

$C_7H_{16}-O_2-N_2$ 预混气体压缩点火过程的数值模拟*

杨 锐, 蒋 勇, 汪 箭, 范维澄

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要: 采用庚烷氧化的最新化学反应动力学机理(包含 57 种组分, 290 个基元反应)对模型燃烧室内的庚烷-空气混合气的压缩点火过程进行了数值模拟。计算了不同初始压力、不同初始温度下的点火过程; 预测了燃烧室内部分稳定物质和自由基的摩尔分数及其在各个反应中的产生或消耗速率, 以及温度和压力等参数随时间的变化过程, 并根据计算结果从化学反应动力学机理的角度讨论了庚烷的压缩点火过程。

关键词: 流体力学; 压缩点火; 化学动力学机理; 数值模拟

中图分类号: O362; TD712.7 国标学科代码: 130·2541 文献标志码: A

1 引言

自然界普遍存在热点火与热爆炸现象, 对不同燃料点火过程的研究一直被安全科学和燃烧学界所重视, 也是长期的研究课题之一, 但目前对其机理的认识还很不充分^[1]。烷烃类燃料广泛地应用于国民经济的各个领域和社会生活的各个方面, 对其着火过程的研究有重要的意义, 如热机爆震现象的研究依赖于对可燃混合气体自燃的化学动力学研究和理解^[2]。完全通过实验对这个现象进行研究不仅代价昂贵, 有时甚至难以实现——如涉及到燃烧过程中不稳定自由基等复杂组分的研究。随着计算机技术与数值计算方法的发展, 这一过程越来越多地通过计算机数值模拟来进行研究。

燃烧过程是一个复杂的物理化学现象, 受到计算条件的限制, 对其进行耦合的详细化学反应动力学机理的多维数值模拟十分困难^[3]。而在火灾以及工程中有相当多的一类现象都可以归结为预混燃烧问题, 其着火燃烧现象受化学动力学控制, 需要详细研究化学动力学机理的影响。传统的平衡反应或者“总包反应”的研究方法不能准确地反映化学动力学机理。详细考虑化学反应动力学机理, 对流动和混合过程进行简化, 从唯象的一步或几步反应机理模型转向详细或半详细的反应动力学模型, 使化学反应动力学部分的计算更加科学合理。尤其是当所涉及的时空范围较小时, 利用多步详细化学反应动力学机理计算简单流动条件下的燃烧过程是一个发展方向^[4]。

本文中所研究的模型燃烧室几何尺寸较小, 燃料和氧化剂充分预混、点火和着火涉及的时空范围较小, 因而可以对流动混合过程进行简化, 着重研究化学动力学机理对着火过程的影响。

2 C_7H_{16} 氧化的化学反应动力学机理

采用 V. Golovichev 博士提出并加以验证的 C_7H_{16} 氧化机理^[1], 由 57 种组分和 290 个基元反应构成。主要有三个反应途径, 第一是 C_7H_{16} 逐渐氧化为 CO_2 和 CO ; 第二是 C_1 、 C_2 、 C_3 等化学反应过程是低碳组分聚合为高碳组分的过程; 第三是 N 的化学动力学机理, 描述氮氧化物的生成, 由高温下氮氧化物生成的 Zeldovich 机理和低温下氮氧化物生成的 Prompt 机理构成。

3 数学模型

采用美国 SANDIA 国家实验室开发的大型化学反应动力学软件包 CHEMKIN III^[5] 中的相关模型

* 收稿日期: 2001-12-18; 修回日期: 2002-11-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(50276057); 江苏省汽车工程重点实验室开放基金项目(K2089)

作者简介: 杨锐(1976—), 男, 博士研究生。

表 1 C_7H_{16} 反应机理

Table 1 Chemical mechanism

$C_7H_{16} + O_2 = C_7H_{15}(A) + HO_2$	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	$CH_2O + M = HCO + H + M$	$C_3H_4 + O = C_2H_4 + CO$
$C_7H_{16} + O_2 = C_7H_{15}(B) + HO_2$	$CH_3O(+M) = CH_2O + H(+M)$	$HCO + HCO = CH_2O + CO$	$C_3H_4 + O = HCCO + CH_3$
$C_7H_{16} + H = C_7H_{15}(A) + H_2$	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	$HCO + OH = H_2O + CO$	$C_4H + H_2 = H + C_4H_2$
$C_7H_{16} + H = C_7H_{15}(B) + H_2$	$CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	$HCO + H = H_2 + CO$	$C_4H_2 + OH = C_4H + H_2O$
$C_7H_{16} + OH = C_7H_{15}(A) + H_2O$	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	$HCO + O = OH + CO$	$C_4H_2 + O = C_3H_2 + CO$
$C_7H_{16} + OH = C_7H_{15}(B) + H_2O$	$CH_3 + O_2 = CH_3O_2$	$HCO + O = H + CO_2$	$C_3H_2 + O = C_2H_2 + CO$
$C_7H_{16} + HO_2 = C_7H_{15}(A) + H_2O_2$	$CH_3O_2 + HO_2 = CH_4O_2 + O_2$	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	$C_3H_2 + OH = HCO + C_2H_2$
$C_7H_{16} + HO_2 = C_7H_{15}(B) + H_2O_2$	$CH_3O_2 + CH_4 = CH_4O_2 + CH_3$	$HCO + M = H + CO + M$	$C_2H_2 + C_2H = C_4H_3$
$C_7H_{16} + CH_3 = C_7H_{15}(A) + CH_4$	$CH_3O_2 + CH_3 = CH_3O + CH_3O$	$HCO + HO_2 = CO_2 + OH + H$	$C_3H_2 + CH_2 = C_4H_3 + H$
$C_7H_{16} + CH_3 = C_7H_{15}(B) + CH_4$	$CH_3O_2 + O = CH_3O + O_2$	$CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$	$C_4H_2 + H = C_4H_3$
$C_7H_{16} = C_7H_{15}(A) + H$	$CH_3O_2 + H = CH_3O + OH$	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	$C_4H_3 + H = C_2H_2 + C_2H_2$
$C_7H_{16} = C_7H_{15}(B) + H$	$CH_3O_2 + CH_2O = CH_4O_2 + HCO$	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	$C_4H_3 + H = C_4H_2 + H_2$
$C_7H_{16} = C_4H_9 + C_3H_7$	$CH_3O_2 + C_2H_6 = CH_4O_2 + C_2H_5$	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	$C_4H_3 + OH = C_4H_2 + H_2O$
$C_7H_{15}(A) + O_2 = C_7H_{15}O_2$	$CH_3O_2 + CH_3O_2 = CH_3O + O_2$	$CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	$C_2H_2 + HCCO = C_3H_3 + CO$
$C_7H_{15}(B) + O_2 = C_7H_{15}O_2$	$CH_3O_2 + O_2 = CH_3O + O_2$	$CH_4 + CH_2 = CH_3 + CH_3$	$C_3H_2 + O_2 = HCCO + CO + H$
$C_7H_{15}O_2 = C_7H_{14}O_2H$	$CH_3O_2 + H_2O_2 = CH_4O_2 + HO_2$	$CH_3 + CH_2O = CH_4 + HCO$	$HCCO + O = H + CO + CO$
$C_7H_{14}O_2H + O_2 = C_7H_{14}O_2HO_2$	$CH_4O_2 = CH_3O + OH$	$CH_3 + HCO = CH_4 + CO$	$HCCO + O_2 = OH + 2CO$
$C_7H_{14}O_2HO_2 = C_7KET21 + OH$	$CH_3O_2 + C_2H_4 = C_2H_3 + CH_4O_2$	$CH_3 + H = CH_4$	$HCCO + CH_2 = C_2H_3 + CO$
$C_7KET21 = C_6H_{11}CO + CH_2O + OH$	$CH_4O_2 + OH = CH_3O_2 + H_2O$	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	$HCCO + HCCO = C_3H_2 + CO + CO$
$C_6H_{11}CHO + O_2 = C_5H_{11}CO + HO_2$	$CH_4O_2 + O = CH_3O_2 + OH$	$CH_3 + CH_3O = CH_4 + CH_2O$	$C_2H + OH = H + HCCO$
$C_6H_{11}CHO + OH = C_5H_{11}CO + H_2O$	$CH_3 + O = CH_2O + H$	$CH_3 + CH_3(+M) = C_2H_6(+M)$	$CH_2 + CO(+M) = CH_2CO(+M)$
$C_6H_{11}CHO + H = C_5H_{11}CO + H_2$	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	$CH_3 + CH_3 = C_2H_5 + H$	$C_2H_2 + OH = CH_2CO + H$
$C_6H_{11}CHO + O = C_5H_{11}CO + OH$	$CH_3 + OH = CH_2O + H_2$	$CH_2 + OH = CH_2O + H$	$CH_2CO + H = HCCO + H_2$
$C_6H_{11}CHO + HO_2 = C_5H_{11}CO + H_2O_2$	$CH_3O + H = CH_3 + OH$	$CH_2 + O_2 = HCO + OH$	$CH_2CO + H = CH_3 + CO$
$C_6H_{11}CHO + CH_3 = C_5H_{11}CO + CH_4$	$CO + O + M = CO_2 + M$	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$	$CH_2CO + O = HCCO + OH$
$C_6H_{11}CHO + CH_3O_2 = C_5H_{11}CO + CH_4O_2$	$CO + OH = CO_2 + H$	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	$CH_2CO + O = CH_2 + CO_2$
$C_6H_{11}CO = C_5H_{11} + CO$	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$CH_2 + O_2 = CH_2O + O$	$CH_2CO + OH = HCCO + H_2O$
$C_6H_{11} = C_2H_5 + C_3H_6$	$HO_2 + CO = CO_2 + OH$	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$	$C_2H_3 + O = CH_2CO + H$
$C_7H_{15}(A) = C_2H_4 + C_5H_{11}$	$H_2 + O_2 = OH + OH$	$CH_2 + O_2 = CO + OH + H$	$C_3H_3 + O_2 = CH_2CO + HCO$
$C_7H_{15}(B) = CH_3 + C_6H_{12}$	$H_2 + OH = H_2O + H$	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H_2$	$C_4H_3 + O_2 = HCCO + CH_2CO$
$C_6H_{12} = C_3H_7 + C_3H_5$	$O + OH = O_2 + H$	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H + H$	$O + CH_2OH <=> OH + CH_2O$
$C_7H_{15}(B) = C_4H_9 + C_3H_6$	$O + H_2 = OH + H$	$CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$	$H + CH_2O(+M) <=> CH_2OH(+M)$
$C_7H_{15}(A) = C_7H_{15}(B)$	$H + HO_2 = O + H_2O$	$CH_3 + HCO = CH_2O + CH_2$	$H + CH_2OH <=> H_2 + CH_2O$
$C_4H_9 = C_3H_6 + CH_3$	$O + OH + M = HO_2 + M$	$CH_3 + C_2H_4 = CH_4 + C_2H_3$	$H + CH_2OH <=> OH + CH_3$
$C_4H_9 = C_2H_5 + C_2H_4$	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	$CH_3 + CH_3 = C_2H_4 + H_2$	$H + CH_3O <=> H + CH_2OH$
$C_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$	$CH_3 + CH_2 = C_2H_4 + H$	$C_2H_3 + O_2 <=> O + CH_2CHO$
$C_3H_7 = C_3H_6 + H$	$H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$	$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$	$C_2H_3 + HO_2 <=> HO_2 + C_2H_2$
$C_3H_7 + O_2 = C_3H_6 + HO_2$	$H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	$O + CH_3CHO <=> OH + CH_3CHO$
$C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3$	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$C_2H_4 + O = CH_2O + CH_2$	$O + CH_3CHO > OH + CH_3 + CO$
$C_3H_6 + H = C_3H_5 + H_2$	$H + HO_2 = OH + OH$	$C_2H_4 + O = C_2H_3 + OH$	$O_2 + CH_3CHO > HO_2 + CH_3 + CO$
$C_3H_6 + CH_3 = C_3H_5 + CH_4$	$OH + OH = O + H_2O$	$C_2H_4 + OH = CH_2O + CH_3$	$H + CH_3CHO <=> CH_2CHO + H_2$
$C_3H_6 + O_2 = C_3H_5 + HO_2$	$H + H + M = H_2 + M$	$C_2H_4 + H + HO_2 = C_2H_3 + H_2O_2$	$H + CH_3CHO <=> CH_3 + H_2 + HO$
$C_3H_6 + OH = CH_3CHO + CH_3$	$H + H + H_2 = H_2 + H_2$	$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	$OH + CH_3CHO > CH_3 + H_2O + CO$
$C_3H_5 = C_3H_4 + H$	$H + H + H_2O = H_2 + H_2O$	$C_2H_4 + M = C_2H_2 + H_2 + M$	$HO_2 + CH_3CHO > CH_3 + H_2O_2 + CO$
$C_3H_5 + H = C_3H_4 + H_2$	$H + H + CO_2 = H_2 + CO_2$	$C_2H_4 + M = C_2H_3 + H + M$	$CH_3 + CH_3CHO > CH_3 + CH_4 + CO$
$C_3H_5 + O_2 = C_3H_4 + HO_2$	$H + OH + M = H_2O + M$	$C_2H_4 + H = C_2H_5$	$H + CH_2CO(+M) <=> CH_2CHO(+M)$
$C_3H_4 + OH = C_2H_3 + CH_2O$	$H + O + M = OH + M$	$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$	$O + CH_2CHO > H + CH_2 + CO_2$
$C_3H_4 + OH = C_2H_4 + HCO$	$O + O + M = O_2 + M$	$C_2H_4 + O_2 = C_2H_3 + HO_2$	$O_2 + CH_2CHO > OH + CO + CH_2O$
$C_3H_4 + O_2 = C_3H_3 + HO_2$	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$C_2H_4 + C_2H_4 = C_2H_5 + C_2H_3$	$O_2 + CH_2CHO > OH + 2HCO$
$C_2H_5 + O = CH_3CHO + H$	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$C_2H_4 + HO_2 = C_2H_4 + H_2O_2$	$H + CH_2CHO <=> CH_3 + HCO$
$C_2H_4 + HO_2 = CH_3CHO + OH$	$OH + OH(+M) = H_2O_2(+M)$	$C_2H_2 + O_2 = HCO + HCO$	$H + CH_2CHO <=> CH_2CO + H_2$
$C_2H_4 + CH_3O = CH_3CHO + CH_3$	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	$OH + CH_2CHO <=> H_2O + CH_2CO$
$C_2H_4 + CH_3O_2 = CH_3CHO + CH_3O$	$H_2O_2 + OH = H_2O + OH_2$	$C_2H_2 + H + M = C_2H_3 + M$	$OH + CH_2CHO <=> HCO + CH_2OH$
$CH_3CHO = CH_3 + HCO$	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_3 + H_2$	$C_3H_8(+M) = C_2H_5 + CH_3(+M)$
$CH_3CO + M = CH_3 + CO + M$	$H_2O_2 + O = H_2O + O_2$	$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$	$O + C_3H_8 <=> OH + C_3H_7$
$CH_3CHO + O_2 = CH_3CO + HO_2$	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	$C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$	$H + C_3H_8 <=> C_3H_7 + H_2$
$CH_3CHO + H = CH_3CO + H_2$	$H_2 + HO_2 = H_2O + OH$	$C_2H_3 + OH = C_2H_2 + H_2O$	$OH + C_3H_8 <=> C_3H_7 + H_2O$
$CH_3CHO + OH = CH_3CO + H_2O$	$CO_2 + N = NO + CO$	$C_2H_3 + CH_2 = C_2H_2 + CH_3$	$C_3H_7 + H_2O_2 <=> HO_2 + C_3H_6$
$CH_3CHO + O = CH_3CO + OH$	$N_2 + O = N_2 + O_2$	$C_2H_3 + HCO = C_2H_4 + CO$	$CH_3 + C_3H_8 <=> C_3H_7 + CH_4$
$CH_3CHO + CH_3 = CH_3CO + CH_4$	$N_2 + O = NO + NO$	$C_2H_3 + C_2H_3 = C_2H_2 + C_2H_4$	$C_3H_8 + C_2H_5 = C_3H_7 + C_2H_6$
$CH_3CHO + CH_2 = CH_3CO + CH_3$	$N_2 + H = N_2 + OH$	$C_2H_3 + O = C_2H_2 + OH$	$C_3H_8 + C_2H_3 = C_3H_7 + C_2H_4$
$CH_3CHO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$	$N_2O + OH = N_2 + HO_2$	$C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$	$CH_3 + C_2H_4(+M) <=> C_3H_7(+M)$
$CH_3CHO + CH_3O_2 = CH_3CO + CH_4O_2$	$N_2O + M = N_2 + O + M$	$C_2H_2 + CH_2 = C_3H_3 + H$	$O + C_3H_7 <=> C_2H_5 + CH_2O$
$CH_3CO + O = CH_3 + CO_2$	$N + NO = N_2 + O$	$C_3H_3 + O = CH_2O + C_2H$	$H + C_3H_7(+M) <=> C_3H_8(+M)$
$CH_3CO + H = CH_3 + HCO$	$N + O_2 = NO + O$	$C_2H_3 = C_2H_2 + H$	$H + C_3H_7 <=> CH_3 + C_2H_5$
$CH_3CO + OH = CH_3 + CO + OH$	$N + OH = NO + H$	$C_2H_2 = C_2H + H$	$CH_2 + C_3H_8 = CH_3 + C_3H_7$
$CH_3CO + HO_2 = CH_3 + CO_2 + OH$	$CH_2O + O_2 = HCO + CO$	$C_2H + O_2 = HCO + CO$	$OH + C_3H_7 <=> C_2H_5 + CH_2OH$
$CH_3CO + CH_3 = C_2H_6 + CO$	$CH_2O + O = HCO + OH$	$C_2H + H_2 = H + C_2H_2$	$HO_2 + C_3H_7 <=> O_2 + C_3H_8$
$CH_3O + CO = CH_3 + CO_2$	$CH_2O + H = HCO + H_2$	$C_2H_2 + O = C_2H + OH$	$HO_2 + C_3H_7 > OH + C_2H_5 + CH_2O$
$CH_3O + H = CH_2O + H_2$	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$	$CH_3 + C_3H_7 <=> 2C_2H_5$
$CH_3O + OH = CH_2O + H_2O$	$CH_2O + HO_2 = HCO + H_2O_2$	$C_2H_2 + C_2H = C_4H_2 + H$	$C_3H_7 + CH_3 <=> CH_4 + C_3H_6$
$CH_3O + O = CH_2O + OH$	$CH_2O + M = CO + H_2 + M$	$C_3H_4 + O = C_2H_3 + HCO$	$C_3H_6 + O = CH_3 + CH_3CO$

注: (A)、(B)表示同分异构体。

和子程序以及美国 NASA 和 Berkeley 大学等研究机构的热力学数据库中相关的参数,对庚烷-空气混合气体的压缩点火过程进行数值模拟。PSR 模型是研究化学反应动力学常用的一种方法,广泛地应用于燃烧研究中。在 PSR 模型中,反应器中的化学反应速率仅仅取决于化学反应动力学,而不依赖于扩散混合过程。

基本控制方程如下^[6]:

$$\text{质量守恒方程} \quad d(\rho V)/dt = 0 \quad (1)$$

$$\text{组分守恒方程} \quad dY_k/dt = \dot{\omega}_k W_k / \rho \quad k = 1, 2, \dots, k_g \quad (2)$$

式中: ρ 为密度; V 为反应器容积; t 为时间; Y_k 为第 k 种组分的质量分数; W_k 为第 k 种组分的分子量; $\dot{\omega}_k$ 为单位体积内第 k 种组分气相化学反应的摩尔生成率,下标 k 为组分编号; k_g 为气体组分数。

$$\text{混合气体状态方程} \quad p = \sum_{k=1}^{k_g} \frac{\rho R Y_k T_k}{W_k} \quad (3)$$

$$\text{混合气体能量方程} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \bar{c}_p} \sum_{k=1}^{k_g} h_k \dot{\omega}_k W_k - Q_{\text{loss}} \quad (4)$$

式中: h_k 为第 k 种气体的比焓; R 为气体常数; Q_{loss} 为气体损失的体积热量; \bar{c}_p 为混合气体平均定压比热容,定义为 $\bar{c}_p = \sum_{k=1}^{k_g} Y_k c_{pk}$; c_{pk} 为第 k 种气体的定压比热容。

在反应器中各组分的浓度大小以及各基元反应之间的时间尺度相差极大,构成一个刚性反应系统。采用 DASPK^[7] 对此刚性系统进行数值求解。

4 混合气体压缩点火的计算

混合气体当量比为 1.0,燃烧室模型如图 1。假定整个过程均满足 PSR 模型的适用条件,并且燃烧室壁面绝热。针对不同的初始温度、不同的初始压力,采用 9.0 与 18.0 两种压缩比对压缩点火过程进行研究。

燃烧室基本参数为:燃烧室容积 $V = 4.4 \text{ cm}^3$;曲轴转速 $n = 1600 \text{ min}^{-1}$; $L_c/L_a = 5.8$;初始时刻,曲轴转角 $\theta = -180^\circ$ 。

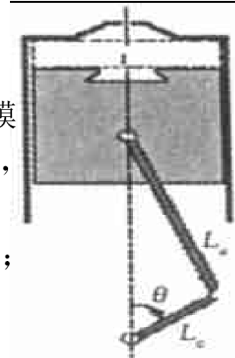


图 1 燃烧室示意图

Fig.1 Schematic of the combustion chamber

5 计算结果及讨论

针对初始压力分别为 103、203、304、405、507、1010 kPa,初始温度分别为 313、323、333、343、353、363、373 K 的情况进行了详细的数值计算。因篇幅所限,仅给出部分计算结果。

5.1 温度、压力的时间进程

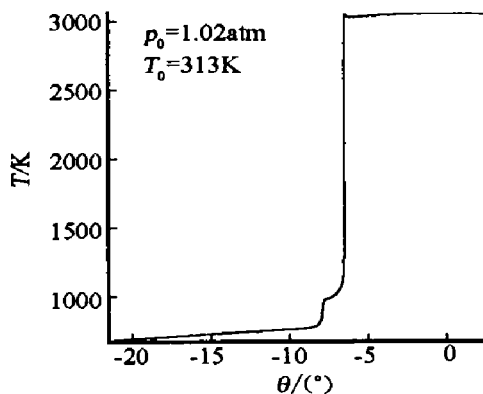


图 2 温度时间进程

Fig.2 Temperature vs crank angle

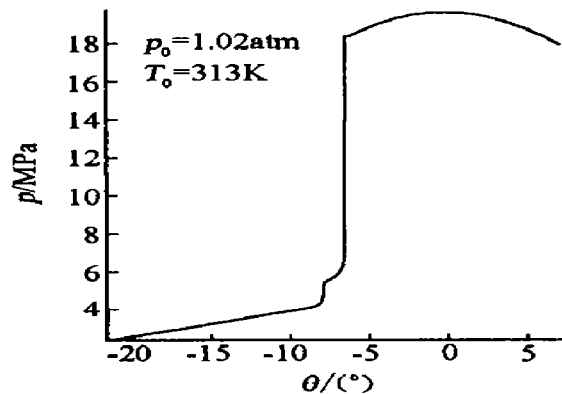


图 3 压力时间进程

Fig.3 Pressure vs crank angle

在初始压力为 $p_0=1.02 \text{ atm}$ 、初始温度 $T_0=313 \text{ K}$ 、压缩比 18.0 的条件下, 燃烧室内温度随曲轴转角的变化曲线如图 2 所示, 图 3 为相同条件下燃烧室内压力随曲轴转角的变化曲线。初始时刻燃烧室处于最大容积状态, $\theta=-180^\circ$ 。当曲轴转动小于一周时, 曲轴转角 θ (以曲轴当前位置与曲轴转至上止点时的位置之间的夹角表示) 与压缩时间有以下的对应关系

$$\theta = -180^\circ + \frac{n}{60} \times 360^\circ \times t \quad (5)$$

式中: t 为压缩时间。

由上述的对应关系, 并考虑到曲轴转角这个量更能直观地描述曲柄与活塞所处的位置, 所以用曲轴转角来描述时间进程。当曲轴转角约为 -6.5° 时, 燃烧室内混合气体迅速点火, 温度、压力迅速升高。

5.2 燃烧中组分摩尔分数的预测

一些主反应物和主产物的摩尔份数随曲轴转角的变化曲线如图 4、图 5 所示。图 6 为自由基 OH、O 摩尔分数随曲轴转角的变化曲线, 其中纵坐标为对数坐标。计算初始条件均为 1.02 atm , 313 K , 压缩比为 18.0。从这些结果可以看到主反应物 C₇H₁₆ 和 O₂ 的摩尔分数在曲轴转角 -8.0° 以及 -6.5° 时有两次迅速下降的过程, 将在 5.4 节中进一步讨论。

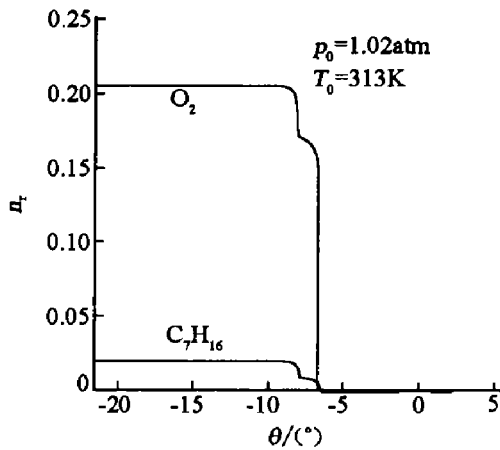


图 4 主反应物摩尔分数时间进程

Fig. 4 Mole fractions of main reactants vs crank angle

5.3 初始温度及初始压力对点火时刻的影响

点火时刻-初始压力、点火时刻-初始温度曲线如图 7、图 8 所示。随着初始温度或初始压力的升高, 点火时刻逐渐提前, 见图 7。初始压力 $p_0=1.02 \text{ atm}$ 、初始温度 $T_0=313 \sim 373 \text{ K}$, 点火性能与初始温度近似呈线性关系, 见图 8。

5.4 点火过程的化学动力学分析

由以上结果发现, 庚烷在压缩直至迅速点火燃烧的过程中, 有两次温度迅速上升的过程。以初始条件为 $p_0=1.02 \text{ atm}$ 、 $T_0=313 \text{ K}$ 的情况为例(见图 2、图 6): 第一阶段开始于曲轴转角约为 -8° 的时刻, 温度由 800 K 左右迅速上升至 970 K 左右, 然后温度升高速率迅速减小, 在接下来的 1.5° 左右曲轴

转角内(约 0.15 ms)温升曲线相对平缓。曲轴转角约为 -6.5° 时开始第二阶段, 此时温度、压力以极快的速率上升到接近于全过程的最大值。为了研究这个过程的化学动力学机理, 计算并比较了主反应物以及一些主要自由基在所有反应中的消耗率随曲轴转角的变化过程。限于篇幅, 这里只给出部分结果。

图 9 为主反应物庚烷消耗率最大时四个反应的 ROP(Rate-of-Production)值随曲轴转角的变化曲

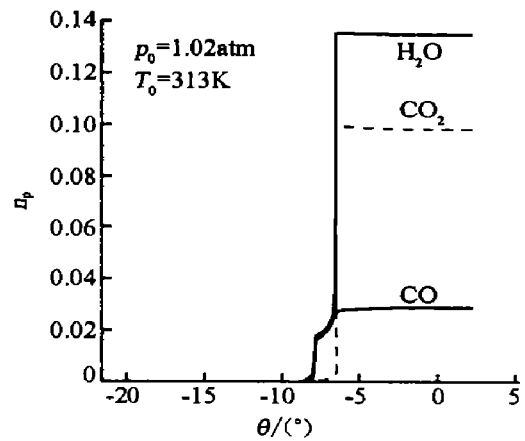


图 5 主产物摩尔分数时间进程

Fig. 5 Mole fractions of main products vs crank angle

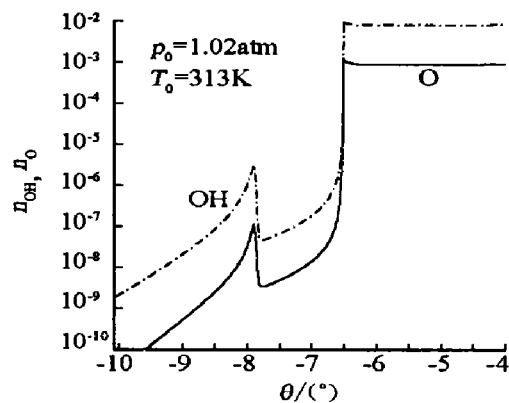


图 6 自由基 OH、O 摩尔数时间进程

Fig. 6 Mole fraction of free radical OH and O vs crank angle

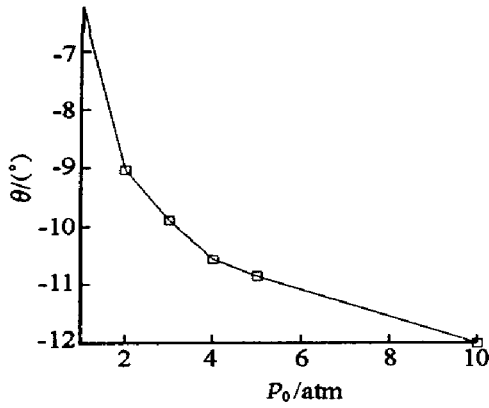


图 7 点火时刻-初始压力曲线

Fig. 7 Ignition time vs initial pressure

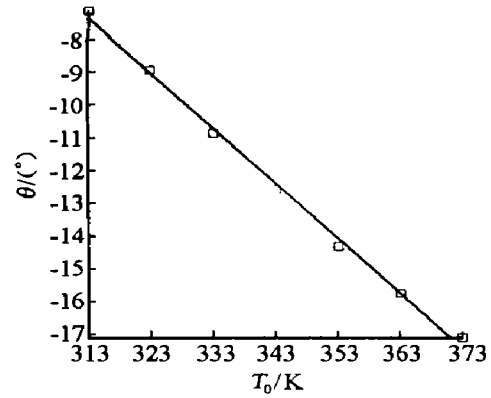


图 8 点火时刻-初始温度曲线

Fig. 8 Ignition time vs initial temperature

线。可以看到其中有两个基元反应(反应 5 和反应 6)对 C_7H_{16} 消耗的影响最大。反应 5 和反应 6 ($C_7H_{16} + OH = C_7H_{15}(A) + H_2O$, $C_7H_{16} + OH = C_7H_{15}(B) + H_2O$) 均为 C_7H_{16} 与自由基 OH 的反应。温度、压力迅速上升的时刻,正是这两个反应迅速进行的过程。自由基 OH 在这些反应中的作用十分重要,本文中,比较了所有反应中 OH 的产生速率,并在其中找出产生速率最大的几个反应,如图 10 所示。由结果发现:在第一阶段 OH 自由基生成的主要基元反应是反应 18 和反应 19 ($C_7H_{14}O_2HO_2 = C_7KET21 + OH$, $C_7KET21 = C_5H_{11}CO + CH_2O + OH$),一方面 OH 自由基迅速生成,另一方面 OH 自由基又在一系列反应中被消耗(由计算结果知道,这一阶段消耗 OH 自由基的主要反应为反应 5 和反应 6),因而其摩尔分数在经过一个短暂的上升阶段后迅速下降,如图 6 所示。OH 的迅速消耗使得 OH 的摩尔分数又迅速减少,主反应物 C_7H_{16} 与 OH 反应而消耗的速率减小,进而整体反应速率减缓,形成了温度-时间曲线上第一个温升阶段后的相对平缓的区域。在 1.5 ms 后的第二个阶段,主反应物 C_7H_{16} 的消耗速率最快的反应仍然主要是反应 5 和反应 6,可以看到反应 5 和反应 6 在 C_7H_{16} 点火过程中起着重要的作用。而此时引起 OH 自由基迅速增加的主要反应为反应 75 ($CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$),如图 10 所示。与第一阶段生成 OH 自由基的主要基元反应 18、反应 19 相比,反应 75 生成 OH 的速率很快(其 ROP 值单独标于图 10 右侧纵坐标),OH 自由基在这个阶段持续增加。混合气体开始持续、迅速地进行反应,点火现象发生。上述几个重要反应在 C_7H_{16} 的点火过程中起着重要作用,对其中机理的研究有助于深入理解庚烷的点火过程。

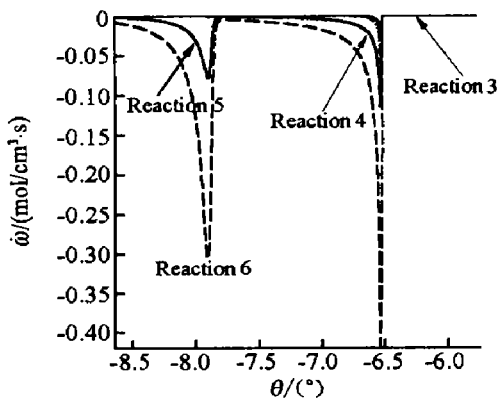
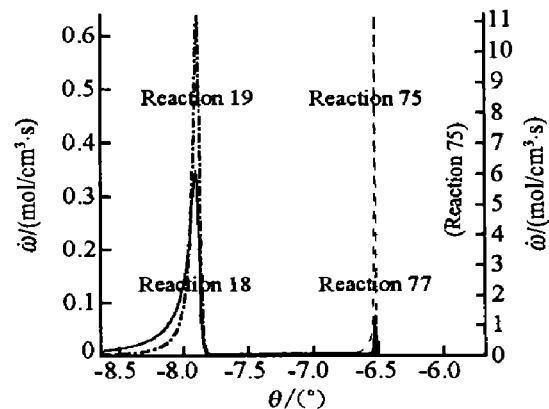
图 9 反应 3、4、5、6 中 C_7H_{16} 的消耗率进程Fig. 9 ROP of C_7H_{16} in reaction 3, 4, 5, 6 vs crank angle

图 10 反应 18、19、75、77 中自由基 OH 的产生率进程

Fig. 10 ROP of free radical OH vs crank angle

6 结 论

(1) 采用的化学反应动力学机理能够较为合理地预测庚烷的压缩点火过程,能够对这个过程中温

度、压力以及各种组分包括自由基的摩尔分数进行正确预测;能够合理地预测各种初始条件下点火发生的时间,以及初始条件对点火性能的影响。

(2) 自由基 OH 对 $C_7H_{16}-O_2-N_2$ 预混气压缩点火过程有重要影响。

(3) 自由基的浓度虽然较少,但它们是传播整个链式反应的重要活性物质,采用详细的化学反应动力学机理进行数值模拟,可准确预测包括微量自由基在内的各个组分的浓度及其对反应系统的影响。

(4) 自由基作为重要的活性物质,其计算的精度直接影响着燃烧模拟的结果,对此采用刚性反应系统算法来保证计算结果的可靠性是行之有效的办法。

参考文献:

- [1] 蒋勇,吴志新,朱宁,等.烷烃类燃料/空气预混气着火过程数值预测[J].火灾科学,2001,10(3):135—139.
JIANG Yong, WU Zhi-xin, ZHU Ning, et al. Numerical prediction of premixed alkane fuel/air during ignition process [J]. Fire Safety Science, 2001, 10(3):135—139.
- [2] 臧成,陈国华,蒋炎坤,等.简化自燃模型在发动机爆震预测中的应用[J].燃烧科学与技术,1999,5(4):441—447.
ZANG Cheng, CHENG Guo-hua, JIANG Yan-kun, et al. Application of reduced chemical kinetic model on knock prediction of SI engines[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 1999, 5(4):441—447.
- [3] James S, Jaber F A. Large scale simulations of two-dimensional nonpremixed methane jet flames[J]. Combustion and Flame, 2000, 123(4):465—487.
- [4] 黎军,田文栋,吴承康.层流预混滞止火焰结构及传播速度的数值模拟[J].燃烧科学与技术,2000,6(4):285—288.
LI Jun, TIAN Wen-dong, WU Cheng-kang. Numerical simulation of the structure of a premixed laminar stagnant flame and propagation speed[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2000, 6(4):285—288.
- [5] Kee R J, Rupley F M, Meeks E, et al. CHEMKIN-III: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gasphase chemical and plasma kinetics[R]. SAND96-8216, 1996.
- [6] Meeks E, Moffat H K, Grcar J F, et al. AURORA: A Fortran program for modeling well stirred plasma and thermal reactors with gas and surface reactions[R]. SAND96-8218, 1996.
- [7] Li S, Petzold L. Software and algorithms for sensitivity analysis of large-scale differential algebraic systems[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2000, 125:131—145.

A numerical prediction of compression ignition of stoichiometric mixtures of $C_7H_{16}-O_2-N_2$ in an inner combustion chamber

YANG Rui, JIANG Yong, WANG Jian, FAN Wei-cheng

(National Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China,
Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract: The compression ignition process in stoichiometric mixtures of heptane/air in an inner combustion chamber has been numerically investigated with a detailed chemical mechanism (57 species, 290 elementary reaction steps). The ignition process under various initial conditions were simulated. The time-dependent temperature and pressure in the chamber and the mole fractions of each species are predicted. The ROP (rate-of-production) values for some species in each reaction are calculated. Based on the calculated results the ignition process is also briefly discussed from point of view of chemical mechanism.

Key words: fluid mechanics; compression ignition; chemical mechanism; numerical simulation