

文章编号: 1001-1455(2003)06-0539-06

# 甲烷气体的冲击化学反应流研究\*

唐敬友<sup>1,2</sup>, 徐胜利<sup>3</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621900;

3. 中国科学技术大学力学系, 安徽 合肥 230027)

摘要: 用二级轻气炮加载技术将  $W_{89}Mo_9Ni_1Fe_1$  飞片加速到约 5.0km/s, 撞击封装有接近常态的甲烷气体的 LY12 铝靶。利用六通道高温计和示波器记录到冲击压缩的甲烷气体的光辐射历史曲线, 并获得甲烷气体的冲击波速度与温度。利用一维 Euler 方程与化学反应方程的全流场耦合, 采用甲烷体系的 13 组元 40 反应步的化学反应模型, 并用 3 阶 WENO 数值格式对空间进行离散。为避免刚性过强, 化学反应源项用点隐方法处理。由此得到了甲烷的冲击反应流场和波后热力学参数。通过比较, 数值结果与实验结果符合较好。最后, 解释了甲烷用作电探针保护气体的物理机制。

关键词: 流体力学; 反应流场; 冲击压缩; 甲烷; 电探针; 冲击温度; 数值计算

中图分类号: O363 国标学科代码: 130°2541 文献标志码: A

## 1 引 言

甲烷在地球上有一定的丰度, 广泛存在于天然气、沼气和矿井瓦斯中, 在工业生产与日常生活中得到广泛的应用。甲烷气体也是很多凝聚炸药爆轰产物的组成成分<sup>[1]</sup>, 在爆轰产物状态方程研究中有重要的研究价值。在某些天体大气中, 也存在甲烷气体<sup>[2]</sup>。据生物学家的推测, 它可能是生命起源的重要物质基础<sup>[3]</sup>。甲烷气体与空气(或氧气)混合, 容易产生燃烧或爆炸, 人们已经作了大量的研究。另外, 大气中的雷电、天体陨石、再入飞行器以及其他超声速事件, 可以诱发高温与高压条件, 从而使甲烷的物理化学性质发生很大的变化。从流体动力学与细致的化学反应机理出发, 研究甲烷的超声速流动, 在空气动力学、天体物理等领域均有重要的研究价值。

B. Goranson 等<sup>[4]</sup>、R. E. Duff 等<sup>[5]</sup>在流体动力学实验中经过反复的探索, 发现用甲烷气体代替空气作为电探针的工作介质, 能有效地防止电探针电路的提前接通, 因而为探针法测量高速运动飞片的自由面速度、冲击波速度寻找到了—种可靠的保护气体。后来, 人们采用激波管加载技术对甲烷的热分解过程和单分子反应机理进行了大量的研究<sup>[6~8]</sup>, 但因激波管加载技术的限制, 必须在实验气体中加入大量的氩气(约 90%)作为稀释气体并通过氩气产生足够的高温, 并且气体的初始压力—般都很低(小于 0.013MPa)。而在流体动力学实验中常用的气体初始压力接近 0.1MPa, 因此为了研究纯甲烷气体的冲击压缩特性, 必须用二级轻气炮、化爆或内爆等加载手段产生冲击压缩, 来获得甲烷的某些冲击波参数(如冲击波速度、冲击温度等)。U. Setzmann 等<sup>[9]</sup>收集了近 100 年来的甲烷的状态方程与热力学数据, 但其温度范围仅从甲烷的熔融线到 625K。有关初始压力接近 0.1MPa 的纯甲烷的冲击压缩状态参数的实验数据和数值计算研究, 除了笔者的报道<sup>[10~11]</sup>, 未见到其他的公开报道。本文中, 基于实验数据和文献[11]中两种化学模型的比较, 拟选用 13 组元 40 步反应的化学模型研究冲击压缩下甲烷的冲击反应流场, 并分析模型的合理性。

\* 收稿日期: 2002-12-04; 修回日期: 2003-03-07

基金项目: 中国工程物理研究院国防科学与技术研究基金项目(2001-421020102-5)

作者简介: 唐敬友(1964—), 男, 博士, 高级工程师。

## 2 实验与结果

用二级轻气炮加速平面 89W ( $W_{89}M_{09}Ni_1Fe_1$ ) 飞片 ( $\varnothing 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ ), 撞击 LY12 铝靶, 盒腔内尺寸为  $\varnothing 46\text{mm} \times 4\text{mm}$ , 其中充有初始压力为 0.12MPa 和室温 (283K 与 290K) 条件下的甲烷气体。靶盒背面用  $\varnothing 28\text{mm} \times 8\text{mm}$  的蓝宝石作透明窗口 (可见光的透过率为 75%), 后接石英光纤束, 将光信号传输到六通道瞬态高温计, 把光信号转换成电信号, 最后由示波器记录。高温计中各通道的滤波片的中心波长分别为 405、509、600、650、700 和 800nm, 半宽度均为 10nm。实验前用 WBR-LAMP 钨丝灯 (30V、500W) 对每个通道进行标定。图 1 为实验装置示意图。

实验拟要求飞片以 5.0km/s 的发射速度撞击靶盒, 弹丸速度通过磁测速系统 (MAVIS) 测量。为了验证实验的重复性, 共作了三发实验, 弹丸的实际发射速度  $u_f$  分别为  $4.8 \pm 0.1$ 、 $4.9 \pm 0.1$  和  $5.1 \pm 0.1\text{km/s}$ 。示波器记录到的典型信号如图 2 所示, 对应  $u_f = 4.9 \pm 0.1\text{km/s}$  的六个通道的信号, 其中 A 点是冲击波刚进入气体时的信号起跳点, B 点是冲击波到达气体/靶板后界面处对应的信号位置, 后面的信号是反射冲击波的二次压缩信号。根据实验信号与标定信号得到的辐射强度值, 用不等权的最小二乘法拟合到灰体辐射强度公式中, 得到冲击温度。由于在冲击波进入甲烷气体的初始阶段, 实验信号并未出现平台, 为了得到平衡的辐射温度, 选用的六个通道的信号值均为靠近 B 点的同一时刻的值。实验数据处理的细节可见文献 [12]。为了进行数值计算, 通过构制铝基板的反射卸载压力线, 结合靶板与基板之间的阻抗匹配关系以及冲击波流动的间断关系, 求出靶板/气体界面处的粒子速度与压力。所有的实验条件与结果列于表 1 中, 表中:  $p_0$ 、 $T_0$  分别是未受冲击甲烷气体的初始压力与温度,  $u_s$  是甲烷气体中的冲击波速度,  $p_e$ 、 $u_p$  分别是波后压力与粒子速度,  $T_e$  是波后平衡温度。

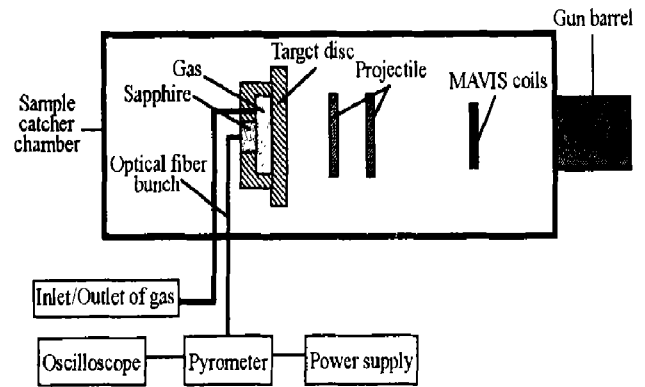


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

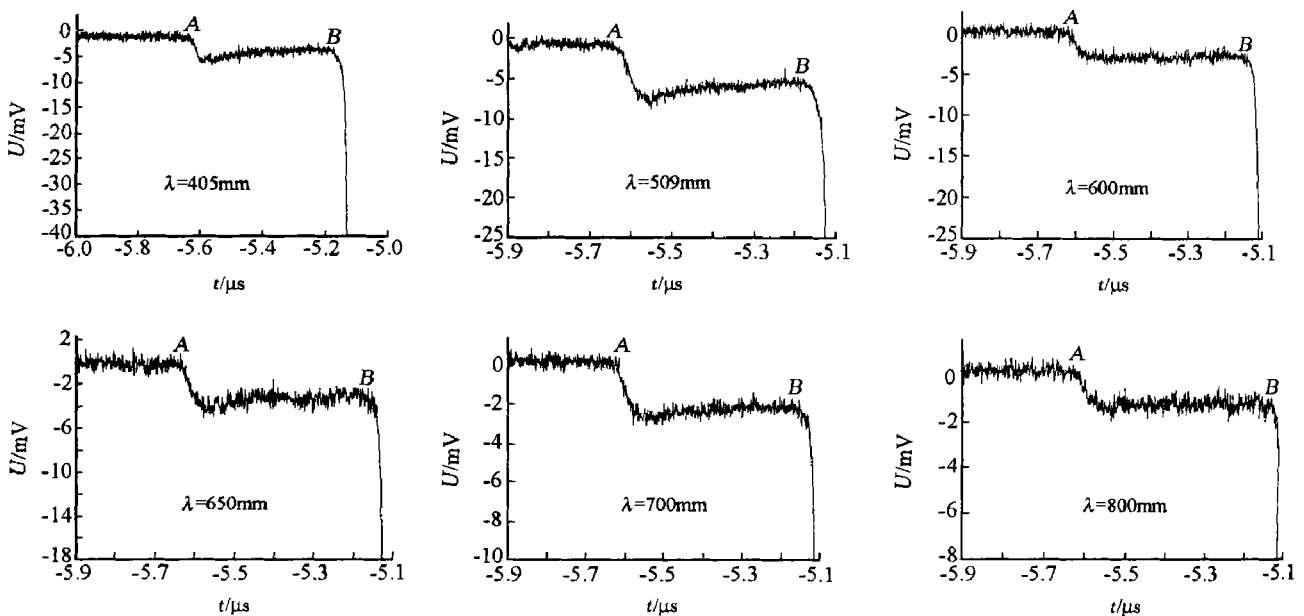


图 2 典型的实验信号

Fig. 2 Typical signals

表 1 甲烷气体的实验条件与结果

Table 1 Experimental conditions and results of methane under shock compression

| $u_t / (\text{km/s})$ | $p_0 / \text{MPa}$ | $T_0 / \text{K}$ | $u_s / (\text{km/s})$ | $T_e / \text{K}$ | $p_e / \text{MPa}$ | $u_p / (\text{km/s})$ |
|-----------------------|--------------------|------------------|-----------------------|------------------|--------------------|-----------------------|
| $4.8 \pm 0.1$         | 0.12               | 283              | $8.4 \pm 0.2$         | $4020 \pm 60$    | 53.3               | 7.8                   |
| $4.9 \pm 0.1$         | 0.12               | 290              | $8.6 \pm 0.2$         | $4180 \pm 80$    | 55.3               | 8.0                   |
| $5.1 \pm 0.1$         | 0.12               | 290              | $8.9 \pm 0.2$         | $4390 \pm 90$    | 59.1               | 8.3                   |

从实验信号可以看出,当冲击波刚进入甲烷气体时,在一段时间(约  $0.4\mu\text{s}$ )内压缩层气体的辐射不具有热平衡辐射的特性,之后便接近热平衡辐射。这里给出的温度数值是由接近  $B$  点且每个通道取相同时刻的信号值拟合得到的。

### 3 数值模拟

#### 3.1 物理模型

为了模拟实验条件下甲烷的冲击化学反应流场,作如下简化:如果把坐标系固定在靶板/气体的前界面,那么甲烷气体的来流速度大小为  $u_p$ ,从左向右打在靶板上,需要求解的是甲烷的流场并获得其冲击波后的热力学参数。计算域如图 3 所示。

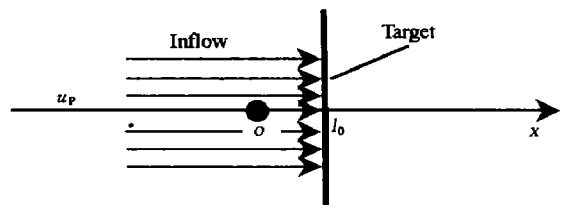


图 3 计算域示意图

Fig. 3 Diagram of computation for methane flow

#### 3.2 控制方程

假定甲烷流动是一维无粘流,忽略热传导、热辐射对流场的影响并假设局域热动平衡条件成立,那么具有化学反应方程耦合的欧拉形式的流体力学方程组为

$$\partial \mathbf{U} / \partial t + \partial \mathbf{F}(\mathbf{U}) / \partial x = \mathbf{S} \quad 0 \leq x \leq l_0 \quad (1)$$

式中

$$\begin{aligned} \mathbf{U} &= (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_j, \rho u, \rho E)^T \\ \mathbf{F} &= (\rho u Y_1, \rho u Y_2, \dots, \rho u Y_j, \rho u^2 + p, (\rho E + p)u)^T \\ \mathbf{S} &= (S_1, S_2, \dots, S_j, 0, 0)^T \end{aligned}$$

$\rho_j$ 、 $\rho$ 、 $p$ 、 $e$ 、 $u$  分别表示第  $j$  组元的密度、总密度、气体的压力、比内能和粒子速度。 $\rho = \sum_j \rho_j$ ,  $Y_j = \rho_j / \rho$ ,  $E = e + u^2/2$ , 而  $S_j$  是因化学反应引起的第  $j$  组元化学源项。

假定各个组元满足理想气体状态方程,则由道尔顿分压定律得到总压力  $p = RT \sum_{j=1}^N \rho_j / W_j$ ,  $R$  是普适气体常数,  $W_j$  是第  $j$  组元的摩尔质量,  $T$  是热力学温度。

初始条件为

$$\begin{cases} \mathbf{U}(x, 0) = (\rho_0, 0, \dots, 0, \rho_0 u_p, \rho_0 E_0)^T \\ \mathbf{F}(x, 0) = (\rho_0 u_p, 0, \dots, 0, \rho_0 u_p^2 + p_0, (\rho_0 E_0 + p_0)u_p)^T \\ \mathbf{S}(x, 0) = \mathbf{0} \end{cases}$$

边界条件(在  $x = l_0$  处)为

$$\begin{aligned} \partial \rho_j / \partial x &= 0 && \text{无催化壁面;} && \partial T / \partial x &= 0 && \text{绝热条件;} \\ \partial p / \partial x &= 0 && \text{刚性条件;} && u &= u_p && \text{无粘条件} \end{aligned}$$

#### 3.3 热力学参数与化学反应模型

假定各种组元的气体均为热完全气体,第  $j$  组元的比焓可表示为

$$h_j = \int_{T_0}^T c_{pj}(T) dT + h_{0j} \quad (2)$$

式中:  $h_{0j}$  是参考温度  $T_0$  下的比焓;  $c_{pj}$  是定压比热,可以用下式拟合

$$c_{pj}/R_j = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + a_{5j}T^4 \quad (3)$$

$R_j$  是第  $j$  组元的特定气体常数, 拟合系数可在 JANAF 表<sup>[7]</sup>中查得。由此

$$\frac{h_j}{R_j T} = a_{1j} + \frac{1}{2} a_{2j} T + \frac{1}{3} a_{3j} T^2 + \frac{1}{4} a_{4j} T^3 + \frac{1}{5} a_{5j} T^4 + \frac{h_{0j}}{T} \quad (4)$$

而体积总能可表示为

$$\rho E = \sum_j \rho_j h_j - p + \rho u^2/2 \quad (5)$$

根据文献[11]的计算结果知道, 13组元40步反应的化学模型比7组元13步反应化学模型能更好地描述在4300K温度附近甲烷的高温分解过程, 所以本文中选用该13组元40步反应的化学模型进行计算。

### 3.4 数值格式

对空间离散时, 计算数值通量采用了3阶的WENO格式<sup>[13]</sup>(Weighted Essentially Non-oscillatory Scheme)。对于时间方向的离散, 考虑到实际的物理精度, 采用了3阶的TVD Runge-Kutta方法<sup>[14]</sup>。为了避免化学反应源项的刚度过强, 采用了点隐处理。所有格式的详细推导可参考文献[11]。

### 3.5 数值结果

针对三发实验中甲烷气体的初始条件与冲击条件, 获得了甲烷气体的热力学参数的冲击压缩剖面 and 化学组分在流场中的变化。图4仅给出当  $u_p = 8.0 \text{ km/s}$  时的流场图象。图中给出的热力学参数量纲均为1。  $x_i$  为各组分的摩尔分数。

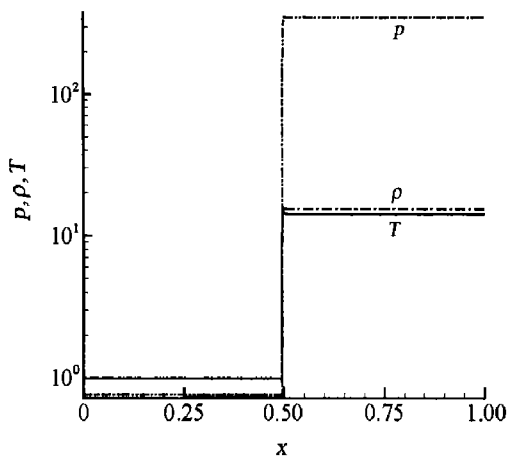


图4(a) 热力学参数的冲击剖面

Fig.4(a) Profiles of dimensionless thermodynamic properties

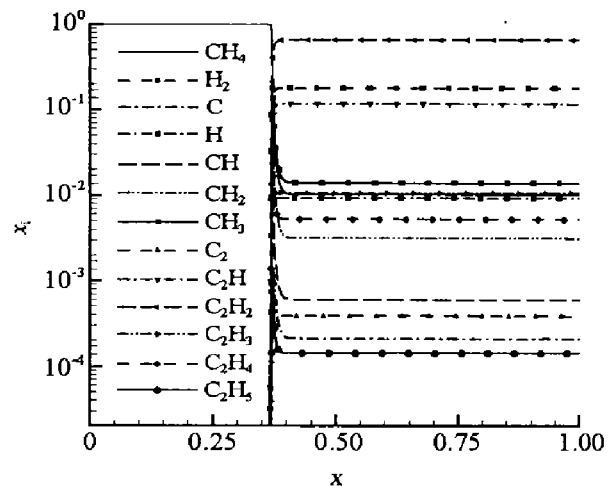


图4(b) 化学成分随流场的变化

Fig.4(b) Variation of species in flow field

## 4 讨论与分析

为了与实验结果比较, 根据计算结果, 换算出各个物理参数的数值, 见表2。求冲击波速度  $u_s$  的步骤是: 先求出波阵面相对于靶板的运动速度, 然后计算出实验坐标系下的冲击波速度。其中,  $Ma$  是马赫数。

表2 计算结果

Table 2 Numerical results

| $u_p / (\text{km/s})$ | $u_s / (\text{km/s})$ | $Ma$ | $\rho / \rho_0$ | $p / \text{MPa}$ | $T / \text{K}$ |
|-----------------------|-----------------------|------|-----------------|------------------|----------------|
| 7.8                   | 8.3                   | 19.1 | 15.40           | 53.99            | 3969           |
| 8.0                   | 8.6                   | 19.3 | 15.36           | 55.41            | 4132           |
| 8.3                   | 8.9                   | 20.1 | 15.30           | 59.67            | 4367           |

从图2的实验信号可以看出, 冲击压缩的甲烷气体的热辐射强度随时间变化, 开始有非平衡的热辐射过程, 但各通道显示的时间略有差异, 并且最终达到了平衡状态, 说明基于局域热动平衡假设的计算是可靠的。而计算的温度剖面除了靠近波阵面很窄的区域内存在非平衡的温度外, 冲击波后温度很快

达到平衡值,证明了在一定误差范围内计算结果与实验结果的一致性。而紧跟波阵面后的非平衡区也是容易理解的,因为冲击反应区本身就很窄,化学反应的速度也很快,所以化学反应很容易达到平衡。

比较表 1 与表 2 的结果,可以看出数值结果与实验结果符合较好。然而,计算得到的冲击温度均略低于实验值。除了实验存在的系统误差外,还有一种可能性是,目前采用的仅是单温度的化学反应模型,甲烷体系的离解反应直接从分子的基态分解,实际上存在从振动激发态的优先离解(考虑两温度模型),减小了内部能量的转移,从而导致温度略高。

实验与计算获得的结果都表明,甲烷在强冲击波压缩下,相对于其他气体(如氩气、空气)<sup>[15]</sup>来说,其波后温升较小。甲烷的分子量小,靶板传递给甲烷分子的动能就小,相应的平动温度较低,同时因为分子之间的碰撞引起快速而剧烈的化学反应使体系的内部能量发生大量的转移,所以甲烷的冲击温度较低。从图 4(b)中可以清楚地看到,大量的甲烷已分解,稳定的产物(如  $H_2$ 、 $C_2H_2$ )的摩尔分数较大。正因为冲击波诱发的甲烷温度较低,而且甲烷反应体系中的各种产物包括单原子的碳与氢都有很高的电离势,所以体系中的所有组元在目前研究的冲击条件下是难以电离的,这就是甲烷能有效地保护电探针的物理机制。

## 5 结 论

用二级轻气炮加载技术测量了 89W 弹丸速度约 5.0km/s 时封装在 LY12 铝靶盒中接近常态的甲烷气体的冲击波速度和冲击温度,实验表明:甲烷在强冲击波压缩下存在非平衡的热辐射,但随压缩层厚度的增加,热辐射达到平衡状态,而且在冲击波马赫数小于 20 时,冲击温度较低(小于 4400K)。

针对实验装置与实验条件,作了一维无粘的非定常流假设,忽略气体的热传导、热辐射的影响。同时,根据测量的辐射强度规律与温度数值假设局域热动平衡条件成立并采用了 13 组元 40 步反应的化学模型。由此求解了与化学反应耦合的欧拉方程组,得到了甲烷的冲击反应流场,并获得了冲击波后的热力学数据。通过比较,数值结果与实验结果符合较好,但计算的温度值略低于实验值。

根据实验与计算结果,分析并解释了甲烷在强冲击波压缩下温度较低的原因和它能作为电探针保护气体的物理机制。

## 参考文献:

- [1] 孙承纬, 卫玉章, 周之奎. 应用爆轰物理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 310—325.
- [2] Koffi-Kpante K, Zeitoun D, Labracherie L. Computation and experimental validation of  $N_2$ - $CH_4$ -Ar mixture flows behind normal shock waves [J]. Shock Waves, 1997, 7(6): 351—361.
- [3] Morrison R T, Boyd R N. 复旦大学化学系有机化学教研组, 译. 有机化学·上册 [M]. 北京: 科学出版社, 1980: 33—34.
- [4] Goranson B, Bancroft D, Burton B L, et al. Dynamic determination of the compressibility of metal [J]. J Appl Phys, 1955, 26(2): 1472—1479.
- [5] Duff R E, Houston E. Measurement of the Chapman-Jouguet pressure and reaction zone in a detonating high explosive [J]. J Chem Phys, 1955, 23(7): 1268—1273.
- [6] Kozlov G I, Knorre V G. Single-pulse shock tube studies on kinetics of the thermal decomposition of methane [J]. Combust Flame, 1962, 6(4): 1061—1156.
- [7] Napier D H, Subrahanyam N. Pyrolysis of methane in a single pulse shock tube [J]. J Appl Chem Biotech, 1972, 22: 303—317.
- [8] Gardiner W C Jr., Owen J H. Rate and mechanism of methane pyrolysis from 2000 to 2700K [A]. Fifteen Symposium (Int) on Combustion [C]. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1974: 857—868.
- [9] Setzmann U, Wagner W J. A new EOS and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 635K at pressures up to 1000MPa [J]. J Phys Chem Ref Data, 1991, 20(6): 1061—1156.
- [10] 唐敬友, 谷岩, 胡海波, 等. 冲击压缩下甲烷的状态参数实验研究 [J]. 流体力学实验与测量, 2001, 15(4): 31—36.  
TANG Jing-you, GU Yan, HU Hai-bo, et al. Experimental studies on Hugoniot data of gaseous methane under shock

- compression [J]. *Experiments and Measurements in Fluid Dynamics*, 2001, 15(4): 31–36.
- [11] 唐敬友, 岳鹏涛, 谷岩, 等. 甲烷气体的冲击状态方程数值计算 [J]. *空气动力学学报*, 2003, 21(2): 164–172.  
TANG Jing-you, YUE Peng-tao, GU Yan, et al. Numerical computation of state parameters for methane under shock compression [J]. *Acta Aerodynamica Sinica*, 2003, 21(2): 164–172.
- [12] 唐敬友. 冲击压缩下甲烷、氩气的高温辐射特性与反应流体动力学研究 [D]. 北京: 中国工程物理研究院研究生院, 2002.
- [13] Liu X-D, Osher S, Chan T. Weighted essentially non-oscillatory schemes [J]. *J Comput Phys*, 1994, 115: 200–212.
- [14] Shuen J-S, Liou M-S, van Leer B. Inviscid flux-splitting algorithms for real gases with non-equilibrium chemistry [J]. *J Comput Phys*, 1990, 90: 371–395.
- [15] 唐敬友, 伍绍珍, 王藩侯, 等. 冲击波加热的氦气与氩气对电探针导通的影响 [J]. *高压物理学报*, 2000, 14(4): 285–290.  
TANG Jing-you, WU Shao-zhen, WANG Fan-hou, et al. Effect of shock-heated helium and argon on probe shortening [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2000, 14(4): 285–290.

## Studies of chemical reaction flows for gaseous methane under shock compression

TANG Jing-you<sup>1,2\*</sup>, XU Sheng-li<sup>3</sup>

(1. *Materials Science and Engineering Institute, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, Sichuan, China;*

2. *Laboratory of Shock wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;*

3. *Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China*)

**Abstract:** Aluminum targets filled with gaseous methane near ambient conditions were impacted by tungsten alloy projectiles which were launched approximately to 5.0 km/s from a two-stage light gas gun. The radiant intensities of shock-heated methane varying with time were recorded by means of a six-channel pyrometer and oscilloscopes. The velocities of shock wave and shock temperatures for methane are determined. Eulerian equations coupling with chemical reaction equations involving 13 species and 40-step reactions are solved by using third-order WENO numerical scheme for spatial discretization. The point implicit method is used for chemical source terms to avoid rigid. Then, the chemical reaction flow fields and the thermodynamic properties in the downstream of shock wave are obtained. By comparison, the computational results are agreement with the experimental results. Finally, the physical mechanism of methane applied to as effective atmospheric medium for probes is explained.

**Key words:** fluid mechanics; reacting flows; shock compression; methane; probes; shock temperature; numerical computation

\* Corresponding author: TANG Jing-you

E-mail address: tangjy@tom.com;

Telephone: 0816-2419209