示。其中,R1(反应式(4))的初始指前因 子及活化能参考了张海燕等^[27]列出的煤油裂解制乙 烯的模型参数,作者归纳出煤油一次反应生成H₂, CH₄,C₂H₄等的指前因子和活化能分别为5.19×10¹⁴和 6.3×10⁴~6.8×10⁴ cal·mol⁻¹。总包反应描述的是宏观 过程,R1考虑的是长链烷烃的裂解特性,并不代表裂 解的一次反应,因此,在多次试算调整后,最终确定 了 R1的动力学参数。R2(反应式(5))、R3(反应式 (6))、R4(反应式(7))的动力学参数分别参考了 Cantera 所提供的乙烯两步反应、Fluent 所提供的氢气一 步反应和 Franzelli等^[14]构建的煤油两步机理。

2.2 修正函数的引入

点火延迟时间受点火温度、压力、反应物组成及 浓度等影响,并满足Arrhenius形式的关系^[29],如式 (8)所示。层流火焰速度受未燃气体温度、压力、当 量比、燃料类型等影响。随着未燃气体温度的升高 和压力的减小,层流火焰速度会增大;除了富燃混合 气,当量比对燃料的火焰传播速度的影响首先是由 它对火焰温度的作用导致的。层流火焰速度随压力 和温度的变化关系可近似为式(9)^[14,30-31]。

$$\tau = A [\operatorname{Fuel}]^{\alpha} [\operatorname{O}_2]^{\beta} [\operatorname{M}]^{\gamma} e^{\frac{\omega_a}{RT}}$$
(8)

$$S_{\rm L}(p,T_{\rm u}) \propto S_{\rm L}(p_0,T_0) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\alpha_{\rm r}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha_{\rm r}} \tag{9}$$

式中 τ 为点火延迟时间,s;A为指前因子,[Fuel], [O₂],[M]分别为燃料、氧化剂和第三体(如Ar,N₂)的 摩尔浓度,mol·m⁻³; α , β , γ 分别表示点火延迟时间对 燃料、氧化剂和第三体浓度的依赖程度;T为点火温 度,K; E_a 为宏观活化能,cal·mol⁻¹;R为通用气体常数, 为8.314J·mol⁻¹·K⁻¹; S_L 为层流火焰速度,cm·s⁻¹;p为 压力,Pa; α_p 和 α_r 分别表示压力指数和温度指数; T_a 为 未燃气体温度,K;下标为0代表参考态。

总包机理适用范围普遍较窄,结合前人经验^[14],可通过修正速率方程的方法来扩大适用范围和提高预测精度。因此,根据点火延迟时间和层流火焰速度的主要影响因素,本文引入以当量比与压力为自变量的二元函数对Arrhenius公式的指前因子进行修正。

为探究四步机理对点火延迟时间和层流火焰速 度的影响程度,在初始T=1200K和1600K,p=0.1MPa, Φ =0.5和1.0工况下的温度对点火延迟时间敏感性 分析,如图3所示,选取的值为各反应式的敏感性 最大(小)值;图4为在未燃气体T=400K,p=0.1MPa, Φ =0.5和1.0条件下的层流火焰速度敏感性分析。 如图4所示,层流火焰速度主要受R2控制;而点火延

Table 1 Initial kinetic data of the four-step mechanism (Units: mol, cm³, s, cal·mol⁻¹, K.)

	R1	R	2	F	3	R4	
Pre-exponential factor A	3.54×10 ¹¹	7.7×10 ⁹		8×10 ⁷		4.5×10 ¹⁰	
Activation energy $E_{\rm a}$	5.5×10^4	3.55×10 ⁴		4×10 ³		2×10 ⁴	
Reaction exponents	0.9	C_2H_4	0.6	H_2	0.8	CO	1
		O_2	0.55	O_2	0.6	0_2	0.5



Fig. 3 Analysis of temperature sensitivity at different temperature and equivalence ratio (p=0.1MPa)

迟时间受R1和R2同时控制,且R1在较低温时对点 火延迟的贡献大于在较高温时。这是由于R1为裂解 吸热反应,较低温时裂解率不大,点火延迟受R1控 制;较高温时,裂解率增大,生成较多中间烃,中间烃 燃烧释放大量热量影响系统温度,使得点火延迟时 间受消耗中间烃的R2控制。综上,根据反应具体条 件对R1和R2的反应速率常数进行修正,使R1和R2 在一定条件下分别主控点火延迟时间和层流火焰速 度,可望解决前文所述的两步机理不能同时高精度 预测点火延迟时间和层流火焰速度的问题。

为获得四步机理在温度 T=1000~2000K、压力 p= 0.1~0.3MPa、当量比 Φ=0.5~1.5 工况下的指前因子修 正值,需点火延迟时间、层流火焰速度等实验数据, 但鉴于此条件下正癸烷的相关实验数据并不全面, 本文同时采用 S709^[18]和 S96^[9]骨架机理数据作为参



Fig. 4 Sensitivity analyses on laminar flame speed at different equivalence ratio (*T*=400K, *p*=0.1MPa)

考值。将所得修正值列表并拟合,得到修正函数分 别为式(10)和式(11),其系数如表2所示,而修正后 R1与R2的Arrhenius方程分别为式(12)和式(13),修 正函数 $f_1(\phi, p)$ 和 $f_2(\phi, p)$ 的分布如图5所示。式中 E_s 为活化能,J·mol⁻¹。

$$f_1(\phi,p) = \frac{1}{3.54} \cdot \frac{m_1 - m_2 \ln \phi + m_3 (\ln \phi)^2 - m_4 \ln p + m_5 (\ln p)^2}{1 - m_6 \ln \phi - m_7 (\ln \phi)^2 + m_8 (\ln \phi)^3 - m_9 \ln p + m_{10} (\ln p)^2}$$
(10)

	Table 2 Coefficients for the two correction functions											
	<i>i</i> =1	<i>i</i> =2	<i>i</i> =3	<i>i</i> =4	<i>i</i> =5	<i>i</i> =6	<i>i</i> =7	<i>i</i> =8	<i>i</i> =9	<i>i</i> =10	<i>i</i> =11	
m_{i}	0.75159	2.00067	6.00673	1.2415	4.5846	1.8121	0.60114	0.67109	0.0896	0.2238	_	
n_i	2.011491	6.542491	6.831384	2.141292	0.154128	0.00494	0.096229	5.0370886	4.379396	0.267105	0.043953	

$$f_{2}(\phi, p) = \frac{1}{0.77} \cdot \frac{n_{1} - n_{2}\phi + n_{3}\phi^{2} - n_{4}\phi^{3} + n_{5}p + n_{6}p^{2}}{1 - n_{7}\phi - n_{8}\phi^{2} + n_{9}\phi^{3} + n_{10}p - n_{11}p^{2}}$$
(11)

$$k_1 = A_1 f_1(\phi, p) e^{\frac{E_{s,1}}{RT}}$$
 (12)

$$k_2 = A_2 f_2(\phi, p) e^{-\frac{E_{*2}}{RT}}$$
 (13)

3 机理模拟结果

图 6 为 S709, S96 和四步总包机理在 Φ=0.5, 1.0, 1.5, 初始 T=1000~2000K, p=0.1MPa, 0.3MPa 工况下, 对点火延迟时间的模拟结果与实验值^[19,26]的对比,



Fig. 5 Value of correction functions at p=0.1MPa and $\Phi=$ 0.5~1.5

Chemkin-Pro计算时定义温度梯度达到最大值的时间为 点火延迟时间。如图6所示,在不同当量比下,点火延迟 时间均随温度的升高和压力的增大而缩短。在不同当 量比下,四步机理的模拟结果与上述骨架机理均较为 吻合。

在 **Φ**=0.5, *p*=0.1MPa时,总包机理与S709的平均相 对误差为15.5%。在较低温时(*T*=1000~1100K)总包机 理预测结果偏低,这是因为 **Φ**和*T*较小时, C₁₀H₂₂含量较 少且裂解率较低,导致 R1对层流火焰速度影响较大 (如图4所示),若取较小的*f*₁值使点火延迟时间延长,则 层流火焰速度的误差会显著增大。为兼顾层流火焰速 度的计算精度,选取了较大的 f_1 值,导致点火延迟时间 偏短。 Φ =1.5时,总包机理的模拟结果在较低温时与骨 架机理吻合较好。较高温(T=1400~2000K)时的结果 偏高,这是因为随着压力和温度的升高,R2对点火延迟 的影响增大,若取较大的 f_2 值使点火延迟时间缩短,则 层流火焰速度的误差会增大。考虑到层流火焰速度的 计算精度,选取了较小的 f_2 值(也有助于函数 f_2 的光滑 性),导致较高温区的点火延迟时间偏长。

图 7为 S709, S96 和四步总包机理在 Φ =0.5~1.5, 初始 T=360, 400, 470K, p=0.1, 0.2, 0.3MPa 的工况下, 对层流火焰速度的模拟结果与实验值^[32-33]的对比。







Fig. 7 Comparison of the simulation results of 4-step mechanism and skeletal mechanisms with experimental laminar flame speed for *n*-decane combustion

如图 7 所示, S96 的计算结果在富燃时与实验数据相 比较小, S709 和总包机理整体与实验数据吻合较 好。*T*=400K, *p*=0.1, 0.2, 0.3MPa时, 总包机理的模拟 值与实验数据(文献[33])的平均相对误差分别为 4.6%, 3.7%, 5%; 与 S709 相比平均相对误差分别为 6%, 7.4%, 7.6%, 表明总包机理可以较好地预测正癸 烷/空气混合物在 *Φ*=0.5~1.5, *p*=0.1~0.3MPa下的层流 火焰速度。

4 本生灯数值模拟

为进一步验证四步总包机理,采用二维对称模型对本生灯火焰进行模拟,同时模拟计算了Fluent自带正癸烷一步机理,并与颜应文等^[34]的实验结果进行对比。选用文献中的工况3进行模拟,燃油流量为2.5×10⁻⁸m³·s⁻¹,空气流量为1.8056×10⁻⁴m³·s⁻¹,进口温度为430K,油气比为0.0835。计算时,采用标准*k-e*

湍流模型和模拟湍流与化学反应相互作用的涡耗散概念(EDC)模型。

图 8 为本生灯火焰的温度分布云图。图 9(a) 为轴线处温度沿轴向的分布曲线图,图 9(b)为轴 线处组分浓度变化图,从图 8,9中可以看出,四步 机理模拟的温度上升趋势与实验数据基本一致,最 高温度为 2117K,且轴向组分的变化趋势与实验数 据基本一致;而一步机理最高温度达 2500K,与实 验数据相比误差较大,且一步机理的延迟过长,导 致轴线处温度和组分浓度从距出口 1cm 左右才开 始变化。两个机理的温度达到最大值后急剧下 降,这主要是因为总包机理的中间组分过少,这一 现象也与颜应文等验证的 23 步机理的变化趋势相 同。总体来说,相较于一步机理,四步总包机理能 够较为准确地模拟出火焰的温度分布和组分浓度 的变化。



Fig. 8 Contours of temperature of Bunsen burner flame



Fig. 9 Temperature and species concentration change of Bunsen burner flame centerline

5 结 论

通过本文研究,得到如下结论:

(1)本文基于长链烷烃氧化的三个宏观过程构

建了含有8个组分($C_{10}H_{22}$, O_2 , C_2H_4 ,CO, H_2 , CO_2 , H_2O , N₂)的正癸烷四步高温总包反应机理。该机理包含长 链烃裂解、小分子燃烧、 H_2/H_2O 平衡和CO/CO₂平衡, 具有较好的火焰温度再现性,其绝热火焰温度计算 结果与 S709 和 S96 的计算结果相比最大误差分别为 2.3% 和 0.75%。

(2)以点火延迟和层流火焰速度为优化目标,采 用以当量比与压力为自变量的二元函数对机理的前 两步反应的指前因子进行修正,适当增大了该机理 的适用范围。修正后的四步机理在温度*T*=1000~ 2000K、压力*p*=0.1~0.3MPa、当量比*Φ*=0.5~1.5的工况 下,对点火延迟时间和层流火焰速度的预测较为合 理。利用该总包机理对本生灯火焰进行模拟计算, 与一步机理和实验值对比表明,该总包机理总体上 能较好地反应火焰燃烧过程中的温度和组分浓度 变化。

(3)本文构建的四步高温总包机理既能较好地 预测正癸烷的主要燃烧特性,又能提高燃烧数值模 拟速率,具有较好的工程应用前景。

致 谢:感谢国家自然科学基金的资助。

参考文献

- [1] 李树豪,刘建文,李 瑞,等.碳氢燃料燃烧机理的 自动简化[J].高等学校化学学报,2015,36(8): 1576-1587.
- [2] 曾 文,刘 靖,张治博,等.一种新的 RP-3 航空煤 油模拟替代燃料[J]. 航空动力学报,2017,32(10): 2314-2320.
- [3] 王慧汝,金 捷,王静波,等.正癸烷燃烧机理及航空煤油点火延时动力学模拟[J].高等学校化学学报, 2012,33(2):341-345.
- [4] Charles K W, William J P, Olivier H, et al. A Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Combustion of n-Alkane Hydrocarbons from n-Octane to n-Hexadecane [J]. Combustion and Flame, 2008, 156(1).
- [5] 刘建文,熊生伟,马雪松,等.正癸烷燃烧详细反应 机理的构建及简化[J].推进技术,2012,33(1):64-68. (LIU Jian-wen, XIONG Sheng-wei, MA Xuesong, et al. Development and Reduction of n-Decane Detailed Combustion Reaction Mechanism [J]. Journal of Propulsion Technology, 2012, 33(1):64-68.)
- [6] Peters N. Laminar Diffusion Flamelet Models in Non-Premixed Turbulent Combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1984, 10(3): 319-339.
- [7] 杨 越,游加平,孙明波.超声速燃烧数值模拟中的 湍流与化学反应相互作用模型[J].航空学报,2015, 36(1):261-273.
- [8] 吴 坤,范学军.超声速燃烧数值模拟中复杂化学反应的建模方法[J].空气动力学学报,2020,38(3): 552-576.

- [9] Xiao G. A Novel Integrated Strategy for Construction of a 96-Species n-Decane Skeletal Mechanism with Application to Ignition Delay Tester[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(5): 6367-6382.
- [10] Stephen P Z, Stephen D K, Frederick L D. Modeling Concepts for Larger Carbon Number Alkanes: A Partially Reduced Skeletal Mechanism for n-Decane Oxidation and Pyrolysis [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(2).
- [11] 钟北京,姚 通,文 斐.基于特征值分析的正癸烷 骨架和总包简化机理[J].物理化学学报,2014,30 (2):210-216.
- [12] Choi J Y. A Quasi Global Mechanism of Kerosene Combustion for Propulsion Applications [R]. AIAA 2013-5853.
- [13] Westbrook C K, Dryer F L. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames
 [J]. Combustion Science and Technology, 1981, 27(1-2): 31-43.
- [14] Franzelli B, Riber E, Sanjosé M, et al. A Two-Step Chemical Scheme for Kerosene-Air Premixed Flames[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(7): 1364-1373.
- [15] 侯凌云,牛东圣,潘鹏飞,等.煤油总包反应机理对 超声速燃烧的影响[J].推进技术,2013,34(7):938-943. (HOU Ling-yun, NIU Dong-sheng, PAN Pengfei, et al. Effects of Kerosene Global Reaction Mechanisms on Supersonic Combustion[J]. Journal of Propulsion Technology, 2013, 34(7):938-943.)
- [16] Hautman D J, Dryer F L, Schug K P, et al. A Multiple-Step Overall Kinetic Mechanism for the Oxidation of Hydrocarbons [J]. Combustion Science and Technology, 1981, 25(5/6): 219-235.
- [17] Simmie J M. Detailed Chemical Kinetic Models for the Combustion of Hydrocarbon Fuels [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29(6): 599-634.
- [18] 郭俊江,唐石云,李 瑞,等.高碳烃宽温度范围燃烧机理构建及动力学模拟[J].物理化学学报,2019, 35(2):182-192.
- [19] 陈其盛,窦志国,李 兰.甲苯、正癸烷点火延迟的激波管实验研究[J].含能材料,2015,23(10):971-976.
- [20] 王 俊,杨 鹤,田华宇,等.燃料分子的低温氧化 及其与抗爆性关系的研究进展[J].石油学报(石油加 工),2019,35(5):1033-1044.
- [21] 王利民,韩义勇,刘宗宽,等.柴油喷雾火焰低温燃 烧大涡模拟研究[J].天津大学学报(自然科学与工程 技术版),2020,53(4):349-357.
- [22] 樊孝峰,王江峰,赵法明,等.煤油简化化学反应机 理在超燃数值模拟中的应用[J].空气动力学学报, 2018,36(6):974-982.

- [22] 姚艳玲,代 军,黄春峰.现代航空发动机温度测试 技术发展综述[J].航空制造技术,2015(12):103-107.
- [24] 甯红波,李泽荣,李象远.燃烧反应动力学研究进展[J].物理化学学报,2016,32(1):131-153.
- [25] Wang H, Xu R, Wang K, et al. A Physics-Based Approach to Modeling Real-Fuel Combustion Chemistry, I: Evidence from Experiments, and Thermodynamic, Chemical Kinetic and Statistical Considerations [J]. Combustion and Flame, 2018, 193: 502-519.
- [26] Pei S S, Wang H Y, Zhang X W, et al. Experimental Measurement of Ignition Delay Times of Thermally Cracked n-Decane in a Shock Tube[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(3): 3262-3269.
- [27] 张海燕,王宗祥.大庆馏分油热裂解制乙烯反应动力学数学模型(I)[J].大庆石油学院学报,1985(1):1-10.
- [28] 李国娜,李春迎,王渭娜,等.吸热型碳氢燃料正癸 烷热裂解机理、热沉及产物分布的理论研究[J].燃料 化学学报,2013,41(9):1136-1145.
- [29] Davidson D F, Hanson R K. Interpreting Shock Tube Ig-

nition Data [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2010, 36(9): 510-523.

- [30] Metghalchi M, Keck J C. Burning Velocities of Mixtures of Air with Methanol, Isooctane, and Indolene at High Pressure and Temperature [J]. Combustion and Flame, 1982, 48: 191-210.
- [31] Gu X J, Hag M Z, Lawes A M, et al. Laminar Burning Velocity and Markstein Lengths of Methane-Air Mixtures
 [J]. Combustion and Flame, 2000, 121(1-2): 41-58.
- [32] Kumar K, Sung C. Laminar Flame Speeds and Extinction Limits of Preheated n-decane/O₂/N₂ and n-dodecane/O₂/N₂ Mixtures [J]. Combustion and Flame, 2007, 151 (1-2): 209-224.
- [33] Xin Hui, Sung C. Laminar Flame Speeds of Transportation-Relevant Hydrocarbons and Jet Fuels at Elevated Temperatures and Pressures [J]. Fuel, 2013, 109: 191-200.
- [34] 颜应文,戴 超,李井华. RP-3航空煤油替代燃料简化机理及其验证[J]. 航空动力学报,2016,31(12): 2878-2887.

(编辑:朱立影)