

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20181008

基于化学爆炸模式分析方法的乙烯对冲扩散火焰熄火机理

亢银虎¹, 张朋远², 刘葱葱², 马江泽², 卢啸风¹(¹ 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044; ² 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要: 重点探讨了化学爆炸模式分析 (CEMA) 在熄火机理研究中的具体方法理论及可行性, 研究了化学反应/热质混合相互作用对熄火的影响, 并利用爆炸因子和分叉因子的概念, 确定出主导乙烯火焰熄火极限的关键反应动力学因素。结果表明: 具有正特征值的 CEM 首次出现在熄火极限附近火焰化学当量等值面处, 因此它可作为判断熄火的重要依据。火焰的熄火极限是放热与链分支、中断反应综合作用的结果, 链分支反应 R32 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$) 和放热反应 R81 ($\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$) 对乙烯熄火极限的影响最显著, 增大这两步反应速率能极大地拓宽燃烧稳定范围; 而增大链中断反应 R49 ($\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$) 的速率会缩小燃烧稳定范围。基于 CEMA 方法与爆炸因子、分叉因子的概念, 可系统地揭示详细反应动力学对熄火的影响机理。

关键词: 动力学理论; 爆炸; 化学反应; 计算机模拟; 燃料

中图分类号: TK 4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 04-1644-08

Extinction mechanism of ethylene opposed-flow diffusion flame using chemical explosive mode analysis method

KANG Yinhu¹, ZHANG Pengyuan², LIU Congcong², MA Jiangze², LU Xiaofeng¹

(¹ Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China; ² School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The basic methodological theory as well as its feasibility of the chemical explosion mode analysis (CEMA) method in flame extinction mechanism study was particularly emphasized. The interaction between detailed chemistry and thermal/mass mixing as well as its impact on flame extinction was analyzed. The concept of factor determines the key reaction kinetic factors that dominate the flame flameout limit of ethylene. The results show that the CEM with positive eigenvalues firstly appeared at the stoichiometric location in the near-extinction condition, so positive CEM could play as an important criterion for the detection of combustion instability. The extinction limit of opposed-flow diffusion flame resulted from the comprehensive interaction between heat release and chain branching and termination reactions. It is found that the branching reaction R32 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$) and exothermic reaction R81 ($\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$) were most significant for the ethylene flame extinction limit, which could be largely broadened with the enhancements of these two reactions. On the contrary, enhancement of the termination reaction R49 ($\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$) was unfavorable to ethylene flammability. The CEMA theory with the

收稿日期: 2018-09-05 修回日期: 2019-01-15

通信作者及第一作者: 亢银虎(1985—),男,博士,副教授, cqukangyh@cqu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51706027); 中国博士后科学基金项目(2016M590865)

引用本文: 亢银虎, 张朋远, 刘葱葱, 马江泽, 卢啸风. 基于化学爆炸模式分析方法的乙烯对冲扩散火焰熄火机理[J]. 化工学报, 2019, 70(4): 1644–1651

Citation: KANG Yinhu, ZHANG Pengyuan, LIU Congcong, MA Jiangze, LU Xiaofeng. Extinction mechanism of ethylene opposed-flow diffusion flame using chemical explosive mode analysis method[J]. CIESC Journal, 2019, 70(4): 1644–1651

concepts of explosive index and bifurcation index was a systematical tool to reveal the impact of detailed chemical kinetics on flame extinction mechanism.

Key words: dynamics theory; explosion; chemical reaction; computational simulation; fuel

引言

熄火广泛存在于诸如内燃机、燃气轮机、航空航天推进器等燃烧动力装置中,对动力装置的安全、高效和稳定运行关系重大^[1],因此一直是燃烧科学领域的研究热点。熄火通常在很短的时间间隔或空间范围内发生,它不仅与反应动力学因素相关,还与流动、传热传质等过程联系密切^[2-3],因此影响因素多、机理复杂。研究熄火机理具有重要意义:首先,研发高效的燃烧技术装置需要深入认知控制熄火过程的关键物理化学因素;其次,探究熄火与燃料氧化反应之间的关系是设计优良替代燃料的基础^[4]。

目前,人们对熄火机理已做过较广泛的研究。基于单步反应的渐近分析^[5-10]研究表明,熄火极限由反应区内放热速率与散热速率的比值决定,当该比值低于某临界值以后,由于反应区内温度骤降,燃烧放热速率不足以补偿散热速率,进而导致熄火。基于详细反应机理的研究表明,燃烧放热速率不仅与温度相关,还与燃料氧化反应中链分支、链中断反应的竞争关系相关^[11-12]。此外,还有研究表明熄火极限主要由 Damköhler 数(Da ,等于停留时间尺度与反应时间尺度之比)决定,当 Da 低于某临界值以后,由于反应区内的停留时间太短,将导致生成未燃尽组分进而引起熄火^[13-15]。Lu 等^[16-17]基于分叉分析和特征值分析,提出一种判定点火、熄火极限的判据,其准确性在均匀混合反应器(PSR)中得到了很好的验证。

在强湍流燃烧条件下,预混和非预混火焰均可能发生局部熄火/再点火的现象,并进而对焰面传播、火焰稳定以及污染物排放等火焰整体特性产生重大影响,因此,湍流火焰的局部熄火/再点火机理获得了较广泛的关注。Luo 等^[18-19]基于化学爆炸模式分析(CEMA)方法,对湍流乙烯推举火焰和正庚烷火焰的热化学结构、稳定机理等进行了系统深入的数值诊断分析。结果表明:与传统的基于组分浓度和温度的数值诊断方法相比,CEMA 方法能够对火焰结构进行更清晰的刻画;并且,出现化学爆炸模式(CEM)是点火、熄火过程的重要特征;自点火是乙

烯/高温伴流空气推举火焰实现稳定的主要方式;此外,CEMA 方法还能很好地量化每种组分与各步基元反应对局部熄火/再点火的重要程度,从而确定出对点火、熄火起控制作用的关键反应动力学因素,因此,CEMA 是一种很好的研究点火、熄火机理的系统分析方法。

一维平面对冲扩散火焰是许多实际扩散火焰的简化模型,充分认知其熄火机理是认知复杂扩散火焰熄火机理的基础,本文拟基于 CEMA 方法,深入分析乙烯对冲扩散火焰的熄火极限与反应动力学因素之间的关系,有望为认知实际火焰的熄火机理以及熄火控制提供理论支撑。

1 乙烯对冲扩散火焰的 CFD 模拟及 CEMA 方法的原理

1.1 乙烯对冲扩散火焰熄火过程的 CFD 模拟

乙烯对冲扩散火焰如图 1 所示,20% C_2H_4 /80% N_2 的燃料和 20% O_2 /80% N_2 的氧化剂,分别从燃料喷嘴和氧化剂喷嘴中以相等的流速喷出,在两喷嘴之间形成一个平面扩散火焰面;假设环境压力为 50 kPa,燃料与氧化剂的温度均为 300 K,燃料喷嘴和氧化剂喷嘴之间的间距为 1.5 cm。轴向坐标 x 的原点位于燃料喷嘴的出口端面中心。

本研究通过增大拉伸率来实现对冲火焰的熄

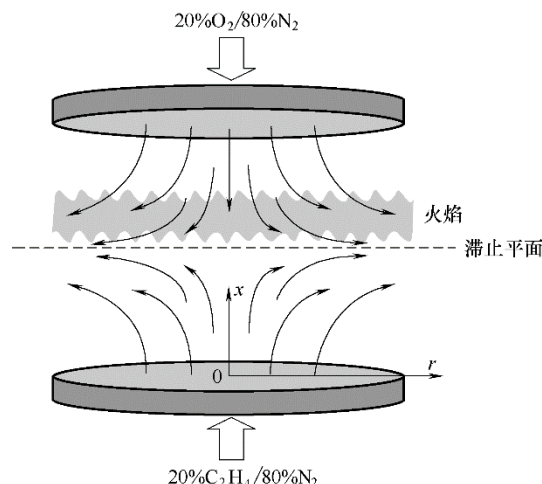


图 1 一维平面乙烯对冲扩散火焰的示意图

Fig.1 Diagram of 1-D ethylene opposed-flow diffusion flame

火,熄火过程可使用稳态S曲线进行表征:逐渐增大燃料和氧化剂的喷射流速,当拉伸率超过熄火极限以后火焰熄灭。本文采用OPPDIF模型^[20]来预测对冲扩散火焰轴线上温度、组分浓度以及流速等的稳态解,采用multicomponent方法^[20]计算组分扩散系数,并考虑Soret热扩散效应,绝对与相对残差设定得足够小,分别为 10^{-13} 与 10^{-8} ,以获得更精确的结果。此外,本文采用flame-controlling continuation方法^[21]获得稳态火焰的S曲线。数值模拟采用一个由29种组分、167步可逆基元反应所组成的乙烯简化反应机理^[18]。该机理是在USC乙烯详细反应机理^[22]的基础上,依次经过DRG和DRGASA方法^[23]做简化而得到。图2表明采用这两种反应机理所获得的S曲线基本相符,并且采用详细反应机理进行EI分析[式(6)]和BI分析[式(9)]所获得的结果,也分别与下文图6、图4(a)中的结果相符,因此采用该简化反应机理的仿真及分析结果是可靠的。

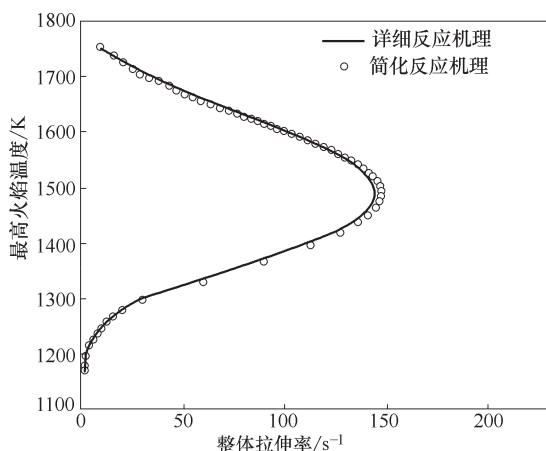


图2 采用详细的与简化的USC机理所获得的S曲线

Fig.2 S-curves using detailed and reduced USC mechanisms

在获得乙烯对冲扩散火焰稳态S曲线的基础上,通过下面的CEMA方法,分析反应动力学对乙烯火焰熄火极限的影响规律,进而揭示熄火机理。

1.2 CEMA方法的原理

CEMA是基于CFD控制方程中化学反应源项的Jacob矩阵特征值的一种系统分析方法,可用于分析流场各网格点处的反应动力学特征,以及反应动力学因素对燃烧过程的影响机理^[18-19,24]。OPPDIF模型^[20]中的组分与能量控制方程,在拉格朗日坐标系下可统一写成下面的向量形式

$$\frac{dy}{dt} = g(y) = \omega(y) + s(y), \quad y = [Y_1, Y_2, \dots, Y_K, T]^T \quad (1)$$

式中, y 是包含 K 种组分的质量分数与温度的

$K+1$ 维列向量; $\omega(y)$ 是反应源项, $s(y)$ 是混合项(即热传质项), $\omega(y)$ 和 $s(y)$ 均是关于 y 的函数。

CEMA方法基于反应源项 $\omega(y)$ 的Jacob矩阵进行特征值分析,当式(1)中只考虑 $\omega(y)$ 项时,控制方程经变换后可转换为式(2)所示的形式^[25-27],式中, J_ω 是 $\omega(y)$ 的Jacob矩阵(本文为提高计算分析的精度,采用 J_ω 的解析解来获得 J_ω 矩阵,而非通过摄动的方法来获得 J_ω 矩阵)

$$\frac{d\omega}{dt} = J_\omega \cdot \omega, \quad J_\omega = \frac{d\omega}{dy} \quad (2)$$

按式(3)对 J_ω 做相似变换,再代入式(2)后进行简单的运算和变换,可得到 $K+1$ 个相互独立的反应模式 f_i ^[28-31],其控制方程如式(5)所示

$$J_\omega(y_0) = V \cdot \Lambda \cdot V^{-1} = A \cdot \Lambda \cdot B, \quad \Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{K+1}), \quad A = V \cdot B^{-1} \quad (3)$$

$$A = [a_1, a_2, \dots, a_{K+1}], \quad B = [b_1, b_2, \dots, b_{K+1}]^T, \quad \lambda_i = b_i \cdot J_\omega(y_0) \cdot a_i \quad (4)$$

$$\frac{df}{dt} \approx \Lambda \cdot f, \quad f = B \cdot g, \quad \text{即: } f_i \approx f_{i,0} \cdot e^{\lambda_i t}, \quad f_i = b_i \cdot g, \quad (t=0 \text{ 时 } f_i = f_{i,0}) \quad (5)$$

式中, y_0 是待研究的某网格点处的数值解, Λ 是由 $J_\omega(y_0)$ 的特征值 $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{K+1})$ 所组成的对角矩阵; A 是由 $K+1$ 维列向量 $(a_1, a_2, \dots, a_{K+1})$ 所组成的特征向量矩阵, B 是由 $K+1$ 维行向量 $(b_1, b_2, \dots, b_{K+1})$ 所组成的特征向量矩阵,且 A 与 B 互逆。

J_ω 的特征值和特征向量中可能会出现虚数,从式(5)可见,特征值的实部代表反应模式的幅值随时间变化的快慢(因此,特征值实部的倒数可作为相应反应模式的时间尺度),虚部代表反应模式的振荡圆频率^[16-17]。CEM是指特征值实部为正的反应模式,其幅值随时间呈指数规律地增长,因此具有化学爆炸的特征。Lu等^[16-19]指出,孤立系统中的混合气在点火和熄火阶段,由于存在未燃尽的碳氢组分,反应具备自持加速的特征,因此系统中通常存在1~2个CEM,而其他反应模式的特征值实部均为负数;在点火之后的强火焰阶段,混合气不具备化学加速的特性,CEM消失,表明混合气已趋于化学平衡状态,因此,利用CEM能够很好地刻画点火、熄火等极限燃烧过程,以及预混传播锋面、火焰结构等特征。

由于反应系统中元素质量和能量是守恒的,因此孤立系统中存在 $M+1$ 个守恒的反应模式(M 为元素总种类数),守恒反应模式的特征值均为零。因此,本文在确定CEM时首先将这 $M+1$ 个守恒的反应模式排除,然后在剩下的反应模式中,按特征值的实部大小进行降序排列,CEM为排在第一位的反应模式。对于本文中的火焰,发现最多出现2个具有

正特征值的 CEM,且第一个比第二个大 2 个数量级,因此本文针对第一个 CEM 进行数值诊断分析。

记 CEM 的特征值为 λ_e ,其左、右特征向量分别为 b_e 、 a_e ,则如式(6)所示的爆炸因子 EI 可表示各组分或温度对 CEM 的相对重要性。式中, $\text{diag}()$ 算子返回矩阵的对角元素; EI 中各元素的取值范围是 $[0,1]$, EI_i 越大,则代表组分 $i(i=1\sim K)$ 或温度 $(i=K+1)$ 对 CEM 越重要。

$$EI = \frac{|\text{diag}(a_e \cdot b_e)|}{\sum |\text{diag}(a_e \cdot b_e)|} \quad (6)$$

2 结果和讨论

2.1 乙烯对冲扩散火焰的 S 曲线特性分析

乙烯对冲扩散火焰的 S 曲线示于图 3(a)中,横坐标为火焰的整体拉伸率 K_{glo} (K_{glo} 的定义如式(7)所示, V_f 、 V_o 分别代表燃料和氧化剂的流速, L 是燃料和氧化剂喷口的间距);纵坐标为火焰内部的最高温度。每个工况点的颜色代表化学当量等值面处 CEM 的特征值 λ_e 的相对大小;为便于论述,对于非爆炸的混合气,CEM 的特征值 λ_e 为非守恒反应模式中最大的负数特征值。

$$K_{\text{glo}} = (|V_f| + |V_o|) / L \quad (7)$$

如图 3(a)所示,当 K_{glo} 较低时,化学当量等值面处的 λ_e 均为负数,说明燃烧是稳定的;随着 K_{glo} 的逐渐增加, λ_e 首次在 P2 点处由负数变为正数;并且,图 3(b)表明此处的 λ_e 是急剧升高的。沿着 S 曲线上的各个状态点进行分析之后发现,化学当量等值面处的 CH_3O 、 C_2H_4 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_3H_6 浓度在 P2 点处,由近似于零开始急剧升高,因此, λ_e 首次在 P2 点处由负数骤变为正数是由于高拉伸率之下,产生未燃尽的碳氢组分所致。在 P2 点之后继续增大 K_{glo} ,最高温度的下降速度逐渐加快,并在 P3 处急剧降低,进而形成一个分叉点;对于此分叉点之下的各状态点, λ_e 依然为正;但分叉点 P3 以上的 S 曲线分支是稳定的,而 P3 以下的分支是不稳定的,因此,经典的熄火理论通常将分叉点 P3 作为熄火极限。

下面在 S 曲线上依次取 P1~P5 五个状态点进行 CEMA 分析, P1 是强火焰分支上的点, P2 是首次出现具有正特征值 CEM 的点, P3 是熄火极限分叉点, P4、P5 为不稳定分支上的两个状态点。图 3(c)是 S 曲线上所取的 5 个典型状态点条件下,火焰内部 $\text{sign}(\text{Re}(\lambda_e)) \times \lg(1+|\text{Re}(\lambda_e)|)$ 的值随混合物分数的变化

关系 ($\text{Re}()$ 算子返回虚数的实部)。研究发现,具有正特征值的 CEM 只可能出现在两种位置:第一种位于火焰主反应区之外的富燃侧(混合物分数为 0.8~0.9,温度为 600~800 K),并且无论是对于低拉伸率下的强火焰,还是高拉伸率下的近熄火火焰,此区域内均存在具有正特征值的 CEM,经分析认为这是由于燃料的低温裂解反应导致此区域内出现具有爆炸加速特性的 CEM,但因为低温反应的加速度很慢,故 CEM 的特征值很小,因此它与熄火的关联性并不大;第二种位于高温火焰区内,但此情形只可能存在于近熄火极限处,对于低拉伸率条件下的强火焰而言,由于火焰区内处于准平衡状态,故非守恒反应模式的特征值均为负数。对于第二种情形,从图 3(c)中的 P2 曲线可见,火焰区内具有正特征值的 CEM 首次出现在化学当量等值面处,而不是出现在最高温度位置处,因此下文重点探讨化学当量等值面处的 CEM,以及由其所蕴含的反应动力学信息与熄火之间的关系。另外,本文研究还发现 P2 曲线上出现 CEM 的微小区段范围内,CEM 的特征值均为虚数;而在 P3 曲线上存在 CEM 的区段内,在靠近氧化剂侧和燃料侧,CEM 的特征值亦为虚数,而中间区段内的特征值为正实数,熄火极限附近出现虚数特征值,说明熄火过程将伴随着振荡(CEM 特征值的虚部代表振荡的圆频率)。

2.2 化学反应对乙烯对冲扩散火焰熄火的影响规律

熄火受化学反应与热质混合过程的耦合作用所控制,熄火极限是化学反应与热质混合相互作用的一个极限状态。从数学理论的角度看,熄火极限点 P3 是一个分叉点,基于分叉分析的研究表明,在分叉点 P3 处,整体 Jacob 矩阵 J_e 是奇异的^[32],故其特征值为零,亦即 $\text{Re}(\lambda_e)$ 与 J_e 的特征值之和为零,则化学反应与混合过程在时间尺度上应满足相等关系,因此,在分叉点 P3 处满足 $Da=1$ 的关系^[19]。但是,从基于 flame-controlling continuation 方法^[21]所获得的 S 曲线上可见,在分叉点 P3 处,由于拉伸率的变化为无限小,因此混合过程的变化很微弱,但温度却急剧降低,进而导致化学反应急剧变化,体现在反应源项的 Jacob 矩阵上,CEM 的特征值的实部 $\text{Re}(\lambda_e)$ 是急剧增加的。 $\text{Re}(\lambda_e)$ 可分解成式(8)所示的形式

$$\text{Re}(\lambda_e) = \text{Re}(b_e \cdot J_\omega \cdot a_e) = \sum_{r=1}^I \text{Re}(b_e \cdot J_r \cdot a_e) = \sum_{r=1}^I \text{Re}(\lambda_r) \quad (8)$$

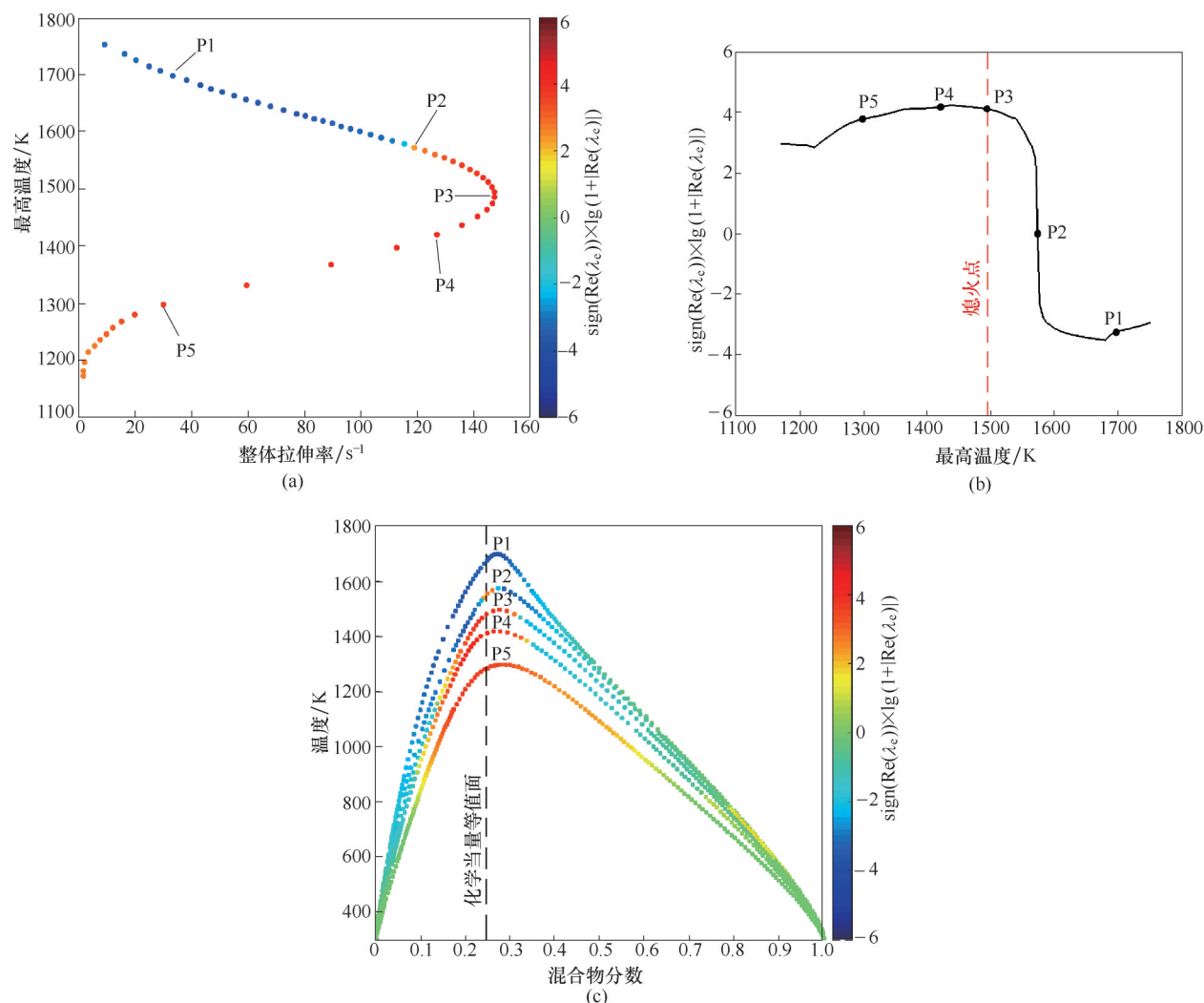


图3 (a) 50 kPa条件下20% C_2H_4 /80% N_2 与20% O_2 /80% N_2 所形成的对冲扩散火焰的S曲线(P1~P5为在S曲线上所取的5个典型的状态点);(b) 化学当量等值面处的 $\text{sign}(\text{Re}(\lambda_c)) \times \lg(1 + |\text{Re}(\lambda_c)|)$ 值沿S曲线的变化关系;(c) P1~P5状态点处火焰内部 $\text{sign}(\text{Re}(\lambda_c)) \times \lg(1 + |\text{Re}(\lambda_c)|)$ 随混合物分数的变化关系($\text{Re}(\lambda_c)$ 表示CEM特征值 λ_c 的实部)

Fig.3 (a) S-curve of C_2H_4 opposed-flow diffusion flame at 50 kPa (20% C_2H_4 /80% N_2 vs 20% O_2 /80% N_2)(P1—P5 are five typical points along S-curve); (b) Plots of $\text{sign}(\text{Re}(\lambda_c)) \times \lg(1 + |\text{Re}(\lambda_c)|)$ vs temperature at stoichiometric location along the S-curve; (c) Plots of $\text{sign}(\text{Re}(\lambda_c)) \times \lg(1 + |\text{Re}(\lambda_c)|)$ vs mixture fraction at points P1—P5, respectively ($\text{Re}(\lambda_c)$ is the real part of CEM mode)

式中, b_r 、 a_r 分别是CEM所对应的左、右特征向量, $J_r = \partial \omega_r / \partial \gamma$ ($1 < r < I$)是反应 r 的Jacob矩阵, $\omega_r(\gamma)$ 是单独考虑反应 r 时的反应源项; λ_r 是单独考虑反应 r 时CEM的特征值,它可代表反应 r 对CEM的贡献值。因此,本文采用如下所示的“分叉因子 BI_r ”的概念,来衡量反应 r 对形成“S曲线”分叉点的贡献度

$$BI_r = \frac{\text{Re}(\lambda_r)}{\max_{1 \leq r \leq I} |\text{Re}(\lambda_r)|} \quad (9)$$

采用式(9)所得的 BI_r 的取值范围是 $[-1, 1]$, BI_r 的绝对值越大,表示反应 r 对分叉点的重要性越大;并且下文的研究证明若 BI_r 的符号相反,则化学反应对

熄火极限的影响也是相反的。

图4(a)是采用上述的分叉因子所确定出的P3状态点条件下,对化学当量等值面处的CEM起主导作用的关键基元反应及其相应的 BI_r 值;可见反应R32、R81、R3的 BI 值最大并且为正,反应R49、R101次之且为负,R138再次之,其他反应的 BI 绝对值低于0.1,故在此未列出。下面将 BI_r 结果与敏感性分析结果进行对比,以验证 BI_r 结果的准确性。分别将各反应的指前因子 A_r 乘以2,并重新计算S曲线,图4(b)所示是关键基元反应的 A_r 经摄动之后所得的几条S曲线,图中的黑色曲线是摄动之前的S曲线。结合图4可见, BI_r 数的分析结果与敏感性分析的结

果是相符的。

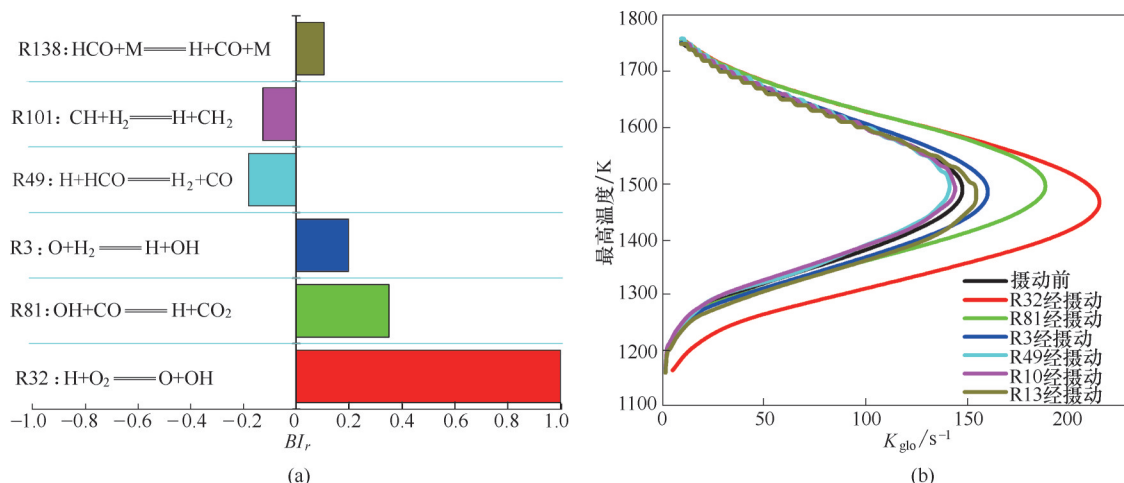


图4 (a) P3状态点条件下化学当量等值面处对CEM起主导作用的关键反应的 BI 值;(b)各关键反应的指前因子 A_i 分别乘以2以后所得的S曲线以及原S曲线

Fig.4 (a) Governing reactions for CEM at the stoichiometric location of flame P3 and their BI values; (b) Response of S-curve after the pre-factors (A_i) of governing reactions were multiplied by 2

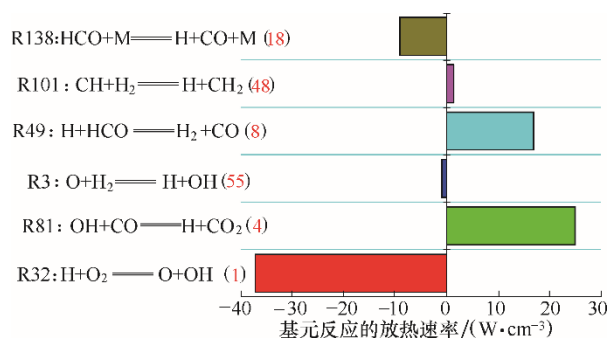


图5 P3状态点条件下化学当量等值面处各关键反应的放热速率(速率为正代表放热、为负代表吸热,括号内的红色数字代表相应反应的放热速率的绝对值按降序排列之后的序号)

Fig.5 Heat release rates of governing reactions at the stoichiometric location of flame P3(Positive heat release designates exothermicity and the negative designates endothermicity. The parenthesized red number following each reaction shows the index of its absolute heat release rate in decreasing order)

图5所示是各关键反应的放热速率,可见由 BI 所确定出的关键反应的重要性与其放热速率的排序不一定是对等的,这说明熄火极限的变化不仅与吸热放热相关,还可能受链的分支、传递和中断反应的影响,因此,还需综合衡量吸热放热和相关组分对熄火极限的影响。图6所示是利用爆炸因子 EI 所确定出的对CEM起主导作用的温度和相关组分及其相应的 EI 值。

图6表明,放热对熄火极限的影响最大,其次是

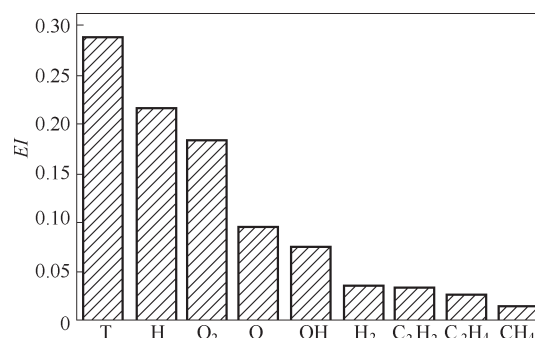


图6 P3状态点条件下对化学当量等值面处的CEM起主导作用的组分或温度因素及其相应的 EI 值

Fig.6 Governing species or temperature with their corresponding EI at stoichiometric location of P3 flame

H 、 O_2 、 O 、 OH 和 H_2 等轻质活化自由基,再次是 C_2H_2 、 C_2H_4 和 CH_4 等碳氢组分,其他组分的 EI 值低于0.01,故不予考虑。从图4可见,反应R32的 BI 值最大,增强反应R32的速率能极大地提高熄火极限所对应的拉伸率,拓宽燃烧稳定范围。但是图5表明,反应R32是一步很重要的吸热反应,因此,反应R32主要是通过提高链分支速率来拓宽火焰稳定范围的。反应R81对熄火极限的影响次之,提高反应R81的速率亦能够拓宽燃烧稳定范围,结合图5分析认为,反应R81是一个链传递反应,且具有显著的放热效应,因此,它主要是通过增加放热速率来提高燃烧稳定性。反应R3、R138也能够拓宽熄火极限,但它们的重要性比R32、R81低很多。反应R3是一个链分支反应,并且吸热效应很微

弱,因此它主要是通过提高链分支速率来促进燃烧稳定。如图 5 所示,反应 R49 是一个较重要的放热反应,但图 4(b)却表明增大 R49 的反应速率会导致燃烧稳定范围变窄,这是由于反应 R49 属于链中断反应所致。

综上可知,基元反应的 BI 绝对值越大,则它对熄火极限的影响也越大,且 BI 符号相反的反应对熄火极限的影响也是相反的。对于工程应用而言,在设计乙烯混合燃料或组织燃烧的过程中,为扩宽燃烧稳定的范围,应采取措施增强反应 R32 和 R81 的反应速率。

此外,图 4(b)还表明由 BI 所确定出的主导反应,对低拉伸率之下的稳定强火焰的影响是微乎其微的,而对熄火极限却有着非常显著的影响,这也表明利用本文中的 BI 的概念来揭示主导熄火的关键基元反应,是比较可行的。并且,本方法与敏感性分析方法相比,具有以下两点优势:(1) 基于 BI 的方法,只需对反应源项的 Jacob 矩阵进行分析运算,其计算效率比敏感性分析方法高得多;(2) 本方法具有严格的数学理论基础,能更好地揭示熄火与反应动力学之间的机理关系。

3 结 论

(1) 在对冲扩散火焰的熄火极限附近,逐渐增大拉伸率,会在化学当量等值面处首次发生不完全燃烧,从而产生具有正特征值的 CEM,并且特征值由负数急剧地变为正数。之后逐渐增加拉伸率,CEM 的特征值缓慢升高,并在熄火极限处达到最高值。因此,出现具有正特征值的 CEM 可以作为判断将发生熄火的一种良好判据。

(2) 对冲扩散火焰的熄火极限是反应放热以及链的分支、传递和中断综合作用的结果。本文研究发现,链分支反应 $R32(H+O_2 \longrightarrow O+OH)$ 和放热反应 $R81(OH+CO \longrightarrow H+CO_2)$ 对乙烯熄火极限的影响最显著,增大这两步反应的速率,能极大地扩宽乙烯火焰的燃烧稳定范围;而增大链中断反应 $R49(H+HCO \longrightarrow H_2+CO)$ 的速率,会缩小乙烯火焰的燃烧稳定区间。

(3) 本文的研究证明,采用爆炸因子 EI 的概念,可以有效地衡量并确定出主导熄火极限的关键组分或温度等因素;采用分叉因子 BI 的概念,可以准确、快速地确定出主导熄火极限的关键基元反应,

因此,采用 CEMA 方法可以系统性、定量地分析反应动力学对熄火过程的影响机理。

符 号 说 明

- A, B —— J_ω 经分解后所得的互逆矩阵
 A_r ——反应 r 的指前因子
 Da ——Damköhler 数
 EI ——爆炸因子
 f ——反应模式
 g ——反应源项列向量与混合项列向量之和,
 $g=\omega+s$
 I ——反应系统中基元反应的总步数
 J_g ——整体 Jacob 矩阵
 J_s ——混合项的 Jacob 矩阵
 J_ω ——反应源项的 Jacob 矩阵
 K ——反应系统中组分的总个数
 K_{elo} ——火焰的整体拉伸率, s^{-1}
 L ——燃料与氧化剂喷口的间距, m
 $Re(\lambda_c)$ —— λ_c 的实部
 $sign(Re(\lambda_c))$ —— λ_c 实部的符号
 s ——混合项列向量
 V_f ——燃料流速, $m \cdot s^{-1}$
 V_o ——氧化剂流速, $m \cdot s^{-1}$
 Y_i ——组分 i 的质量分数
 y ——由组分成分与温度所构成的列向量
 Λ —— J_ω 经分解后所得的对角矩阵
 λ_c ——CEM 模式的特征值
 λ_i ——对角矩阵 Λ 的第 i 个对角元素
 ω ——化学反应源项列向量

参考文献

- [1] 黄景怀, 李军伟, 陈新建, 等. 同轴管甲烷逆流燃烧器中火焰结构与燃烧稳定性[J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3590–3597.
Huang J H, Li J W, Chen X J, et al. Flame stability and structure of opposed methane/air jet in coaxial tubes[J]. CIESC Journal, 2016, 67(9): 3590–3597.
- [2] Won S H, Dooley S, Dryer F L, et al. A radical index for the determination of the chemical kinetic contribution to diffusion flame extinction of large hydrocarbon fuels[J]. Combust. Flame, 2012, 159: 541–551.
- [3] 吴松林, 杜扬, 张培理, 等. 点火方式对受限空间油气爆燃规律的影响[J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1626–1632.
Wu S L, Du Y, Zhang P L, et al. Effect of ignition node on gasoline-air deflagration behavior in confined space[J]. CIESC Journal, 2016, 67(4): 1626–1632.
- [4] 郑立刚, 苏洋, 李刚, 等. 点火位置对氢气/甲烷/空气预混气体爆燃特性的影响[J]. 化工学报, 2017, 68(12): 4874–4881.
Zheng L G, Su Y, Li G, et al. Effect of ignition position on deflagration characteristics of premixed hydrogen/methane/air[J]. CIESC Journal, 2017, 68(12): 4874–4881.

- [5] Linan A. The asymptotic structure of counterflow diffusion flames for large activation energies[J]. *Acta Astronaut.*, 1974, **1**: 1007–1039.
- [6] Fendell F E. Ignition and extinction in combustion of initially unmixed reactants[J]. *J. Fluid Mech.*, 1965, **21**: 281–303.
- [7] Chung S H, Law C K. Structure and extinction of convective diffusion flames with general Lewis numbers[J]. *Combust. Flame*, 1983, **52**: 59–79.
- [8] Chao B H, Law C K. Asymptotic theory of flame extinction with surface radiation[J]. *Combust. Flame*, 1993, **92**: 1–24.
- [9] Kim J S, Williams F A. Extinction of diffusion flames with nonunity Lewis number[J]. *J. Eng. Math.*, 1997, **31**: 101–118.
- [10] Liu F, Smallwood G J, Gulder O L, et al. Asymptotic analysis of radiative extinction in counterflow diffusion flames of nonunity Lewis numbers[J]. *Combust. Flame*, 2000, **121**: 275–287.
- [11] Won S H, Sun W T, Ju Y G. Kinetic effects of toluene blending on the extinction limit of *n*-decane diffusion flames[J]. *Combust. Flame*, 2010, **157**: 411–420.
- [12] Won S H, Dooley S, Dryer F L, et al. Kinetic effects of aromatic molecular structures on diffusion flame extinction[J]. *P. Combust. Inst.*, 2011, **33**: 1163–1170.
- [13] Law C K. Asymptotic theory for ignition and extinction in droplet burning[J]. *Combust. Flame*, 1975, **24**: 89–98.
- [14] Mills K, Matalon M. Burner-generated spherical diffusion flames[J]. *Combust. Sci. Technol.*, 1997, **129**: 295–319.
- [15] Williams F A. Progress in knowledge of flamelet structure and extinction[J]. *Prog. Energ. Combust.*, 2000, **26**: 657–682.
- [16] Shan R Q, Lu T F. Ignition and extinction in perfectly stirred reactors with detailed chemistry[J]. *Combust. Flame*, 2012, **159**: 2069–2076.
- [17] Shan R Q, Lu T F. A bifurcation analysis for limit flame phenomena of DME/air in perfectly stirred reactors[J]. *Combust. Flame*, 2014, **161**: 1716–1723.
- [18] Luo Z Y, Yoo C S, Richardson E S, et al. Chemical explosive mode analysis for a turbulent lifted ethylene jet flame in highly-heated coflow[J]. *Combust. Flame*, 2012, **159**: 265–274.
- [19] Shan R Q, Yoo C S, Chen J H, et al. Computational diagnostics for *n*-heptane flames with chemical explosive mode analysis[J]. *Combust. Flame*, 2012, **159**: 3119–3127.
- [20] Kee R J, Miller J A, Coltrin M E, et al. OPPDIF: a FORTRAN program for computing opposed-flow diffusion flames[R]. San Diego, CA: Reaction Design Inc., 2000.
- [21] Nishioka M, Law C K, Takeno T. A flame-controlling continuation method for generating S-curve responses with detailed chemistry[J]. *Combust. Flame*, 1996, **104**: 328–342.
- [22] Wang H, Laskin A. A comprehensive reaction model of ethylene and acetylene combustion[EB/OL]. [2007]. <http://ignis.usc.edu/Mechanisms/C2-C4/c2.html>.
- [23] Lu T F, Law C K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations [J]. *Prog. Energ. Combust.*, 2009, **35**: 192–215.
- [24] Lu T F, Yoo C S, Chen J H, et al. Three-dimensional direct numerical simulation of a turbulent lifted hydrogen jet flame in heated coflow: a chemical explosive mode analysis [J]. *J. Fluid Mech.*, 2010, **652**: 45–64.
- [25] Kazakov A, Chaos M, Zhao Z W, et al. Computational singular perturbation analysis of two-stage ignition of large hydrocarbons[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**: 7003–7009.
- [26] Acharya V S, Bothien M R, Lieuwen T C. Non-linear dynamics of thermoacoustic eigen-mode interactions[J]. *Combust. Flame*, 2018, **194**: 309–321.
- [27] Dodoulas I A, Navarro-Martinez S. Analysis of extinction in a non-premixed turbulent flame using large eddy simulation and the chemical explosion mode analysis [J]. *Combust. Theor. Model.*, 2015, **19**: 107–129.
- [28] Kooshkbaghi M, Frouzakis C E, Boulouchos K, et al. *n*-Heptane/air combustion in perfectly stirred reactors: dynamics, bifurcations and dominant reactions at critical conditions [J]. *Combust. Flame*, 2015, **162**: 3166–3179.
- [29] Lam H. Model reductions with special CSP data [J]. *Combust. Flame*, 2013, **160**: 2707–2711.
- [30] Goussis D A. Model reduction: when singular perturbation analysis simplifies to partial equilibrium approximation [J]. *Combust. Flame*, 2015, **162**: 1009–1018.
- [31] Tingas E A, Kyritsis D C, Goussis D A. Autoignition dynamics of DME/air and EtOH/air homogeneous mixtures [J]. *Combust. Flame*, 2015, **162**: 3263–3276.
- [32] Seydel R. *Practical Bifurcation and Stability Analysis* [M]. 3rd ed. New York: Springer Verlag Press, 2010.