

H₂/O₂可燃系统着火时间的极值和临界特性研究及应用

陈建华^①, 张会强^{②*}, 李卓毅^②, 张贵田^①

① 西北工业大学航天学院, 西安 710072;

② 清华大学工程力学系, 北京 100084

* E-mail: zhanghq@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2007-09-26; 接受日期: 2008-08-28

摘要 提出了 P - T 图上反映可爆平面着火时间分布特征的极小值 L 曲线、极大值 H 曲线和临界值 C 曲线, 其与临界爆炸曲线一起, 使得人们对 P - T 图上任一状态点能否爆炸以及爆炸过程实现的快慢能够获得全面了解. 这 3 条曲线可以用 $1.2k_1=k_s[M_s]$, $(k_{11}/k_{10}+1)k_1=k_s[M_s]$ 和 $2k_1=k_s[M_s]$ 来描述, 从而为这些表达式赋予了物理解释, 同时也为建立这 3 条曲线提供了新的途径. 基于着火时间的等值线图, 用热爆炸理论阐述了爆炸临界曲线具有“Z”字形. 进一步, 基于着火时间预测平板混合层超燃过程的点火距离, 得到了合理的结果.

关键词

着火延迟时间
热爆炸
详细化学反应
Semenov 系统
超燃

1 引言

氢气作为燃料有着广泛应用的前景, 特别是在超音速燃烧中. 研究氢气的点火特性对安全高效使用氢气非常重要.

Semenov 系统是一个密闭均匀搅拌容器, 其系统特性完全由化学反应过程控制, 是研究燃料着火特征的重要途径和方式. 针对 H₂/O₂-Semenov 系统, 基于热爆炸理论已经开展了大量研究, 但该理论无法解释实验发现的第二爆炸曲线以及三个爆炸极限之间的转点, 而只有详细化学动力学才能模拟这一现象. Law 等采用化学敏感性分析研究对冲火焰的各个爆炸极限的控制反应^[1-3], 获得了能描述第二爆炸极限的表达式, $2k_1=k_9[M_9]$, 但爆炸极限的转点问题仍不明确. 此外这些研究结果不能提供可爆系统其爆炸发生快慢的信息. 因此, 人们又开展了着火时间的研究, 但着火延迟时间和温度的关系研究得较多^[4-6], 而与压强的关系研究很少, 并且着火时间的研究没

有和三个爆炸极限联系起来.

本研究旨在将着火延迟时间和爆炸曲线结合起来, 从而使人们不仅能够获得是否发生热爆炸的信息, 而且在发生热爆炸情况下还能够获得热爆炸发生快慢的信息. 同时, 试图将热爆炸理论与详细化学动力学模拟结果结合起来, 来解释“Z”形爆炸曲线. 在此基础上, 将获得的 H₂/O₂-Semenov 系统的着火时间的研究结果应用到平板混合层超燃问题中, 以检验其对工程实际的参考价值.

2 数值模拟方法

Semenov 系统是最简单的着火系统, 能够基于详细化学反应机理开展着火过程的研究, 其研究结果对工程试验具有重要作用. 该系统的能量方程如下:

$$\rho C_V \frac{dT}{dt} = \sum Q_k \omega_k W_k - (\alpha S/V) \cdot (T - T_a), \quad (1)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\omega_k W_k}{\rho}, \quad (k=1, \dots, K), \quad (2)$$

其中 ρ 为气体密度; C_V 为混气定容比热容; T 和 T_a 分别

是混气和环境温度, 在本文, 环境温度取常温 300 K; Q_k 和 ω_k 分别为 k 组分的内能和反应速率; Y_k 和 W_k 分别为第 k 种组分的质量百分数和分子量; α , S 和 V 分别是换热系数、外表面积和系统体积, 把 $\alpha S/V$ 记为 L , 代表散热的强弱, 单位 $W/(cm^3 \cdot K)$.

对H₂/O₂热爆炸系统, 在数值模拟中考虑了 9 种组分、19 种反应, 如表 1 所示^[2]. 各种组分的热物性数据从 GRI 网站 (http://www.me.berkerley.edu/gri_mech/)获得.

表 1 H₂/O₂反应机理及速率常数 k_s ^{a)}

反应	A	β	E_a
1) H+O ₂ =OH+O	5.13×10 ¹⁶	-0.8	16507.0
2) O+H ₂ =OH+H	1.80×10 ¹⁰	1.0	8826.0
3) OH+H ₂ =H ₂ O+H	1.17×10 ⁹	1.3	3626.0
4) 2OH=O+H ₂ O	6.00×10 ⁸	1.3	0.0
5) H+O ₂ +M=HO ₂ +M ^{b)}	2.10×10 ¹⁸	-1.0	0.0
6) H+O ₂ +O ₂ =HO ₂ +O ₂	6.70×10 ¹⁹	-1.4	0.0
7) H+O ₂ +N ₂ =HO ₂ +N ₂	6.70×10 ¹⁹	-1.4	0.0
8) H ₂ +M=H+H+M ^{c)}	2.23×10 ¹²	0.5	92600.0
9) O ₂ +M=O+O+M	1.85×10 ¹¹	0.5	95560.0
10) H ₂ +O ₂ =H+HO ₂	2.50×10 ¹³	0.0	700.0
11) H+HO ₂ =2OH	2.50×10 ¹⁴	0.0	1900.0
12) O+HO ₂ =O ₂ +OH	4.80×10 ¹³	0.0	1000.0
13) OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	5.00×10 ¹³	0.0	1000.0
14) H ₂ +O ₂ =2OH	1.70×10 ¹³	0.0	47780.0
15) HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	2.00×10 ¹²	0.0	0.0
16) H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M	1.30×10 ¹⁷	0.0	45500.0
17) H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	1.60×10 ¹²	0.0	3800.0
18) H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	1.00×10 ¹³	0.0	1800.0
19) H+OH+M=H ₂ O+M ^{d)}	7.50×10 ²³	-2.6	0.0

a) $k_s=AT^{\beta}\exp(-E_a/RT)$;

b) 三体碰撞增强因子: H₂O为 6.0, H₂为 3.3, O₂为 0, N₂为 0;

c) 三体碰撞增强因子: H₂O为 6.0, H₂为 3.0, H为 2.0;

d) 三体碰撞增强因子: H₂O为 2.0.

通过变系数差分方法联立求解(1)和(2)式, 能够获得Semenov系统温度和各组分浓度随时间的变化. 采用 $d^2T/dt^2=0$ 作为热爆炸的判据^[2], 在数值模拟中当系统出现 $(dT/dt)_{max}$ 时, 认为该时刻发生热爆炸, 并把初始时刻到爆炸的时间定义为系统的着火时间, 记为 t_{ig} .

3 结果与讨论

3.1 爆炸极限

25%的H₂和 75%的O₂(摩尔含量)组成混合气体的Semenov系统, 其爆炸极限曲线如图 1 所示. Law等人^[1,2]的研究表明, 第二爆炸极限主要由R1, R2和R3等几个快速反应以及R5, R6和R7等几个三体链中止反应控制, 且在第二爆炸极限附近, H, O和OH处于稳态, 即

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = \frac{\partial[O]}{\partial t} = \frac{\partial[OH]}{\partial t} \approx 0. \quad (3)$$

于是得到

$$2k_1=k_5[M]+k_6[O_2]+k_7[N_2]. \quad (4)$$

本文将(4)式简写成: $2k_1=k_5[M_s]$. 满足(4)式的压力和温度分别记为 P_c 和 T_c . 由图 1 可以看出, 本文模拟得到的第二着火极限与(4)式曲线符合的很好, 而且不同散热条件下的爆炸临界曲线几乎可以看成是其在(4)式曲线上滑动的结果, 这些表明本文的模拟结果是正确的.

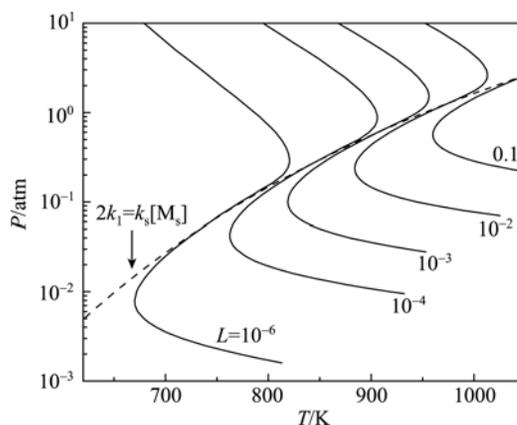


图 1 25%H₂和 75%O₂混合气体在不同散热条件时的爆炸临界曲线

在图 1 中, 绝热条件下任何 P - T 状态均能发生热爆炸, 散热条件下只有相应临界曲线的右侧区域能形成热爆炸, 而左侧区域则不能发生热爆炸. 但在能够产生热爆炸区域的不同状态点对应系统实现热爆炸过程的快慢有何差别, 则从图 1 上无法得到信息, 因为该临界曲线图上没有时间的因素. 而对H₂/O₂(Air)系统而言, 人们不仅关心能否产生热爆炸,

而且更关心在能产生热爆炸的条件下, 需要多长时间能够完成初始状态到爆炸状态的过度. 为此就需要对着火时间加以研究.

3.2 爆炸延迟时间

对 15% H_2 和 85%空气所组成混气系统, 数值模拟的着火时间 t_{ig} 随其初始温度的变化如图 2 所示, 并与实验结果^[4]进行了对比. 从实验结果来看, 在较高初始温度下着火延迟最小, 且数据分布较集中, 而从数值模拟结果看, 此时不论系统处在 0.3~0.5 MPa 范围的哪个压力下, 着火延迟时间均处在缓慢变化阶段, 且量值较小. 因此, 数值模拟结果和实验值定性定量均相符. 对中低温度来说, 一方面实验只是给出了压力范围而不是准确值, 另一方面此时着火时间正好处在对压力非常敏感的区域, 但仍能观察到大部分实验点分布在 3 atm 和 5 atm 对应曲线围成的区域或这两条曲线附近. 因此, 数值结果所反映的着火延迟时间随温度的变化与实验结果是一致的.

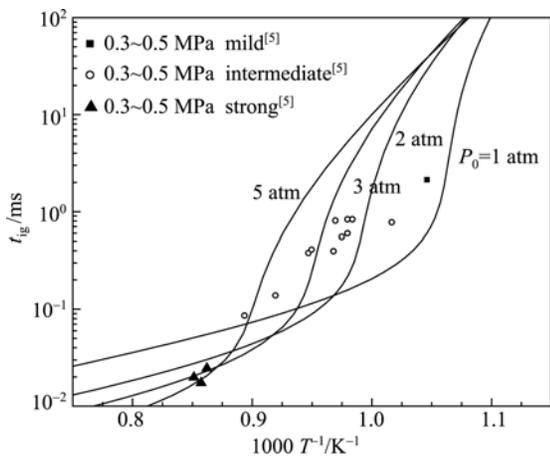


图 2 15% H_2 和 85%空气混合气着火延迟时间随温度的变化

对 25%的 H_2 和 75%的 O_2 组成的系统(以后研究均基于该系统), 图 3 给出了绝热 ($L=0$), 不同初始温度时, 着火时间随压力的变化. 可以看出着火时间随压力的变化不是单调的, 在压力较低处存在一个极小值, 在压力较高处存在一个极大值, 而且极大值和极小值之间的差距随着初温的增加而减小. 这说明在某一初温下, 不是压力越高越容易着火, 也不是压力越低越容易着火. 由图 3 还可以看出, 着火时间极大

和极小状态之间的转化十分剧烈, 对应很小的压力变化, 系统的着火时间可能在极大值和极小值状态之间转变, 这表明在实际设计 H_2/O_2 燃烧系统时, 一味追求最短着火时间或距离, 则可能使系统工作不稳定. H_2/O_2 燃烧系统之所以具有这样的特征, 主要是由于压力较低时, 可燃混气的链分解速度很快; 而在压力相对较高的时, 链分解的速度相对要慢很多. 而且从链分解速度很快到相对要慢很多具有临界特征. 这个迅速转折发生在初始温度对应的 P_c 处.

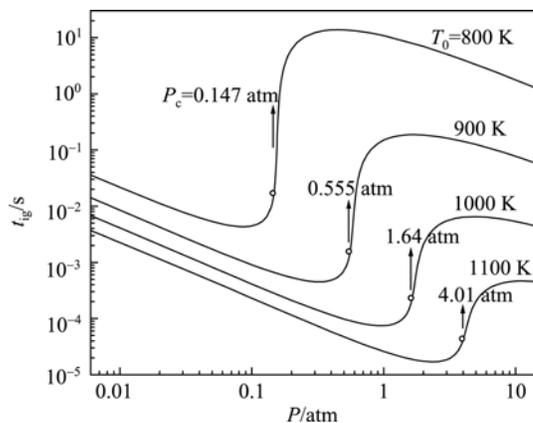


图 3 绝热, 25% H_2 和 75% O_2 混合气体在不同初始温度 T_0 下着火时间随压力变化关系

图 4 给出了绝热 ($L=0$), 不同初始压力时, 着火时间随初始温度的变化. 可以看出着火时间随初温增加是单调减小, 即增加系统初始温度总是有利于系统更快的点燃. 但这个单调增加过程存在临界现

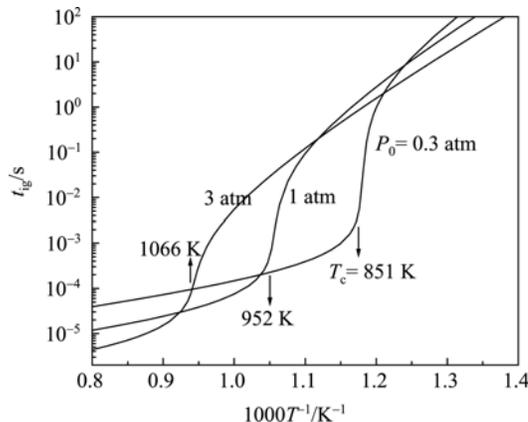


图 4 绝热, $P_0=0.3, 1, 3$ atm 时着火延迟时间与温度关系象, 在特定初温附近, 着火时间有十分剧烈的变化.

观察发现该初温为给定系统压力所对应的 T_c 。随着压力增大, 着火时间迅速变化的转折温度也是增加的, 而且迅速增加或减小的幅度也是减少的。

在绝热条件下, 尽管整个 P - T 图上任何系统状态都是能够发生爆炸的, 但由图 3 和 4 可知不同状态发生爆炸的难易程度有很大的差别。为了在 P - T 图上反映着火延迟特性的差异, 根据图 3 和 4 具有的三个特征: 极大值、极小值和着火时间迅速减小或增加, 在 P - T 图上提出了 L 曲线、 C 曲线和 H 曲线。 L 曲线和 H 曲线分别由图 3 着火时间极小值点和极大值点对应的压力和初温构成, 而 C 曲线由图 3 和图 4 中着火时间迅速变化状态所对应的压力和初温组成。这三条着火时间的特征线如图 5 所示。基于这三条特征线, 在 P - T 图上, 不仅可以判断任一状态点能否爆炸, 而且能够了解该爆炸过程发生的快慢。如某一压力下(线 A 所示), 随温度的升高, 着火时间不断减小, 当到达 C 曲线附近时, 着火时间迅速减小, 然后相对缓慢地继续减小。而在某一温度下(线 B 所示), 随着压力的升高, 着火时间不断减小, 当到达 L 曲线时, 着火时间取得极小值, 然后在 C 曲线附近迅速增大, 并在 H 曲线上达到极大值, 最后又不断减小。进一步, 对 P - T 图上任意两个状态点, 可以通过过这两个点的两条水平线和两条垂直线来比较这两个点对应系统的着火延迟特性。

上述提到的 3 条特征线是在绝热条件下获得的, 下面研究其在存在散热时能否用来判断此时爆炸极限右侧区域的着火时间特性。图 6 研究了散热情况

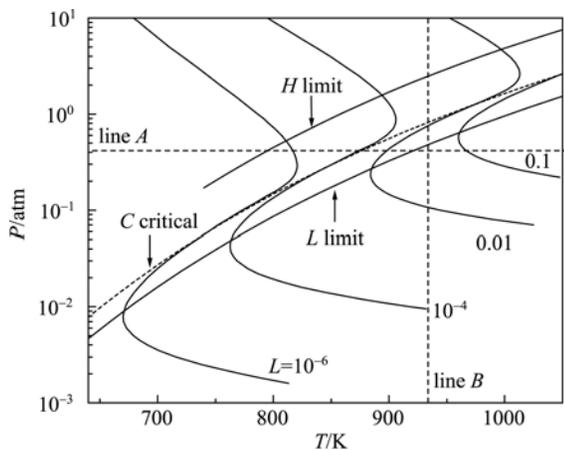


图 5 着火时间的三条特征曲线

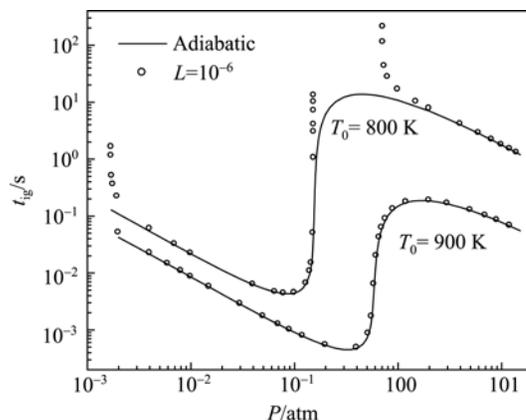


图 6 绝热和散热($L=10^{-6}$ W/(cm³ K))在不同初温下着火延迟时间随压力的变化

下, 着火时间随压力的变化关系, 并与绝热条件下的结果进行了对比。可见, 对可爆系统来说, 散热对 L 曲线、 C 曲线和 H 曲线几乎没有什么影响, 即此时爆炸极限曲线右侧区域仍然可以用绝热情况下得到的 L 曲线、 H 曲线和 C 曲线来标识极小着火时间、极大着火时间和着火时间剧烈变化等着火时间的特征。因此, 本文的提出的 L 曲线、 H 曲线和 C 曲线对绝热条件和散热条件下的可爆区域均是适用的。

R10 是一个比 R8 和 R9 快的起链反应。在低压时, H₂ 和 O₂ 浓度都很低, 它们分解产物 H, HO₂ 浓度也很低, 这导致 R1~R3 和 R5~R7 反应的反应速率并不远大于 R10。随着压力增加, H₂ 和 O₂ 浓度增加, R10 反应的分解产物也随之增加, R1~R3 和 R5~R7 的反应速率迅速增加, 以至于 R10 反应可以忽略。压力继续增加, R10 反应分解的 H, OH 会增加, 使得 R11 反应的影响显著起来。正是这些反应的竞争形成了着火时间的极大值、极小值和迅速变化等特征。通过以上分析可以寻求着火时间的三条特征曲线满足的近似关系式。显然 C 曲线满足(4)式。

化学反应敏感性分析^[2]认为: 在高压爆炸区起主要控制作用的反应为 R1~R3、R5~R7 以及 R10 和 R11, 同时认为 H, O, OH 和 HO₂ 处于稳态。则通过化学反应公式可得^[3]:

$$(k_{11}/k_{10}+1) \cdot k_1 = k_s [M_s]. \quad (5)$$

对于较低压力时, 敏感性分析^[1,2]表明该区域附近起主要作用的化学反应为 R1~R3 和 R5~R7, 反应 R10 对此也有 5% 的贡献。因此, 考虑以上的 7 个反应,

并认为HO₂也处于稳态, 则有 $k_1 = k_s[M_s]$. 满足该式的 P - T 曲线几乎和 L 曲线平行. 但由于其他反应对系统的影响, 上边分析存在一定误差, 为此对该式进行线性修正, 则有:

$$1.2k_1 = k_s[M_s]. \quad (6)$$

满足(4)~(6)式的曲线如图 7 所示. 可以看出这三个关系式所反映的曲线分别与 C 曲线、 H 曲线和 L 曲线完全吻合. 这就为建立着火时间的三条特征曲线提供了一种新的途径. 同时, 本文的工作也为人们通过敏感性分析获得的(4)和(5)式曲线赋予了物理意义, 即它们分别对应着火时间的极大值特征和临界转变特征. 另外本文提出的(6)式, 也为通过化学反应敏感性分析准确确定第一爆炸极限的主控反应提供了一定的依据.

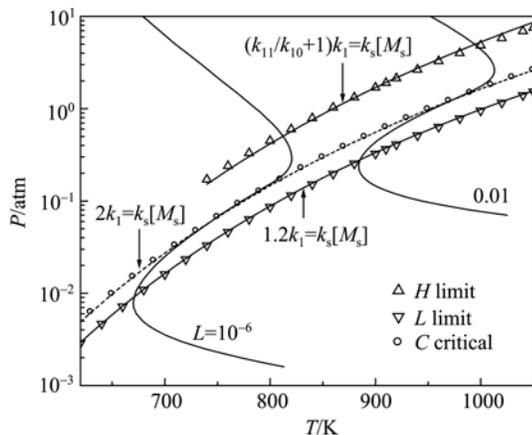


图 7 L, H 和 C 曲线所满足的关系式

进一步研究 P - T 图上绝热时着火时间等值线分布, 结果如图 8. 它是“Z”形曲线, 并沿(4)式曲线上滑移, 低、高压区的拐点分别对应 L 和 H 曲线. 根据热爆炸理论, 当 $t_{ig} < \epsilon \rho C_v / L$ 时, 系统才能发生爆炸, 即对于确定成分和散热条件的系统, 在爆炸临界曲线上, $t_{ig} / \rho \approx \epsilon C_v / L = \text{const}$. 由图 8 可见 t_{ig} / ρ 等于常数的 P - T 曲线也必然是一条“Z”形曲线, 从而爆炸曲线也是“Z”形曲线. 这样, 详细反应机理所得到的“Z”形爆炸临界曲线就可以通过热爆炸理论来解释, 即爆炸临界曲线的拐点正是由于 t_{ig} 在低、高压分别存在极小值和极大值引起的.

3.3 超音速平板混合层燃烧过程点火距离的预测

在获得H₂/O₂(Air)着火时间特性之后, 将其应用

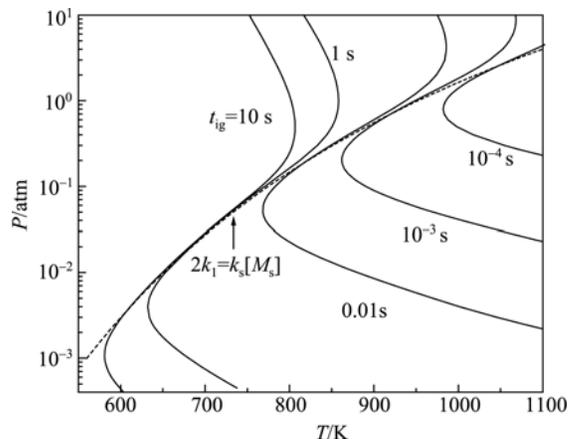


图 8 绝热时着火时间的等值线分布

到H₂/Air非预混超音速平板混合层燃烧过程点火距离的预测上. 平板混合层流动的高速气流为空气(速度为 600 m/s, 温度 T_∞), 低速气流为氢气(速度 300 m/s, 温度 500 K). 采用温度 T_∞ , $\phi=1$ 的 H₂/Air组成的Semenov系统的着火时间乘以 U_∞ 来估算平板混合层超燃过程的点火距离, 并与考虑混合过程和反应过程的预测值^[8]进行了比较如图 9 所示. 结果表明: 这样的估算从定性上是正确的, 特别是合理预测了点火距离随压力变化的临界特征. 只是由于Semenov系统忽略了混合的影响, 使得估算值偏小. 进一步, 根据(2)~(4)式, 可得着火时间极小值和极大值对应的压力 P_L 和 P_H 分别为 $0.6P_c$ 和 $0.5(k_{11}/k_{10}+1)P_c$, 其就是点火距离极值发生的条件, 从图 9 可见这些预测值都有一定的合理性. 这表明基于Semenov系统的研究结果对工程实际具有重要的指导意义.

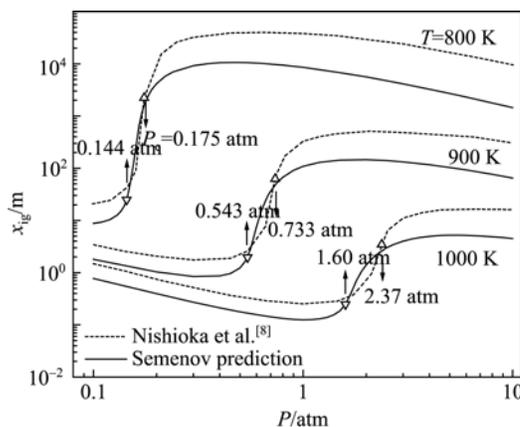


图 9 超音速平板混合层点火距离随压力变化

4 结论

采用详细化学动力学机理模拟了H₂/O₂-Semenov系统爆炸极限及其着火延迟时间,发现在绝热和同一初温下,压力从较小值增加时,H₂/O₂系统的爆炸时间先达到一个极小值,然后很快增大到一个极大值,最后较为缓慢地减小;而在绝热和同一压力下,随初温增加,着火时间单调减小,但存在着着火时间迅速减小的临界现象.着火时间极小值、极大值和迅速变化的临界特征所对应的 P - T 关系形成了 L 、 H 和 C 三条曲线.这三条曲线与爆炸临界曲线一起不仅能

够反映 P - T 图上的状态点能否发生爆炸,而且还能反映发生爆炸的难易程度.研究发现这三条曲线可以用关系式 $1.2k_1 = k_s[M_s]$, $(k_{11}/k_{10}+1)k_1 = k_s[M_s]$ 和 $2k_1 = k_s[M_s]$ 来描述,从而为前两个通过化学反应敏感性分析的表达式赋予了物理意义,也为建立这三条曲线提供了新的途径.基于着火时间等值线图,发现可以用热爆炸理论来解释H₂/O₂系统“Z”字形的爆炸曲线.进一步,将H₂/O₂-Semenov系统的用于平板混合层超燃过程点火距离的预测上,发现可以得到合理的结果,能为工程实际提供重要的参考价值.

参考文献

- 1 Kreutz T G, Law C K. Ignition in nonpremixed counterflowing hydrogen versus heated air: Computational study with detailed chemistry. *Combust Flame*, 1996, 104(1-2): 157—175 [\[DOI\]](#)
- 2 Kreutz T G, Law C K. Ignition in nonpremixed counterflowing hydrogen versus heated air: Computational study with skeletal and reduced chemistry. *Combust Flame*, 1998, 114(3-4): 436—456 [\[DOI\]](#)
- 3 Zheng X L, Law C K. Ignition of premixed hydrogen/air by heated counterflow under reduced and elevated pressures. *Combust Flame*, 2004, 136(1-2): 168—179 [\[DOI\]](#)
- 4 Varatharajan B, Williams F A. Ignition times in the theory of branched-chain thermal explosions. *Combust Flame*, 2000, 121(3): 551—554 [\[DOI\]](#)
- 5 Babushok V, Noto T, Burgess D R F, et al. Inhibitor influence on the bistability of a CSTR. *Combust Flame*, 1997, 108(1-2): 61—70 [\[DOI\]](#)
- 6 Chen X F, Sun J H, Liu Y, et al. Premixed propane/air flame microstructure in the transition from laminar to turbulent combustion. *Chin Sci Bull*, 2007, 52(5): 685—691 [\[DOI\]](#)
- 7 David W M. An asymptotic analysis of the induction phase of hydrogen-air detonations. *Combust Sci Technol*, 1987, 52(4-6), 293—323 [\[DOI\]](#)
- 8 Nishioka M, Law C K. A numerical study of ignition in the supersonic hydrogen/air laminar mixing layer. *Combust Flame*, 1997, 108(1-2): 199—219 [\[DOI\]](#)