

# 基于化学平衡的等离子体助燃计算与分析

郭向阳, 何立明, 兰宇丹, 陈 灯

(空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038)

**摘 要:**研究了非平衡等离子体助燃的机理,并用最小 Gibbs 自由能理论对注入粒子后甲烷的燃烧进行了计算。对注入不同量粒子后燃烧温度和燃烧产物的分析证明,等离子体所具有的化学动力学特性可以加快反应的进行,增加燃烧温度和降低燃烧污染物的排出,从而验证了等离子体在航空发动机燃烧室中助燃的可行性。

**关键词:**燃烧室;等离子体助燃;Gibbs 自由能

**中图分类号:** V470 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2007)06-0008-04

等离子体是由带电的电子、正离子、负离子、自由基和各种活性基团组成的集合体,是物质的第四态,它们在宏观上是呈电中性的电离态气体。目前通过实验方法所产生的等离子体大都是非热力学平衡等离子体(Non-thermal Equilibrium Plasma)。此类等离子体内部电子温度可达上万开尔文,而离子及气体温度却接近常温,从而形成热力学上的非平衡性,这对化学反应十分有效<sup>[1-2]</sup>。

等离子体助燃早在 20 世纪 70 年代就引起了各国专家的广泛关注,迄今已提出多种等离子体助燃方案,而且已经证明等离子体助燃可以改变燃烧参数,包括火焰传播速度和燃烧稳定性。如果在航空发动机燃烧室中生成等离子体,将产生大量具有化学活性的粒子,改变等离子体及其相邻区域内的燃烧状态。而且高能粒子扩散形成的波扰动可增强燃气紊流度,促进燃油的雾化、气化及与空气的混合,增大火焰前锋与新鲜混合气的接触面积,以达到增强燃烧稳定性、提高燃烧效率和降低排气污染的目的。

本文以美国俄亥俄州立大学非平衡热力学实验室的 Rodney Meyer, Bryan McEldowney 和 Igor V. Adamovich 等人提出的助燃模型为参考建立简化的等离子体助燃模型<sup>[3]</sup>,根据热力学反应中的最小吉布斯自由能(Gibbs free energy)原理,应用化学平衡计算程序 CEA,计算随着空气电离而生成的等离子体注入量的增加,燃烧温度及燃烧产物的变化,从而对等离子体助燃的效果进行验证,为实验研究提供参考。

## 1 等离子体的超常化学现象和 Gibbs 自由能最小化原理

### 1.1 等离子体的超常化学现象

非平衡等离子体温度场分布极不均匀,其整体宏观温度比较低,对化学反应十分有利。非平衡等离子体的带有高能量、高电子温度的化学场可将反应物分子激活,使外界不用加热就可获得反应所需的能量来激活反应的活性物种,保持了低温流体的条件,反应条件温和,有利于操作。

非平衡等离子体中的碰撞行为是至关重要的,其中碰撞程度和碰撞频率能够决定等离子体的化学反应和方向。非平衡等离子体碰撞可以分为两类:弹性碰撞和非弹性碰撞。弹性碰撞本身不会改变反应粒子内部的能级状态,而非弹性碰撞可使反应物分子内能增加或能量转移及“形变”,导致分子键松弛、断裂或裂解成自由基,也可能发生电离和解离等过程,从宏观上可观察到反应物分子发生了电击穿,也就是放电现象,此时含有激活态的反应物粒子,在非平衡等离子体场中的非弹性碰撞可较容易地进行化学反应<sup>[4-7]</sup>。

### 1.2 Gibbs 自由能最小化原理

收稿日期:2006-09-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50776100)

作者简介:郭向阳(1981-),男,河南孟津人,博士生,主要从事航空推进系统研究;

何立明(1959-),男,浙江上虞人,教授,博士生导师,主要从事航空推进系统研究。

### 1.2.1 假设条件

对于稳态燃烧过程,假设系统处于化学平衡状态,即正向反应速度等于逆向反应速度,系统内各组分的浓度不随时间变化。另外,还要作如下假设:①混合气体及其组分视为理想气体,它们的定压比热、焓和熵是温度的多项式;②燃烧过程是等压绝热的;③忽略相间的相互作用。空气处于标准条件(298.15 K, 101.325 kPa)由 21% O<sub>2</sub>, 78% N<sub>2</sub>和 1% CO<sub>2</sub> 组成。

### 1.2.2 状态方程

气体的状态方程见式(1)。混合物的分子质量  $M$  定义见式(2)。

$$PV = nRT \quad (\text{或 } P/\rho = nRT) \quad (1) \quad M = \left( \sum_{j=1}^n n_j M_j \right) / \sum_{j=1}^m n_j \quad (2)$$

式(1)中: $P$ 、 $V$ 、 $n$ 、 $T$ 和 $\rho$ 为气态物质的压力(N/m<sup>2</sup>),比容(m<sup>3</sup>/kg),摩尔数(kg-mol/kg),温度(K)和密度(kg/m<sup>3</sup>)。气体常数  $R = 8314.3 \text{ J}/(\text{kg-mol})(\text{K})$ 。式(2)中: $M_j$ 是物质 $j$ 的分子量, $n_j$ 是每千克混合物中物质 $j$ 的kg-mol。式(2)表明在反应系统要考虑的 $n$ 种物质中,气态物质从 $1-m$ ,非气态物质从 $m+1$ 到 $n$ 。

### 1.2.3 Gibbs 自由能的最小化

对于 $n$ 种物质组成的混合物,每千克混合物的Gibbs自由能为式(3),其中每千克-摩尔物质 $j$ 的化学势定义为式(4)。

$$g = \sum_{j=1}^n \mu_j n_j \quad (3) \quad \mu_j = \left( \frac{\partial g}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (4)$$

化学平衡的条件是Gibbs自由能达到最小。这种最小化实际为下式所表示的一种质量平衡限制

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} n_j - b_i^0 = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l) \quad (5) \quad \text{或 } b_i - b_i^0 = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, l) \quad (5a)$$

式中:化学计量系数 $a_{ij}$ 为每千克-摩尔物质 $j$ 中元素 $i$ 的千克-原子数, $b_i^0$ 为给定的每千克总的反应物中元素 $i$ 的千克-原子数,其表达式将在后面给出。而

$$b_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} n_j \quad (i = 1, 2, \dots, l) \quad (5b)$$

为每千克混合物中元素 $i$ 的千克-原子数<sup>[8]</sup>。

定义一个量 $G$ 为

$$G = g + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^0) \quad (6)$$

式中: $\lambda_i$ 为拉格朗日系数,则标志平衡的条件变为

$$\delta G = \sum_{j=1}^n (\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij}) \delta n_j + \sum_{i=1}^l (b_i - b_i^0) \delta \lambda_i = 0 \quad (7)$$

对变量 $\delta n_j$ 和 $\delta \lambda_i$ ,由式(7)和式(5a) 联立给出

$$\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

式(5)和式(8)允许用给定的表示热力状态的两个状态方程来决定平衡混合物。例如给定两个等式: $h = h_0, P = P_0$ ,此处 $h$ 为混合物的焓, $h_0$ 为常数,等于反应物的焓。则 $h$ 的表达式为

$$h = \sum_{j=1}^n n_j (H_T^0)_j \quad (9)$$

## 2 计算结果与分析

利用根据最小吉布斯自由能原理改进的化学平衡计算软件计算在标准大气条件(298.15 K, 101.325 kPa)和化学恰当比条件下,随着粒子注入的增加,CH<sub>4</sub>的等压绝热燃烧温度和燃烧产物的变化情况。计算程序根据最小吉布斯自由能原理编写,包括THERMP模块,DETON模块,ROCKET模块,可以计算较大范围内的化学和化学工程问题。应用计算程序中的THERMP模块,可以计算等压绝热状态(SP)下C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>的热力学性质和输运性质及其燃烧化学平衡成分的种类和浓度。关闭计算程序中的离子项,计算可得辛烷与空气混合物在化学恰当比、标准大气条件下的等压绝热火焰温度为2301.79 K,与文献[9]中的实验数据2302 K的相比误差很小,仅为0.21 K。

根据等离子体助燃简化模型,在旋流器之前安置正、负两电极,可产生电弧放电,电离由旋流器进入燃烧

室头部的空气,等离子体产生于燃烧室前。由于燃烧室内气体流动的复杂性,可使等离子体水平均匀射入,则混合气流动为定常流动,紊流度较小,不影响燃烧室内流场分布和燃烧过程的稳定<sup>[10]</sup>。由于燃烧室等离子体助燃的作用非常复杂,涉及的范围很广,本文仅从等离子体助燃产生的化学效应的角度研究等离子体在燃烧室燃烧过程中的助燃作用及对燃烧过程的影响。由于空气中的主要成分为氮气和氧气,由此产生的等离子体中氮原子和氧原子占96%以上,因此其他离子对燃烧的影响可以忽略不计。

如图1所示,随着注入粒子量的增加,甲烷的燃烧温度也不断增加。在没有加入氧原子和氮原子时,燃烧温度为2 216.96 K,加入0.01 mol 氧原子时的燃烧温度为2 270.20 K,加入0.01 mol 氮原子时的燃烧温度为2 279.75 K。而经过计算,在加入氧原子和氮原子各0.01 mol 的情况下,燃烧温度增加至2 328.47 K。由此可以看出,等离子体所产生的激发、解离、电离、复合和自由基反应可以降低反应所需的活化能,从而增大了反应速度,提高了燃烧温度。

如图2所示,随着粒子注入量的增加,燃烧产物的总量逐渐递减。这表明加入的粒子促进了燃烧反应的进行,使燃烧进行得更充分,提高了燃料的利用率,降低了环境污染。

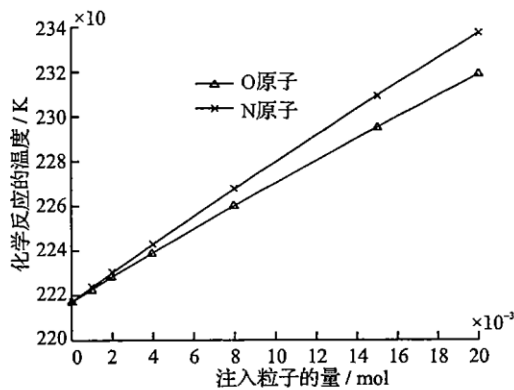


图1 燃烧温度与注入粒子量的关系

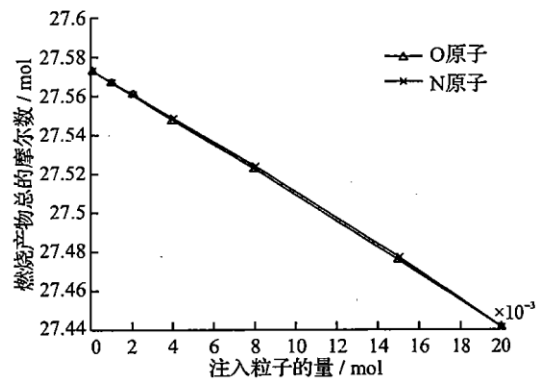


图2 燃烧产物总量与注入粒子量的关系

图3表示的是等离子注入量分别为无注入等离子、注入0.01 mol 氧原子、注入0.01 mol 氮原子、注入氧原子和氮原子各0.01 mol 4种情况下甲烷等压绝热燃烧的产物,横轴坐标分别表示CO、CO<sub>2</sub>、H、NH和OH五种化学燃烧产物。从图3中可以看出五种情况下的燃烧产物量随注入粒子量的增加依次增长,这是由于粒子注入的结果。若进行简单计算,用燃烧产物减去粒子注入量,可以看出产物中氧化物的量增加,说明等离子体助燃时燃料的燃烧更加充分,燃烧效率更高。尤其是在加入氮原子后生成了一定量的活性基团NH和OH,这对化学反应是非常有帮助的。而且通过等离子体助燃前后产物的对比可以发现,生成产物种类的不同,量分布也不同,这是形成等离子助燃的主要原因之一。

图4表示的是燃烧产物中氧的剩余量与注入粒子量的关系。如图4所示,随着注入O粒子量的增加,燃烧产物中O和O<sub>2</sub>的量都有不同程度的增加,但扣除注入量后氧的剩余量却迅速减少。其中O<sub>2</sub>增加是因为注入的O原子有一部分复合成为O<sub>2</sub>,而扣除注入量后氧剩余量的减少说明等离子体助燃增大了燃烧中氧的消耗量,可以加快燃烧速度,提高燃烧效率,使燃烧更充分,大大地减少了CO和NO<sub>x</sub>的生成量,降低环境污染。

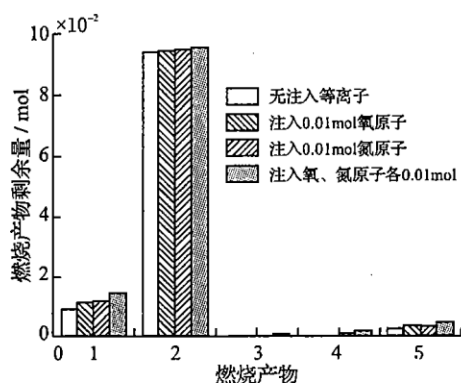


图3 298.15 K时的燃烧产物

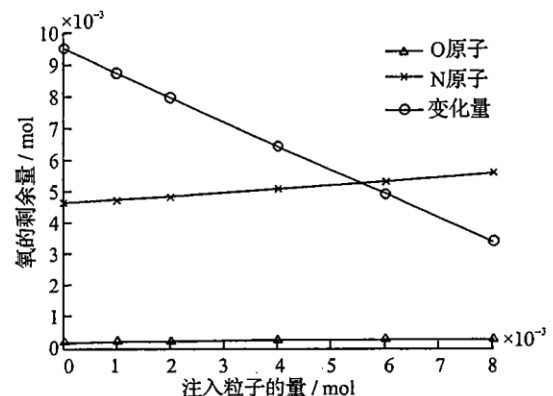


图4 燃烧产物中氧剩余量与注入粒子量的关系

以上计算仅以  $\text{CH}_4$  为例进行说明,另外通过对其他燃料(包括  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  等)的计算,非平衡等离子体的助燃效果同样明显。

### 3 结论

由以上计算分析可以看出,非平衡等离子体带有高能量、高电子温度的化学场可将反应物分子激活,降低了燃料的活化能;另外,高速等离子流穿过油气混合气时,可以提高紊流度,改善燃油的雾化、气化及与空气的掺混,扩大了火焰的焰峰面积,从而改变等离子体及其相邻区域内的燃烧状态,产生了化学和气动双重效应。综上所述,非平衡等离子体可以在燃烧室中进行助燃。虽然现在该项技术目前还处于实验室研究阶段,但可以预见,在未来的几年内这些技术将相继得以实用化,等离子体助燃必将成为航空发动机燃烧技术的一种发展趋势。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 金佑民,攀友三. 低温等离子体物理基础[M]. 北京:清华大学出版社,1998.
- [ 2 ] Reece Roth J. 工业等离子体工程[M]. 吴坚强,译. 北京:科学出版社,1998.
- [ 3 ] Rodney Meyer, Bryan McEldowney, Naveen Chintala, et al. Experimental Studies of Plasma Assisted Ignition and MHD Supersonic Flow Control[R]. AIAA 2003 - 873.
- [ 4 ] Ktimov A, Brovkin V, Bityurin V. Plasma Assisted Combustion[R]. AIAA 2001 - 0491.
- [ 5 ] Klimov, Bityurin V. Optimization of Plasma Assisted Combustion[R]. AIAA - 2002 - 2250.
- [ 6 ] Stange Sy, Kim Yongho, Ferreri Vincent, et al. Flame Images Indicating Combustion Enhancement by Dielectric Barrier Discharges[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, 33(2): 316 - 317.
- [ 7 ] 李应红, 吴云, 宋慧敏, 等. 大气压等离子体流动控制实验[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2006, 7(3): 1 - 3.
- [ 8 ] Gordon S, McBride B J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman - Jouguet Detonations[R]. NASA SP - 273, 1971.
- [ 9 ] 严传俊, 范玮. 燃烧学[M]. 西安:西北工业大学出版社, 2005.
- [ 10 ] 李智明. 等离子体发生器化学反应流场数值模拟[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2003.

(编辑:姚树峰)

## Calculation and Analysis of Plasma Assisted Combustion Based on Chemical Equilibrium

GUO Xiang - yang, HE Li - ming, LAN Yu - dan, CHEN Deng

(The Engineering Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

**Abstract:** The mechanism of non - thermal equilibrium plasma assisted combustion is recommended. In this paper the assisted combustion effect of methane is calculated by using the Gibbs free energy theory. Based on the analysis of the burning temperature and the combustion products after the injection of various quantity particles, the chemical kinetic characteristic of plasma can expedite the process of reaction, increase the burning temperature and reduce the ejection of the pollutant, which verifies that the use of plasma to assist combustion in aero engine combustion chamber is feasible.

**Key words:** combustion chamber; plasma assisted combustion; Gibbs free energy