

介质阻挡放电辅助稀薄甲烷-空气燃烧点火过程的一维数值模拟

李森^{1,2*} 陶正德¹ 韩微笑¹ 张正宇¹ 徐瑶¹ 马婷婷^{1,2}

(1. 常州大学石油与天然气工程学院 能源学院 常州 213164; 2. 东北石油大学石油工程学院 大庆 163000)

One-dimensional Numerical Simulation of the Ignition Process of Lean Methane-air Combustion Assisted by Dielectric Barrier Discharge

LI Sen^{1,2*}, TAO Zhengde¹, HAN Weixiao¹, ZHANG Zhengyu¹, XU Yao¹, MA Tingting^{1,2}

(1. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, School of Energy, Changzhou 213164, China;

2. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163000, China)

Abstract Non-equilibrium plasma can assist lean methane-air combustion, but the numerical simulation of this process is not yet in-depth. This paper establishes a simplified plasma-assisted methane combustion mechanism, and a one-dimensional fluid model is used to simulate the micro-scale DBD non-equilibrium plasma-assisted lean methane-air combustion process. The simulation results show that plasma discharge can effectively promote the combustion reaction at a lower initial temperature. With the increase of discharge voltage, the number density of electrons in the discharge space increases significantly, and the combustion temperature is effectively increased. The numerical simulation results can reflect the changing trend of the primary active particles. In this stage, the increase of Ar content or the molar ratio of CH₄ to O₂ will slightly increase the combustion temperature, but the impact is negligible. The results of this study enhance the understanding of this process.

Keywords Dielectric barrier discharge, Non-equilibrium plasma, Methane-air combustion, Ignition process, Numerical simulation

摘要 非平衡态等离子体可以辅助稀薄甲烷-空气燃烧,但是目前对该过程的数值模拟尚不深入。本文建立了简化的等离子体辅助甲烷燃烧反应机理,并采用一维流体模型对微尺度 DBD 非平衡态等离子体辅助稀薄甲烷-空气燃烧过程进行数值模拟。模拟结果显示,等离子体放电可以在较低的初始温度下有效促进燃烧反应的发生,并且随着放电电压增加,放电空间中电子数密度明显增加,同时有效提高了燃烧温度。数值模拟结果可以反映主要活性粒子的变化趋势。在该阶段中,Ar 含量增加或者 CH₄ 与 O₂ 摩尔比增加都会小幅增加燃烧温度,但是影响幅度较小。本研究结果增进了对该过程的了解。

关键词 介质阻挡放电 非平衡态等离子体 甲烷-空气燃烧 点火过程 数值模拟

中图分类号: TK16

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202302013

多种能源产业排放的尾气中含有稀薄甲烷,例如稠油火驱采油尾气、煤层开发排放的乏风等。这些废气中甲烷含量非常少,难以直接回收或点燃利用,直接排放会造成严重的温室效应。因此探索高效辅助燃烧技术,降低稀薄甲烷点火难度,对这类废气利用有重要意义。非平衡态等离子体辅助燃烧技术可以使气体中产生大量活性物质,促进含有

甲烷的混合气体快速发生氧化反应,从而降低燃烧的点火温度,提高火焰的稳定性。在工程上已经大量采用。但是由于燃烧过程和气体等离子体放电过程非常复杂,完整的理论分析研究相对较少。

目前对于等离子体辅助燃烧的数值模拟研究主要采用零维或者整体模型,例如 2020 年 Bechane 等^[1]在对等离子体辅助燃烧进行数值模拟时采用整

体模型进行求解,2022年,Barleon等^[2]采用整体模型进行数值模拟,以上理论研究都验证了等离子体可以有效辅助燃烧过程。但是该方法将等离子体视为一个内部参数不存在梯度的整体,而将能量输入与等离子体反应过程相结合,忽略具体边界条件的影响,不能跟踪放电周期中荷电粒子和活性基团的分布变化,因此不能完全表征等离子体放电的完整过程。

与上述模拟方法相比,等离子体流体模型更适合描述等离子体放电空间内的各种过程,尤其适合描述介质阻挡放电(Dielectric barrier discharge, DBD)^[3]过程。本文采用一维等离子体流体模型对DBD辅助稀薄甲烷-空气燃烧点火过程进行数值模拟,研究了放电初始的数个放电周期内非平衡态等离子体对于燃烧过程的影响,增进了对该过程细节的了解。该研究为开发新型等离子体辅助处理稀薄甲烷尾气技术进行了理论探索。

1 理论模型

1.1 甲烷-空气等离子体反应机理

甲烷-空气DBD等离子体中包含大量反应,其中主要包括甲烷燃烧反应和各种放电反应,需对其进行合理简化才能进行模拟计算。Larsson等^[4]曾建立一个由80个反应组成的等离子体辅助甲烷燃烧模型。其中甲烷燃烧过程由42个不可逆反应组成(简称Z42,表1中反应R1-R42),该简化机理与经典的GRI3.0^[5]反应机理在火焰温度、火焰速度、主要物质预测等方面较为一致。他们的模型中还包括与等离子体放电相关的38组反应,包括臭氧O₃反应、激发态氧分子O₂^{*}反应、化学电离、电子碰撞解离、电子碰撞电离、电子吸附解离等过程(表1中反应R43-R80)。其中O₃和O₂^{*}的反应会显著影响H、O以及OH自由基的浓度,会增加甲烷点燃过程的反应速率,降低点火延迟时间^[6]。在此基础上,本文参考Pancheshnyi等^[7]提出的空气等离子体放电简化反应机理,补充N₂相关反应(表1中反应R81-R101),通过以上方法,我们将DBD非平衡态等离子体辅助甲烷燃烧反应进行简化,建立由36种反应物质和101种反应组成的简化反应体系,具体反应如表1所示。其中电子碰撞反应从Lxcat数据库^[8]获得碰撞截面数据进行计算。

1.2 控制方程

本文模拟研究主要考查等离子体对稀薄甲烷

点火过程的影响,且模拟时间极短,放电间隙较小,因此忽略流动的影响,仅考虑等离子体放电、燃烧和传热过程。

等离子体流体模型将电子和重物质粒子分为两类连续流体。采用漂移-扩散方程描述等离子体的电子数密度和电子能量密度:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot n_e [-(\mu_e \cdot \mathbf{E}) - (\mathbf{D}_e \cdot \nabla n_e)] = \sum x_j k_j N_n n_e \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot n_e [-(\mu_e \cdot \mathbf{E}) - (\mathbf{D}_e \cdot \nabla n_e)] + \mathbf{E} \cdot n_e [-(\mu_e \cdot \mathbf{E}) - (\mathbf{D}_e \cdot \nabla n_e)] = \sum x_j k_j N_n n_e \Delta \varepsilon_j \quad (2)$$

式中, n_e 和 N_n 分别是为电子和重粒子的数密度,1/m³; n_e 为能量密度, J/m³; x_j 为第 j 个电子碰撞反应中重粒子反应物的摩尔分数; $\Delta \varepsilon_j$ 为第 j 电子碰撞反应中的反应能量, J; k_j 为第 j 电子碰撞反应中的反应速率系数,通过下式计算:

$$k_j = \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \varepsilon \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3)$$

式中, m_e 是电子质量, kg; ε 是电子能量, eV; σ 是碰撞截面, m²; f 是电子能量分布函数,取最常用的麦克斯韦分布(Maxwellian)。式(2)中电子迁移特性(μ_e , D_e , μ_e , D_e)通过求解玻尔兹曼方程得到。

对于非电子物质的质量分数采用下式描述:

$$\rho \frac{\partial w_k}{\partial t} = \nabla \cdot (-\rho w_k (Z_k \mu_k \cdot \mathbf{E}) - \rho D_{kn} \cdot \nabla w_k) + R_k \quad (4)$$

式中 D_{kn} 是有效二元扩散系数; R_k 是与 k 组分相关反应的速率; ρ 为气体混合密度, kg/m³; q_k 和 w_k 分别为 k 组分的电荷数和质量分数。迁移率 μ 由爱因斯坦关系确定 $\mu_k = (D_{kn} q_k e) / (k_b T_g)$ 其中, e 为元电荷; T_g 为气体温度, K; k_b 为玻尔兹曼常数。

静电场采用泊松方程计算:

$$-\nabla \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V = q_e (n_+ - n_-) \quad (5)$$

式中, ε_0 为真空介电常数($\varepsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12}$), ε_r 为空气的相对介电常数; n_+ 表示所有正离子浓度之和; n_- 表示所有负离子浓度之和。

传热方程如下:

$$\nabla \cdot (-k \nabla T) = Q \quad (6)$$

式中, k 是热导率, W/(m·K); Q 是热源项, W/m³; T 是温度, K; Q 通过反应物质热力学参数计算。

由于介质层不导电,因此需要考虑电介质表面的电荷累积过程,并考虑二次电子发射。二次发射系数 γ_{se} 受到表面特征和材料影响,通常难以确定,本计算中二次发射系数如表2所示。

表 1 DBD 非平衡态等离子体辅助甲烷燃烧反应简化机理

Tab. 1 Simplified mechanism of DBD non-equilibrium plasma assisted methane combustion reaction

序号	反应	$A(\text{Kg,cm,K,mol})^{a,b}$	n^c	$Ea/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})^c$	$\Delta\epsilon/(\text{eV})^d$	Ref.
R1	$\text{CH}_4(+\text{M})\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}(+\text{M})^e$				—	[4]
	kf	6.30×10^{14}	0	104000		
	kf0	1.00×10^{17}	0	86000		
R2	$\text{CH}_3+\text{H}(+\text{M})\Rightarrow\text{CH}_4(+\text{M})^e$				—	[4]
	kf	5.20×10^{12}	0	-1310		
	kf0	8.25×10^{14}	0	-19310		
R3	$\text{CH}_4+\text{H}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2$	2.2×10^4	3	8750	—	[4]
R4	$\text{CH}_3+\text{H}_2\Rightarrow\text{CH}_4+\text{H}$	9.57×10^2	3	8750	—	[4]
R5	$\text{CH}_4+\text{OH}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.60×10^6	2.1	2460	—	[4]
R6	$\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{CH}_4+\text{OH}$	3.02×10^5	2.1	17422	—	[4]
R7	$\text{CH}_3+\text{O}\Rightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	6.80×10^{13}	0	0	—	[4]
R8	$\text{CH}_3+\text{O}_2\Rightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{O}$	5.00×10^{13}	0	25652	—	[4]
R9	$\text{CH}_3+\text{OH}\Rightarrow\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	7.60×10^6	2	5000	—	[4]
R10	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}\Rightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	2.00×10^{13}	0	0	—	[4]
R11	$\text{CH}_3\text{O}+\text{M}\Rightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	2.40×10^{13}	0	28812	—	[4]
R12	$\text{CH}_2+\text{O}\Rightarrow\text{CO}+\text{H}_2$	3.00×10^{13}	0	0	—	[4]
R13	$\text{CH}_2+\text{OH}\Rightarrow\text{CH}+\text{H}_2\text{O}$	1.13×10^7	2	3000	—	[4]
R14	$\text{CH}_2\text{O}+\text{H}\Rightarrow\text{HCO}+\text{H}_2$	9.00×10^{13}	0	3991	—	[4]
R15	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}\Rightarrow\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	3.00×10^{13}	0	1195	—	[4]
R16	$\text{CH}+\text{O}\Rightarrow\text{CO}+\text{H}$	5.70×10^{13}	0	0	—	[4]
R17	$\text{CH}+\text{OH}\Rightarrow\text{HCO}+\text{H}$	3.00×10^{13}	0	0	—	[4]
R18	$\text{CH}+\text{O}_2\Rightarrow\text{HCO}+\text{O}$	3.30×10^{13}	0	0	—	[4]
R19	$\text{CH}+\text{CO}_2\Rightarrow\text{HCO}+\text{CO}$	8.40×10^{13}	0	200	—	[4]
R20	$\text{HCO}+\text{H}\Rightarrow\text{CO}+\text{H}_2$	4.00×10^{13}	0	0	—	[4]
R21	$\text{HCO}+\text{M}\Rightarrow\text{CO}+\text{H}+\text{M}$	1.60×10^{14}	0	14700	—	[4]
R22	$\text{CO}+\text{OH}\Rightarrow\text{CO}_2+\text{H}$	1.51×10^7	1.3	-758	—	[4]
R23	$\text{CO}_2+\text{H}\Rightarrow\text{CO}+\text{OH}$	1.57×10^9	1.3	21000	—	[4]
R24	$\text{O}_2+\text{H}\Rightarrow\text{O}+\text{OH}$	1.55×10^{14}	0	16800	—	[4]
R25	$\text{O}+\text{OH}\Rightarrow\text{O}_2+\text{H}$	1.20×10^{13}	0	690	—	[4]
R26	$\text{O}+\text{H}_2\Rightarrow\text{OH}+\text{H}$	1.80×10^{10}	1	8826	—	[4]
R27	$\text{OH}+\text{H}\Rightarrow\text{O}+\text{H}_2$	8.00×10^9	1	6760	—	[4]
R28	$\text{OH}+\text{H}_2\Rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	1.17×10^9	1.3	3626	—	[4]
R29	$\text{H}+\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{OH}+\text{H}_2$	5.09×10^9	1.3	18588	—	[4]
R30	$\text{OH}+\text{OH}\Rightarrow\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	6.00×10^8	1.3	0	—	[4]
R31	$\text{O}+\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{OH}+\text{OH}$	5.90×10^9	1.3	17029	—	[4]
R32	$\text{H}+\text{O}_2+\text{M}\Rightarrow\text{HO}_2+\text{M}^e$	1.60×10^{18}	0.8	0	—	[4]
R33	$\text{H}+\text{HO}_2\Rightarrow\text{OH}+\text{OH}$	1.50×10^{14}	0	1004	—	[4]
R34	$\text{H}+\text{HO}_2\Rightarrow\text{H}_2+\text{O}_2$	2.50×10^{13}	0	700	—	[4]
R35	$\text{OH}+\text{HO}_2\Rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	2.00×10^{13}	0	1000	—	[4]
R36	$\text{HO}_2+\text{HO}_2\Rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	8.00×10^{13}	0	0	—	[4]
R37	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}\Rightarrow\text{OH}+\text{OH}+\text{M}$	1.30×10^{17}	0	45500	—	[4]
R38	$\text{OH}+\text{OH}+\text{M}\Rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}$	9.86×10^{14}	0	-5070	—	[4]
R39	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}\Rightarrow\text{HO}_2+\text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{13}	0	1800	—	[4]
R40	$\text{H}_2\text{O}+\text{HO}_2\Rightarrow\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}$	2.86×10^{13}	0	32790	—	[4]
R41	$\text{OH}+\text{H}+\text{M}\Rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	2.20×10^{22}	-2	0	—	[4]
R42	$\text{H}+\text{H}+\text{M}\Rightarrow\text{H}_2+\text{M}$	1.80×10^{18}	-1	0	—	[4]
R43	$\text{O}_2+\text{O}+\text{M}\Rightarrow\text{O}_3+\text{M}$	8.60×10^{13}	0	721.3	—	[4]
R44	$\text{O}_3+\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_2+\text{O}+\text{O}_2$	1.54×10^{14}	0	2.306×10^4	—	[4]
R45	$\text{O}_3+\text{N}_2\Rightarrow\text{O}_2+\text{O}+\text{N}_2$	4.00×10^{14}	0	2.267×10^4	—	[4]
R46	$\text{O}_3+\text{O}\Rightarrow\text{O}_2+\text{O}+\text{O}$	2.48×10^{15}	0	2.273×10^4	—	[4]
R47	$\text{O}_3+\text{O}_3\Rightarrow\text{O}_2+\text{O}+\text{O}_3$	4.40×10^{14}	0	2.306×10^4	—	[4]
R48	$\text{O}_2+\text{O}+\text{O}_3\Rightarrow\text{O}_3+\text{O}_3$	1.67×10^{15}	-0.5	-1391	—	[4]
R49	$\text{O}_3+\text{H}\Rightarrow\text{O}_2+\text{OH}$	8.43×10^{13}	0	933.9	—	[4]
R50	$\text{O}_3+\text{H}\Rightarrow\text{O}+\text{HO}_2$	4.52×10^{11}	0	0	—	[4]

(接表 1)

序号	反应	$A(\text{Kg,cm,K,mol})^{a,b}$	n^c	$Ea/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})^c$	$\Delta\epsilon/(\text{eV})^d$	Ref.
R51	$\text{O}_3+\text{OH}\Rightarrow\text{O}_2+\text{HO}_2$	1.85×10^{11}	0	831	—	[4]
R52	$\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	6.62×10^{01}	0	0	—	[4]
R53	$\text{O}_3+\text{HO}_2\Rightarrow\text{OH}+\text{O}_2+\text{O}_2$	6.62×10^{09}	0	993.9	—	[4]
R54	$\text{O}_3+\text{O}\Rightarrow\text{O}_2+\text{O}_2$	4.82×10^{12}	0	4094	—	[4]
R55	$\text{O}_3+\text{CH}_3\Rightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2$	5.83×10^{10}	0	0	—	[4]
R56	$\text{e}+\text{O}_2\Rightarrow\text{e}+\text{O}_2^+$	k_{e1}	—	—	1.627	[8]
R57	$\text{O}_2^++\text{H}\Rightarrow\text{OH}+\text{O}$	4.0×10^{13}	0	1.4×10^4	—	[4]
R58	$\text{OH}+\text{O}\Rightarrow\text{H}+\text{O}_2^+$	5.80×10^{12}	0	2.454×10^4	—	[4]
R59	$\text{CH}_3+\text{O}_2^+\Rightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{O}$	2.11×10^{13}	0	1.4372×10^4	—	[4]
R60	$\text{O}_2^++\text{M}\Rightarrow\text{O}+\text{O}+\text{M}$	5.82×10^{21}	0	9.539×10^4	—	[4]
R61	$\text{O}_2^++\text{H}_2\Rightarrow\text{H}+\text{HO}_2$	3.28×10^{17}	0	3.619×10^4	—	[4]
R62	$\text{O}_2^++\text{OH}\Rightarrow\text{O}+\text{HO}_2$	2.39×10^{16}	0	3.396×10^4	—	[4]
R63	$\text{O}_2^++\text{CO}\Rightarrow\text{O}+\text{CO}_2$	1.0×10^{12}	0	1.5×10^4	—	[4]
R64	$\text{O}_2^++\text{CH}_4\Rightarrow\text{CH}_3+\text{HO}_2$	7.59×10^{13}	0	3.616×10^4	—	[4]
R65	$\text{CH}+\text{O}\Rightarrow\text{HCO}^++\text{e}$	3.00×10^{11}	0	1.5×10^4	—	[4]
R66	$\text{HCO}^++\text{H}_2\text{O}\Rightarrow\text{H}_3\text{O}^++\text{CO}$	5.00×10^{15}	0	4000	—	[4]
R67	$\text{H}_3\text{O}^++\text{e}\Rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	2.29×10^{18}	-0.5	2000	—	[4]
R68	$\text{H}_3\text{O}^++\text{e}\Rightarrow\text{H}_2+\text{OH}$	10.25×10^{19}	-0.5	4000	—	[4]
R69	$\text{O}_2+\text{e}\Rightarrow\text{O}+\text{O}+\text{e}$	k_{e2}	—	—	12.06	[8]
R70	$\text{H}_2\text{O}+\text{e}\Rightarrow\text{H}_2+\text{O}+\text{e}$	k_{e3}	—	—	13.0	[8]
R71	$\text{CO}_2+\text{e}\Rightarrow\text{CO}+\text{O}+\text{e}$	k_{e4}	—	—	6.5	[8]
R72	$\text{H}_2+\text{e}\Rightarrow\text{H}+\text{H}+\text{e}$	k_{e5}	—	—	8.9	[8]
R73	$\text{CH}_4+\text{e}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}+\text{e}$	k_{e6}	—	—	10.0	[8]
R74	$\text{e}+\text{O}_2\Rightarrow\text{e}+\text{e}+\text{O}_2^+$	k_{e7}	—	—	12.06	[8]
R75	$\text{CH}_4+\text{e}\Rightarrow\text{CH}_3^++\text{e}+\text{e}$	k_{e8}	—	—	12.6	[8]
R76	$\text{CH}_3+\text{e}\Rightarrow\text{CH}_3^++\text{e}+\text{e}$	k_{e9}	—	—	10.0	[8]
R77	$\text{O}_2^++\text{e}\Rightarrow\text{O}+\text{O}$	3.6132×10^{19}	-1	0	—	[4]
R78	$\text{CH}_4^++\text{e}\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}$	3.0712×10^{19}	-0.5	0	—	[4]
R79	$\text{CH}_4^++\text{e}\Rightarrow\text{CH}_2+\text{H}+\text{H}$	3.0712×10^{19}	-0.5	0	—	[4]
R80	$\text{CH}_3^++\text{e}\Rightarrow\text{CH}_2+\text{H}$	6.3231×10^{19}	0.5	0	—	[4]
R81	$\text{N}_2^++\text{N}_2+\text{O}_2\Rightarrow\text{N}_4^++\text{O}_2$	1.81×10^7	0	0	—	[7]
R82	$\text{N}_2^++\text{N}_2+\text{N}_2\Rightarrow\text{N}_4^++\text{N}_2$	1.81×10^7	0	0	—	[7]
R83	$\text{N}_4^++\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_2^++\text{N}_2+\text{N}_2$	1.51×10^8	0	0	—	[7]
R84	$\text{N}_2^++\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_2^++\text{N}_2$	3.61×10^7	0	0	—	[7]
R85	$\text{O}_2^++\text{N}_2+\text{N}_2\Rightarrow\text{N}_2\text{O}_2^++\text{N}_2$	3.26×10^5	0	0	—	[7]
R86	$\text{N}_2\text{O}_2^++\text{N}_2\Rightarrow\text{O}_2^++\text{N}_2+\text{N}_2$	2.58×10^8	0	0	—	[7]
R87	$\text{N}_2\text{O}_2^++\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_4^++\text{N}_2$	6.02×10^8	0	0	—	[7]
R88	$\text{O}_2^++\text{O}_2+\text{N}_2\Rightarrow\text{O}_4^++\text{N}_2$	8.69×10^5	0	0	—	[7]
R89	$\text{O}_2^++\text{O}_2+\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_4^++\text{O}_2$	8.69×10^5	0	0	—	[7]
R90	$\text{O}_2^-+\text{O}_4^+\Rightarrow3\text{O}_2$	6.02×10^{10}	0	0	—	[7]
R91	$\text{O}_2^-+\text{O}_4^++\text{O}_2\Rightarrow3\text{O}_2+\text{O}_2$	7.25×10^{10}	0	0	—	[7]
R92	$\text{O}_2^-+\text{O}_4^++\text{N}_2\Rightarrow3\text{O}_2+\text{N}_2$	7.25×10^{10}	0	0	—	[7]
R93	$\text{O}_2^-+\text{O}_2^++\text{N}_2\Rightarrow2\text{O}_2+\text{N}_2$	7.25×10^{10}	0	0	—	[7]
R94	$\text{O}_2^-+\text{O}_2^++\text{O}_2\Rightarrow2\text{O}_2+\text{O}_2$	7.25×10^{10}	0	0	—	[7]
R95	$\text{O}+\text{O}_2+\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_3+\text{O}_2$	9.06×10^1	0	0	—	[7]
R96	$\text{O}+\text{O}_2+\text{N}_2\Rightarrow\text{O}_3+\text{N}_2$	9.06×10^1	0	0	—	[7]
R97	$\text{e}+\text{O}_4^+\Rightarrow2\text{O}_2$	$8.43\times10^{11}(300/Te)^5$	0	0	—	[7]
R98	$\text{e}+\text{O}_2+\text{O}_2\Rightarrow\text{O}_2+\text{O}_2^-$	$7.25\times10^6(300/Te)$	0	0	—	[7]
R99	$\text{e}+\text{N}_2\Rightarrow\text{e}+\text{e}+\text{N}_2^+$	k_{e10}	—	—	15.6	[8]
R100	$\text{e}+\text{N}_2\Rightarrow\text{e}+\text{N}_2$	k_{e11}	—	—	—	[8]
R101	$\text{e}+\text{O}_2\Rightarrow\text{e}+\text{O}_2$	k_{e12}	—	—	—	[8]

^a 反应速率系数 $k_{e1}\sim k_{e12}$ 用电子碰撞截面 $\sigma_k^{[8]}$ 和电子能量分布函数计算;

^b 表中 R1-R101 中二体反应速率系数单位为 $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 三体反应速率系数单位为 $\text{cm}^6\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-2}$, Te 的单位是 $\text{K}^{[3]}$;

^c n 为指数, Ea 的单位为 $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$;

^d $\Delta\epsilon$ 为电子碰撞反应中损失的电子能量, 单位为 eV ;

^e 三体反应: CH_4 , 6.5; CO , 0.75; CO_2 , 1.5; H_2 , 1; H_2O , 6.5; N_2 , 0.4; O_2 , 0.4。

表 2 混合气体表面反应

Tab. 2 Surface reaction of mixed gas

序号	表面反应	γ_{se}	序号	表面反应	γ_{se}
1	$N_2^+ \Rightarrow N_2$	0.1	7	$CH_3^+ \Rightarrow CH_3$	0.1
2	$O_2^+ \Rightarrow O_2$	0.1	8	$HCO^+ \Rightarrow HCO$	0.1
3	$N_4^+ \Rightarrow 2N_2$	0.1	9	$H_3O^+ \Rightarrow H_3O$	0.1
4	$O_4^+ \Rightarrow 2O_2$	0.1	10	$H_2O^+ \Rightarrow H_2O$	0.1
5	$N_2O_2^+ \Rightarrow N_2O_2$	0.1	11	$O_2^+ \Rightarrow O_2$	0
6	$CH_4^+ \Rightarrow CH_4$	0.1	12	$O_2^- \Rightarrow O_2$	0

1.3 计算模型

本文将圆形平板 DBD 放电器简化为一维模型, 电极直径为 10 cm, 放电间隙和介质层厚度均为 100 μm 。本研究中选择较小的放电间隙可以获得较为稳定的放电状态^[9]。在 DBD 放电器两端施加正弦高频交流电, 频率为 50 kHz。计算模型所划分网格如图 1 所示, 在放电间隙区域采用高分辨率网格捕捉放电过程, 在介质层区域使用较粗网格提高计算效率。本文利用 COMSOL 有限元软件进行计算。图 1 中放电间隙的左侧边界为 0 点, 右侧边界为 100 μm 。图中 50 μm 位置为放电空间中间点处, 图中 20 μm 和 80 μm 处为放电过程中电子数密度较高的区域, 具体结果见 2.1 节。

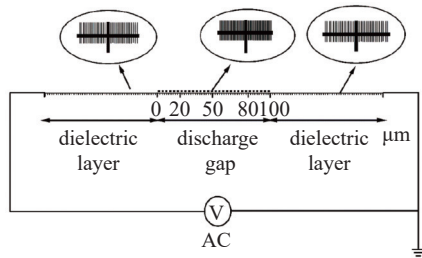


图1 等离子体数值模拟的一维网格

Fig. 1 One-dimensional grid for plasma numerical simulation

在实际工程中, 通常将含甲烷尾气与空气混合进行利用。以火驱尾气为例, 通常为 10% CH_4 、10% CO_2 和 80% N_2 组成。为保证燃烧效果, 通常要混入较多空气, 在本文中主要考虑典型稀薄甲烷工况, 即 CH_4 与 O_2 的摩尔比 $\phi=0.1$ 时, 气体中各组分 CH_4 、 CO_2 、 O_2 和 N_2 的摩尔分数为 1.74%、1.74%、17.36% 和 79.17%。其余各物质的初始摩尔分数均设定为 1×10^{-12} , 电子初始密度为 $1 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$, 初始电子平均能量为 5 eV, 气压为 1 atm。由于模拟时长极短, 可以近似将介质层边界设置为固定温度 800 K。目前工程上或实验室中常用的 DBD 等离子体放电电压为

10 kV~18 kV, 若电压低于 10 kV 放电强度较低, 若高于 18 kV 可能出现介质击穿, 因此本文的模拟计算中选取 10 kV~18 kV 电压作为研究参数。

2 结果与讨论

2.1 等离子体放电特性

图 2 为外加电压 10 kV, CH_4 与 O_2 摩尔比 ϕ 为 0.1 时放电特性。由于表面电荷累积的影响, 电流周期比电压周期略早 0.005 ms, 约为 1/4 个放电周期。电流密度达到最大值时约为 $600 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。图中电流密度存在少量毛刺, 这些时刻由于间隙电压较大, 导致瞬时电流较大。

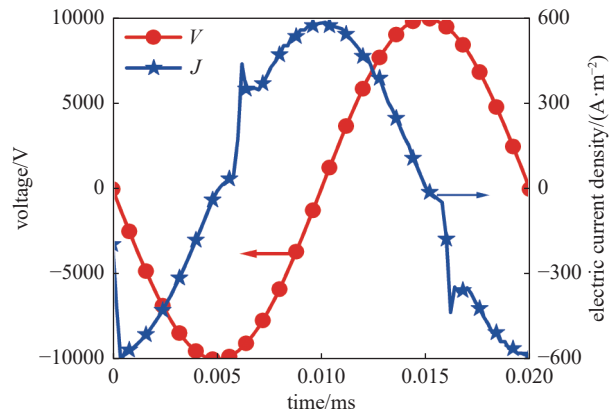


图2 外加电压为 10 kV 时电压和电流密度变化

Fig. 2 Change of voltage and current density with the applied voltage 10 kV

图 3 为不同电压下, 两个放电周期即 0.04 ms 内电子数密度对数的时空变化情况, 横坐标表示放电间距, 纵坐标表示时间。从 (a)、(b) 中发现相同周期内, 随着外加电压幅值的增大, 电子数密度峰值越大。电子数密度在靠近介质壁面约 20 μm 处达到最大值。外加电压幅值为 10 kV 时电子数密度达到 $5.32 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, 外加电压幅值为 18 kV 时电子数密度达到 $2.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, 约为前者的四倍。

2.2 燃烧温度的变化

图 4 为 2 ms 时间内, 10 kV 电压下, CH_4 与 O_2 摩尔比 ϕ 为 0.1 时, 不同位置处的温度变化情况。从图中可以看到, 0.02 ms 内, 放电间隙中 20 μm 处、中间点处和 80 μm 处温度呈阶梯状上升趋势, 主要是因为电子密度增加阶段, 等离子体对化学反应促进效果显著, 放热反应明显加快, 气体温度会快速上升; 在两次放电的间隙电子密度保持在较低的

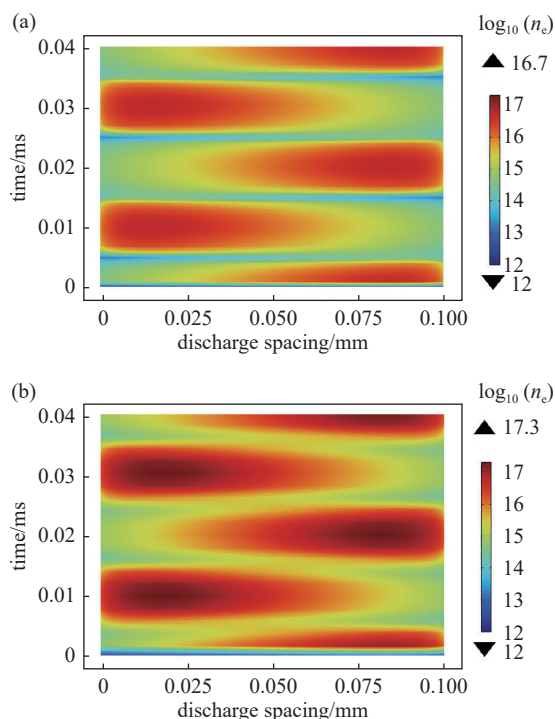


图3 不同电压下 0.04 ms 内电子数密度的时空分布。(a) 外加电压为 10 kV; (b) 外加电压为 18 kV

Fig. 3 The spatial-temporal distribution of electron density in 0.04 ms with different voltages. (a) Applied voltage is 10 kV, (b) applied voltage is 18 kV

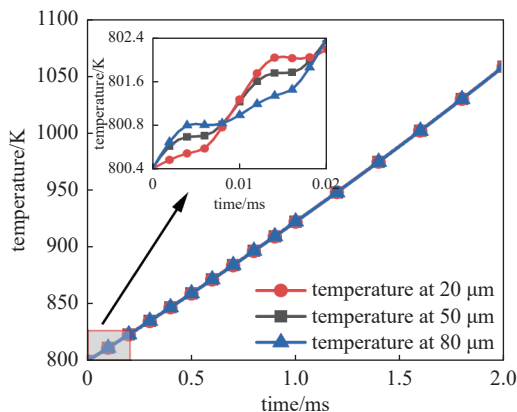


图4 放电电压 10 kV, 不同位置处放电空间中的温度随时间的变化

Fig. 4 The discharge voltage is 10 kV, and the temperature in the discharge space at different positions changes with time

位置,放热反应速率较慢,此时气体温度几乎保持不变。但在 2 ms 内可以发现它们之间的温度变化不大,差值在 1 K 以内,而中间点处工作气体燃烧温度变化较其他位置更为均匀,更能代表整个空间温度的变化趋势。据此,以下讨论中以放电间隙中间

点位置温度代表整体放电温度。

图 5 为 2 ms 时间内,不同电压下,CH₄ 与 O₂ 摩尔比 Φ 为 0.1 时,放电间隙中点温度随时间变化。图 4 中 18 kV 温度曲线根据其斜率变化近似可以分为两个阶段。大约在 1.5 ms 之前,气体温度增长较缓慢,温度从 800 K 上升至约 1150 K。这一阶段由于等离子体放电产生大量活性基团,原本不会发生剧烈化学反应的过程也会产生少量的氧化反应,使气体温度缓慢上升。当气体温度到达 1150 K 后,CH₄ 的燃烧过程将成为气体加热的主要热源,1.5~2 ms 期间温度上升速度明显加快,温度从 1150 K 上升至 1400 K。

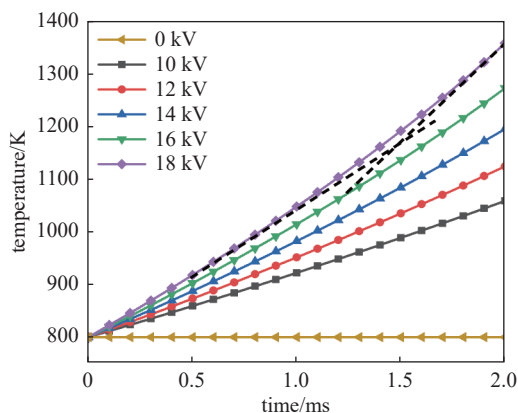


图5 不同电压下,放电空间中间点温度变化

Fig. 5 The temperature change of the midpoint of the discharge space with different applied voltages

稀薄甲烷燃烧过程对温度非常敏感,工程上如果采用蓄热式氧化技术必须保持混合气体温度不少于 1100 K。当采用 DBD 辅助燃烧技术时,初始温度对燃烧的影响并不大。图 6 为不同初始温度下

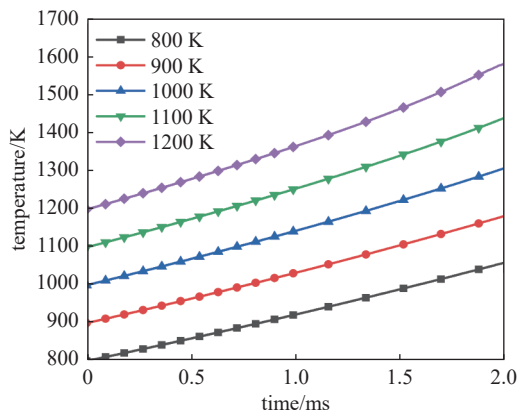


图6 不同初始温度时,放电空间中间点温度变化

Fig. 6 The temperature change of the midpoint of the discharge space with different initial temperatures

稀薄甲烷燃烧中间点处温度变化。从图中可以看出,当初始温度在 800~1200 K 的范围内时,初始温度对燃烧温度上升斜率的影响非常小,换言之在这一阶段等离子体对燃烧的促进作用高于温度的影响。现在在工程上如果采用 DBD 非平衡态等离子体对稀薄甲烷空气燃烧过程进行辅助,可以在较低温度下进行点燃过程。后文计算中初始温度均为 800 K。

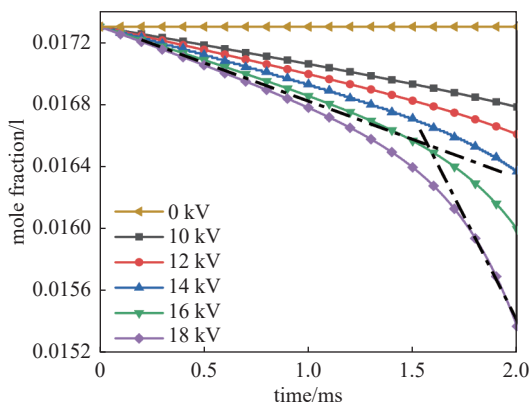


图7 不同电压下, CH_4 的平均摩尔分数变化

Fig. 7 Change of average mole fraction of CH_4 with different applied voltages

2.3 主要活性粒子摩尔分数的变化

图 7 为在 CH_4 与 O_2 摩尔比 ϕ 为 0.1, 放电 2 ms 时间内 CH_4 的平均摩尔分数变化。从图 7 可以看出没有等离子体助燃时, 不会发生燃烧反应, CH_4 的平均摩尔分数不发生变化。开始放电后, CH_4 的平均摩尔分数同样出现快速下降趋势, 并且随着放电电压增加, 下降速度加快。高放电电压情况下, CH_4 的摩尔分数变化呈现明显的快慢两个阶段, 以外加电压幅值为 18 kV 为例, 0~1.5 ms 期间 CH_4 的摩尔分数下降较慢, 这一阶段主要受等离子体放电过程的影响, 产生了大量活性基团, 促进了化学反应, 伴随着气体温度也缓慢升高; 1.5 ms 之后气体温度超过 1250 K, CH_4 浓度下降速率显著增加, 在这一阶段气体温度升高至 CH_4 的点火温度, 等离子体辅助作用相对减少, 主要是由于燃烧过程消耗了大量 CH_4 。

图 8 中 CH_3 的平均摩尔分数的变化大体可以分为三个阶段。首先, 当气体温度低于 900 K 时, CH_3 快速增加, 随后在 0.5~1.5 ms 内 CH_3 的摩尔分数又缓慢下降。在前两个阶段中, 由于等离子体带来持续的反应过程, 气体温度始终在上升。当气体

温度超过 1250 K 之后, CH_4 三体反应明显加快, 产生了大量 CH_3 , 因此其摩尔分数又开始快速增加。

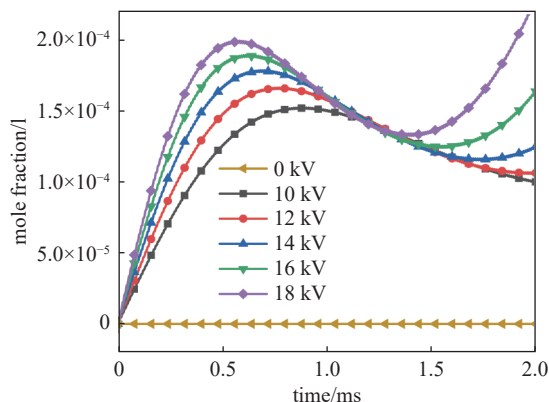


图8 不同电压下, CH_3 的平均摩尔分数变化

Fig. 8 Change of average mole fraction of CH_3 with different applied voltages

图 9 为 CH_3O 平均摩尔分数的变化。如图所示, 当电压为 18 kV 时, 0~1.5 ms 内 CH_3O 摩尔分数快速上升达到峰值约 6.5×10^{-4} , 1.5~3 ms 内其摩尔分数又快速下降到 3.5×10^{-4} 。在等离子体放电为主的阶段, CH_3O 快速积累, 在温度升高后 CH_4 开始快速燃烧后, CH_3O 是重要的反应物质被快速消耗。当放电电压较低时, 由于气体温度升高较慢, 前期 CH_3O 的浓度升高速度也较慢。当放电电压为 10~12 kV 时, 混合气体中的快速燃烧过程始终没有发生, CH_3O 摩尔分数在 2 ms 时仍未开始下降。

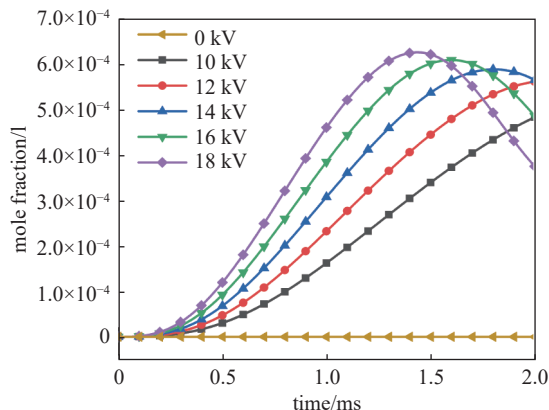


图9 不同电压下, CH_3O 的平均摩尔分数随时间变化

Fig. 9 Change of average mole fraction of CH_3O with different applied voltages

2.4 CH_4 与 O_2 摩尔比对等离子体辅助甲烷-空气燃烧的影响

本节研究等离子体助燃条件下 CH_4 与 O_2 摩尔

比对温度的影响。不同摩尔比工况和相应气体组成如表 3 所示。图 10 为 18 kV 电压下, 2 ms 内温度随摩尔比 ϕ 的变化关系。从图中可以看到摩尔比 $\phi=0.1$ 时, 气体温度从 800 K 上升至 1360 K; 摩尔比 $\phi=0.5$ 时, 气体温度从 800 K 上升至 1400 K, 比前者提高约 40 K。在点火阶段 CH_4 与 O_2 的摩尔比 ϕ 对温度的影响较小。改变电压幅值后, 发现该摩尔比 ϕ 对燃烧的温度影响与图 10 类似; 如果是放电电压更小的情况, 这一差别将更小。

表 3 气体组分
Tab. 3 Gas composition

ϕ	CH_4 占比	CO_2 占比	O_2 占比	N_2 占比
0.1	1.74%	1.74%	17.36%	79.17%
0.2	2.96%	2.96%	14.79%	79.30%
0.3	3.87%	3.87%	12.88%	79.39%
0.4	4.57%	4.57%	11.41%	79.46%
0.5	5.12%	5.12%	10.24%	79.51%

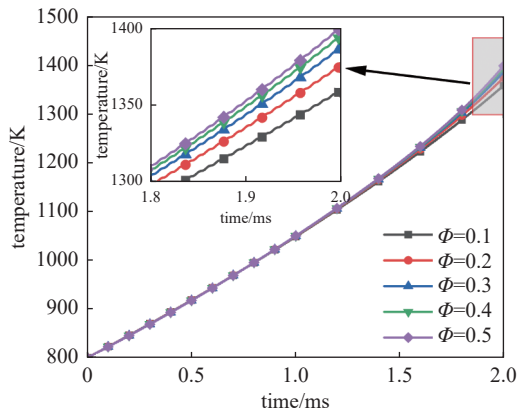


图 10 放电电压 18 kV, 不同 CH_4 与 O_2 摩尔比时放电空间中间点温度的变化

Fig. 10 Change of temperature at the middle point of discharge space with different molar ratios of CH_4 to O_2 at a discharge voltage of 18 kV

2.5 Ar 的摩尔分数对甲烷-空气燃烧的影响

惰性气体 Ar 容易发生电离反应, 是常用的等离子体放电气体。当工作气体中加入少量 Ar, 会降低击穿电压, 提高电子数密度, 增加放电的稳定性, 在工程上补充 Ar 有可能会优化稀薄甲烷混合气体的燃烧情况。因此本节在稀薄甲烷混合气体等离子体反应的基础上 (见表 1) 补充一组 Ar 的放电反应, 通过数值模拟考察 Ar 含量对点燃过程的影响, 为进一步优化等离子体辅助稀薄甲烷燃烧提供参

考。增加的反应如表 4 所示, Ar 的表面反应如表 5 所示。

表 4 Ar 的等离子体放电反应
Tab. 4 Plasma discharge reactions of Ar

序号	反应	速率系数 ^a	$\Delta\epsilon$ ^b	Ref.
R102	$\text{e} + \text{Ar} \Rightarrow \text{e} + \text{Ar}$	k_{el3}	—	[8]
R103	$\text{e} + \text{Ar} \Rightarrow \text{e} + \text{Ar}^s$	k_{el4}	11.5	[8]
R104	$\text{e} + \text{Ar}^s \Rightarrow \text{e} + \text{Ar}$	k_{el5}	-11.5	[8]
R105	$\text{e} + \text{Ar} \Rightarrow 2\text{e} + \text{Ar}^+$	k_{el6}	15.8	[8]
R106	$\text{e} + \text{Ar}^s \Rightarrow 2\text{e} + \text{Ar}^+$	k_{el7}	4.427	[8]
R107	$\text{Ar}^s + \text{Ar}^s \Rightarrow \text{e} + \text{Ar} + \text{Ar}^+$	3.73×10^{14}	—	[10]
R108	$\text{Ar}^s + \text{Ar} \Rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	1.8×10^8	—	[10]

^a 反应速率系数 $k_{el3} \sim k_{el7}$ 用电子碰撞截面 σ_k ^[8], 二体反应速率系数单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
^b $\Delta\epsilon$ 为电子碰撞反应中损失的电子能量, 单位为 eV;

表 5 Ar 的表面反应
Tab. 5 Surface reactions of Ar

序号	表面反应	γ_{se}
13	$\text{Ar}^+ \Rightarrow \text{Ar}$	0.1
14	$\text{Ar}^s \Rightarrow \text{Ar}$	0

图 11 为 10 kV 电压下, 摩尔比 $\phi=0.1$ 时, 2 ms 内温度随 Ar 摩尔分数的变化情况。如图所示, 当 Ar 摩尔分数为 0 时, 甲烷-空气混合气体燃烧后温度从 800 K 上升至 1050 K; 当 Ar 摩尔分数为 0.04 时, 甲烷-空气混合气体燃烧后温度从 800 K 上升至 1080 K, 比前者提高了 30 K。说明 Ar 的含量对等离子体辅助甲烷-空气混合气体燃烧的具有一定的促进效果, 但是影响并不大。需要指出由于本文整

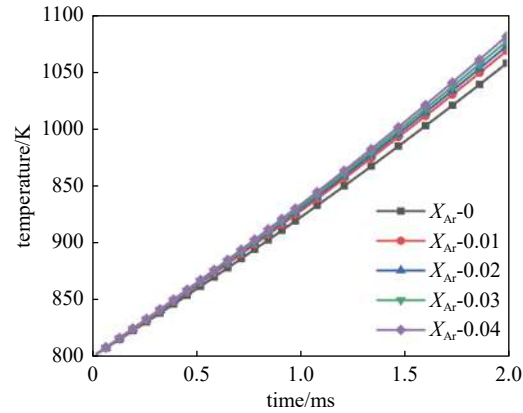


图 11 放电电压 10 kV, 不同 Ar 摩尔分数时放电空间中间点温度的变化

Fig. 11 Change of temperature at the middle point of discharge space with different Ar mole fractions at a discharge voltage of 10 kV

理的反应机理中,对激发态分子间的潘宁电离过程考虑较少,在实际过程中 Ar 的影响可能会略大于本文结果。

3 总结

本文采用一维流体模型对 DBD 非平衡态等离子体辅助稀薄甲烷-空气燃烧点火过程进行仿真,对等离子体与甲烷-空气燃烧反应机理进行了大幅简化,研究了电压电流放电特性和点火阶段主要活性粒子数密度变化以及探究了外加电压幅值、初始温度、Ar 含量和甲烷氧气摩尔比对等离子体辅助燃烧的影响。本文模拟计算的时间和空间尺度都非常小,通过实验观测较为困难,通过本文理论计算其结果可以增加对该过程的了解。主要结论如下。

(1) 在 DBD 等离子体辅助稀薄甲烷-空气燃烧点火过程中,随着激励电压的加大,放电空间中电子数密度随之增加,电子数密度在靠近介质壁面约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 处达到最大值。

(2) 当初始温度为 800 K 时,稀薄甲烷-空气发生化学反应的速度很慢,但是加入 DBD 放电可以有效促进混合气体发生化学反应,典型的介质阻挡放电就可以使混合气体在 2 ms 气体温度最高可达 $1000\sim 1400\text{ K}$ 左右,即可以有效实现快速点火过程;在这一阶段等离子体对燃烧的促进作用高于温度的影响。

(3) 等离子体放电后, CH_4 的摩尔分数显著下降,下降速度受电子数密度影响明显。在 2 ms 内,当气体温度较低时, CH_4 的摩尔分数降低较慢, CH_3 首先快速增加达到极值后保持稳定, CH_3O 则持续快速积累;随着气体温度逐渐升高,剧烈燃烧过程消耗了大量 CH_4 ,同时 CH_3 又开始快速增加,而 CH_3O 被快速消耗。

(4) 在等离子体辅助甲烷-空气混合气体燃烧点火阶段,Ar 的含量增加对燃烧的具有一定的促进效果,但是影响并不大,同时甲烷与 O_2 摩尔比增加也会小幅增加燃烧温度,但是影响幅度较小。

参 考 文 献

[1] Bechane Y, Fiorina B. Numerical analysis of turbulent flame enhancement by nanosecond repetitively pulsed

plasma discharges[J/OL]. Proceedings of the Combustion Institute, (2022-7-26) [2022-11-1]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748922000293>.

- [2] Barleon N, Cheng L, Cuenot B, et al. Investigation of the impact of NRP discharge frequency on the ignition of a lean methane-air mixture using fully coupled plasma-combustion numerical simulations[J/OL]. Proceedings of the Combustion Institute, (2022-8-17) [2022-11-1]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748922000797>.
- [3] Li S, Wang X B, Liu Y, et al. Numerical analysis of the effect of surface recombination on N-atom in discharge and post-discharge region[J]. *Physics of Plasmas*, 2020, 27(6): 063502
- [4] Larsson A, Zettervall N, Hurtig T, et al. Skeletal Methane-Air Reaction Mechanism for Large Eddy Simulation of Turbulent Microwave-Assisted Combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(2): 1904–1926
- [5] Smith G P, Golden D M, Frenklach M, et al. GRI-Mech 3.0 home page [EB/OL]. (1999-7-30) [2022-11-1]. <http://www.me.berkeley.edu/grimech>.
- [6] Wang Z H, Yang L, Li B, et al. Investigation of combustion enhancement by ozone additive in CH_4 /air flames using direct laminar burning velocity measurements and kinetic simulations[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(1): 120–129
- [7] Pancheshnyi S, Nudnova M, Starikovskii A, et al. Development of a cathode-directed streamer discharge in air at different pressures: Experiment and comparison with direct numerical simulation[J]. *Physical Review E*, 2005, 71(1): 016407
- [8] LXcat Electron Scattering Database [EB/OL]. (2022-10-24) [2022-11-1]. <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr/>.
- [9] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J, et al. Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002, 36(1): 39–49
- [10] Li S, Wang Y, Wang L. Numerical study on pulse modulated RF argon discharge at atmospheric pressure[J]. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 2021, 41(04): 591–597 (李帅星, 王一男, 王莉. 大气压脉冲调制射频氩气放电等离子体特性的数值研究[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2021, 41(04): 591–597(in chinese))