

二甲醚球形扩散火焰的熄火机理研究

亢银虎¹, 张朋远², 邹云鹏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 土木工程学院, 重庆 400045)

摘要:采用改进的 PREMIX 模型及“化学爆炸模式分析 (CEMA)”方法, 对二甲醚 (DME) 球形扩散火焰的熄火机理进行数值诊断, 分析环境氧气摩尔分数 (X_{O_2}) 及详细基元反应对熄火极限的影响, 利用“爆炸因子”和“分岔因子”的概念, 确定控制 DME 球形扩散火焰熄火的关键反应动力学因素。结果表明: DME 冷焰具有比热焰更宽的可燃范围; 冷焰对 X_{O_2} 的敏感性弱很多, 热焰中具有正特征值的 CEM 首次出现在最高温度处; 在熄火极限附近, CEM 的特征值变为虚数, 说明熄火伴随着振荡; 热焰的熄火主要由小分子所参与的高温反应所控制, 而冷焰熄火主要由大分子所参与的低温反应所控制。

关键词: 分岔分析; 化学爆炸模式; 球形扩散火焰; 熄火; 计算流体力学

中图分类号: O643.2 文献标识码: A DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2020.02.019

[引用本文格式] 亢银虎, 张朋远, 邹云鹏, 等. 二甲醚球形扩散火焰的熄火机理研究[J]. 热能动力工程, 2020, 35(2): 140-147.
KANG Yin-hu, ZHANG Peng-yuan, ZOU Yun-peng, et al. Study on extinction mechanism of dimethyl ether spherical diffusion flame[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2020, 35(2): 140-147.

Study on Extinction Mechanism of Dimethyl Ether Spherical Diffusion Flame

KANG Yin-hu¹, ZHANG Peng-yuan², ZOU Yun-peng², LU Xiao-feng¹

(1. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education of China, Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400044; 2. School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing, China, Post Code: 400045)

Abstract: The modified PREMIX model and chemical explosive mode analysis (CEMA) method were used to perform a numerical diagnostic analysis on the extinction mechanism of dimethyl ether (DME) spherical diffusion flame. The dependence of flame extinction limit on the ambient oxygen mole fraction (X_{O_2}) and detailed chemical kinetics was emphasized in this paper. Additionally, the concepts of “explosive index” and “bifurcation index” were employed to specify the governing reactions for the DME flame extinction. The results show that DME spherical diffusion cool flame has a much broadened flammability range compared to the hot-flame counterpart. The cool flames are rather insensitive to the variation of X_{O_2} . The positive CEM mode firstly appears at the temperature-peaking location. In the near-extinction range, eigenvalue of the CEM mode becomes a complex number, indicating the tendency of oscillatory instability in this condition. The hot-flame extinction is governed by the high-temperature reaction involving small species, while the cool-flame extinction is controlled by low-temperature reactions involving large hydrocarbons.

Key words: bifurcation analysis, chemical explosive mode, spherical diffusion flame, extinction, computational fluid dynamics

收稿日期: 2019-04-09; 修订日期: 2019-16-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51706027); 重庆市自然科学基金 (cstc2019jcyj-msxmX0584)

Fund-supported Project: National Natural Science Foundation of China (51706027); Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2019jcyj-msxmX0584)

作者简介: 亢银虎 (1985-), 男, 湖北襄阳人, 重庆大学副教授, E-mail: cqukangyh@126.com.

引言

熄火通常在很短的时间间隔或空间范围内发生,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,因此影响因素多、机理较为复杂。

研究熄火机理具有重要意义:首先,研发清洁、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先进替代燃料的基础。基于单步反应的渐近分析^[1-2]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时,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有关,还与燃料氧化反应中链分支、链中断反应的竞争关系有关^[3-4]。此外,熄火极限主要由 Damköhler 数(停留时间尺度与反应时间尺度之比, Da) 决定,当 Da 数低于某临界值时,由于反应区内的停留时间太短,产生未燃尽的组分,进而导致熄火^[5]。Shan 等人^[6-7]基于分岔分析和特征值分析的方法,给出稳态火焰点火、熄火极限的严格定义,其准确性在 PSR 反应系统中得到很好的验证。

在强湍流燃烧条件下,预混与非预混火焰均可能发生局部熄火/再点火现象,并进而对焰面传播、火焰稳定及污染物排放等诸多特性产生影响,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。文献[8-9]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 方法能够对火焰热化学结构进行更清晰地刻画;“化学爆炸模式(CEM)”的出现是与点火、熄火这两种极限状态密切相关的重要特征,因此 CEM 可作为化学爆炸、预点火混合气存在的判断依据。基于 CEMA 方法的研究表明,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和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,CEM 方法是一种可用于研究点

火、熄火机理的系统分析方法。

球形扩散火焰是许多实际扩散燃烧的简化模型(如油滴火焰),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。本文基于 CEMA 方法,深入分析 DME 微重力球形扩散火焰的熄火极限与反应动力学因素之间的关系。

1 球形扩散火焰模型与 CEMA 原理

1.1 球形扩散火焰燃烧的 CFD 模型

拟采取层流、负压、微重力球形扩散火焰开展研究。层流球对称火焰结构简单,边界条件为自由边界,并且在负压条件下燃烧不稳定性增强,均有利于对熄火过程的研究。球形扩散火焰如图 1 所示,30% DME/70% Ar、300 K 的燃料混合气从表面布满微细孔、直径 1.0 cm 的球表面以初速度 $u_f = 13.0$ cm/s 溢出;外围无限远处是 450 K 的 O_2/He 静止混合气;环境压力为 30 398 Pa。在微重力的环境下,待燃烧过程建立后,氧气依靠分子扩散的方式向内扩散以支持燃烧,最终形成稳定的球形扩散火焰。

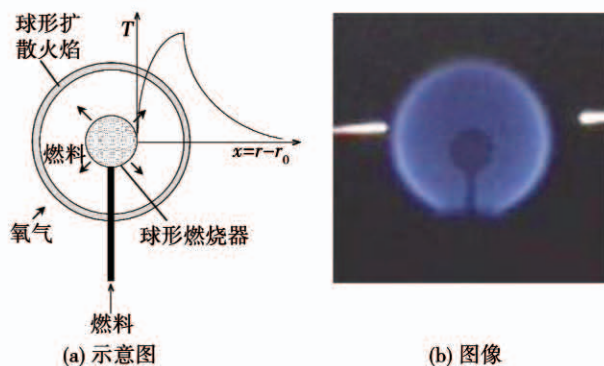


图 1 球形扩散火焰的示意图

Fig. 1 Diagram and image of spherical diffusion flame

拟采取的 CFD 模型是在 PREMIX 模型^[10]的基础上经改进而获得,欧拉坐标系下的守恒方程。

质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (\rho u r^2)}{\partial r} = 0 \quad (1)$$

气相组分守恒方程:

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial r} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho D_{k,m} \frac{\partial Y_k}{\partial r} \right) + \dot{\omega}_k W_k, \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (2)$$

能量守恒方程:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho u c_p \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{k=1}^K \left(\rho c_{p,k} Y_k V_k \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{k=1}^K (\dot{\omega}_k W_k h_k) - \dot{q}_r \quad (3)$$

式中: r —球半径坐标, m ; u —速度, m/s ; T —温度, K ; ρ —混合气的密度, kg/m^3 ; c_p —混合气的定压比热, $J/(kg \cdot K)$; λ —混合气的导热系数, $W/(m \cdot K)$; K —系统所包含的组分总个数; Y_k —组分 k 的质量分数; $c_{p,k}$ —组分 k 的定压比热, $J/(kg \cdot K)$; h_k —组分 k 的比焓, J/kg ; W_k —组分 k 的摩尔质量, kg/mol ; $\dot{\omega}_k$ —组分 k 的净反应速率, $mol/(m^3 \cdot s)$; $D_{k,m}$ —组分 k 在混合物中的扩散系数, m^2/s ; V_k —组分 k 的扩散速度, m/s ; $\dot{q}_r$ —辐射散热源项, W/m^3 , 它采用光学薄层辐射模型^[11]进行计算, 并考虑 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 和 CO 4 种气相组分的辐射散热损失。

x 代表远离球体表面的径向距离, 即 $x = r - r_0$ (r_0 为燃烧器的球半径)。计算区域的范围为 $x = 0 \sim 25.0 \text{ cm}$, 能够消除氧气边界条件对内部燃烧的影响。边界条件如下, 下标 f 、 ∞ 分别代表球表面(燃料入口边界)处与无限远(氧气边界)处; V_k 是组分 k 的扩散速度。

$$x = 0, T = T_f, Y_k(u + V_k) = u \cdot Y_{k,f}, k = 1, 2, \dots, K \quad (4)$$

$$x = +\infty, T = T_\infty, Y_k = Y_{k,\infty}, k = 1, 2, \dots, K \quad (5)$$

CFD 仿真采用由 Zhao 等人^[12]所提出的 DME 详细反应机理, 由 55 种组分、290 步可逆基元反应组成。该反应机理能够精确地再现 DME 在激波管、对冲扩散火焰与球形预混传播火焰中的实验结果^[12-13]。

对稳态 DME 球形扩散火焰进行仿真, 环境压力 30 398 Pa 燃料混合气的成分、初温及初始速度保持不变, 无限远处的氧气温度亦保持不变, 通过逐渐降低环境氧浓度的方法(从纯氧开始逐步下降)过渡至熄火状态。在获得 DME 球形扩散火焰数值解的基础上, 采用 CEMA 方法, 分析火焰结构特性及反应动力学对熄火极限的影响规律, 进而揭示熄火机理。

1.2 CEMA 方法

CEMA 是基于 CFD 控制方程中化学反应源项的雅克比矩阵特征值的一种系统分析方法, 可用于揭示流场中各网格点处的反应动力学特征, 以及火

焰特性与动力学因素之间的内在联系^[8-9,14]。CFD 数学模型中各组分质量分数与温度的控制方程, 可统一写成拉格朗日坐标系下的向量形式。

$$\frac{dy}{dt} = g(y) = \omega(y) + s(y),$$

$$y = [Y_1, Y_2, \dots, Y_K, T]^T \quad (6)$$

式中: 加粗的符号代表向量, y —包含 K 种组分的质量分数与温度的 $K+1$ 维列向量; $\omega(y)$ —反应源项; $s(y)$ —混合项(即传热传质项); $\omega(y)$ 和 $s(y)$ —关于 y 的函数。

CEMA 方法基于反应源项 $\omega(y)$ 的雅克比矩阵进行特征值分析, 当式(1)中只考虑 $\omega(y)$ 项时, 经变换可得到式(7)所示的控制方程:

$$\frac{d\omega}{dt} = J_\omega \cdot \omega, J_\omega = \frac{d\omega}{dy} \quad (7)$$

式中: J_ω — $\omega(y)$ 的雅克比矩阵, 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。

按式(8)对 J_ω 做相似变换, 再代入式(7)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 , 其控制方程如式(10)所示:

$$J_\omega(y_0) = V \cdot A \cdot V^{-1} = A \cdot A \cdot B,$$

$$A = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{K+1}), A = V \cdot B^{-1} \quad (8)$$

$$A = [a_1, a_2, \dots, a_{K+1}], B = [b_1, b_2, \dots, b_{K+1}]^T,$$

$$\lambda_i = b_i \cdot J_\omega(y_0) \cdot a_i \quad (9)$$

$$\frac{df}{dt} \approx A \cdot f, f = B \cdot g,$$

$$f_i \approx f_{i,0} \cdot e^{\lambda_i t}, f_i = b_i \cdot g, (t = 0, f_i = f_{i,0}) \quad (10)$$

式中: y_0 —从流场中待研究的某网格点处所提取的数值解; A —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 —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 —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会出现虚数, 从式(10)可见, 特征值的实部代表“反应模式”的幅值随时间变化的速度, 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”振荡的圆频率^[6-7]。CEM 是指特征值实部为正的“反应模式”, 其幅值随时间呈指数增长, 具有化学爆炸的特征。文献[6-9]发现, 孤立混合气系统在点火和

熄火阶段,由于存在未燃尽的碳氢组分,反应具备实现自我加速的条件,因此系统中会出现 1~2 个 CEM,而其他反应模式的特征值实部为负数;而点火完成以后的强火焰阶段,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 能够较好地刻画点火、熄灭等极限状态,以及预混火焰锋面位置、火焰结构等重要特征。

由于反应系统中元素质量和能量是守恒的,故系统中存在 $M+1$ 个守恒的反应模式(M 为元素总个数),其相应的特征值均为零。因此,在确定 CEM 时首先将 $M+1$ 个守恒的反应模式排除,再在剩下的反应模式中将其按相应特征值的实部进行降序排列,CEM 为排在第一位的反应模式。对于本研究中的火焰,最多出现两个具有正特征值的 CEM,且第一个比第二个大两个量级,因此针对第一个 CEM 进行分析。

记 CEM 的特征值为 λ_e ,其左、右特征向量分别为 $\mathbf{b}_e$ 、 $\mathbf{a}_e$,则利用如式(11)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。其中, $\text{diag}(\cdot)$ 为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 ($i=1-K$) 或温度 ($i=K+1$) 对 CEM 越重要。

$$EI = \frac{|\text{diag}(\mathbf{a}_e \cdot \mathbf{b}_e)|}{\sum |\text{diag}(\mathbf{a}_e \cdot \mathbf{b}_e)|} \quad (11)$$

2 结果与讨论

2.1 火焰结构与可燃极限

数值仿真结果显示,在无限远处氧气摩尔分数为 $X_{O_2}=100\%$ 时,可形成稳定燃烧的 DME 球形扩散火焰;随着 X_{O_2} 的降低,火焰最高温度逐渐下降;当 X_{O_2} 降至 23.2% 时,最高温度从 1 116.8 K 骤降至 636.7 K,热火焰突变至冷焰。图 2 为不同环境氧气摩尔分数下 DME 热焰与冷焰的火焰结构特性。

当 $X_{O_2}=42.1\%$ 时,火焰温度在 $x=2.37$ cm 处达到最高值,并且高温燃烧反应发生在 $x=0\sim3.0$ cm 内,此区域内的标量具有较大变化梯度,分布曲线窄而陡。因此,热焰反应的活化能较高, X_{O_2} 略高,就能显著提升主反应区内的燃烧温度和反应强度,并使火焰直径进一步降低,数值仿真结果也证明了这一点。当 $X_{O_2}=18.9\%$ 时,火焰最高温度为 629 K,火焰处于冷焰燃烧状态;最高温度位于 $x=3.28$

cm 处,且微弱的低温反应发生在较宽的区域 $x=0\sim10.0$ cm 内,说明 DME 冷焰反应的活化能较低,对 X_{O_2} 变化的敏感性较弱。

此外,采用球形扩散火焰燃烧器可以在较宽的 X_{O_2} 范围内形成稳定燃烧 DME 冷焰,冷焰的熄火极限比热焰低很多, X_{O_2} 所表示的 DME 热焰可燃极限为 23.2%~100%,而冷焰的可燃极限为 7.9%~77.9%。Law 等人^[15]发现正庚烷/空气预混气所形成的冷焰具有比热焰更宽的传播极限;Ju 等人^[16-17]发现 DME 冷焰对冲火焰具有比热焰更宽的拉伸率熄火极限。这是由于球形扩散火焰的径向流速随半径的增加而快速降低,并且自由氧气边界使得火焰所受拉伸率微弱,因此火焰停留时间长,便于形成稳定燃烧的冷焰^[16-17]。同时,这也表明采用微重力球形扩散火焰装置,便于在实验环境下获得稳定、自持的冷焰,在冷焰实验研究领域内具有一定的潜力。

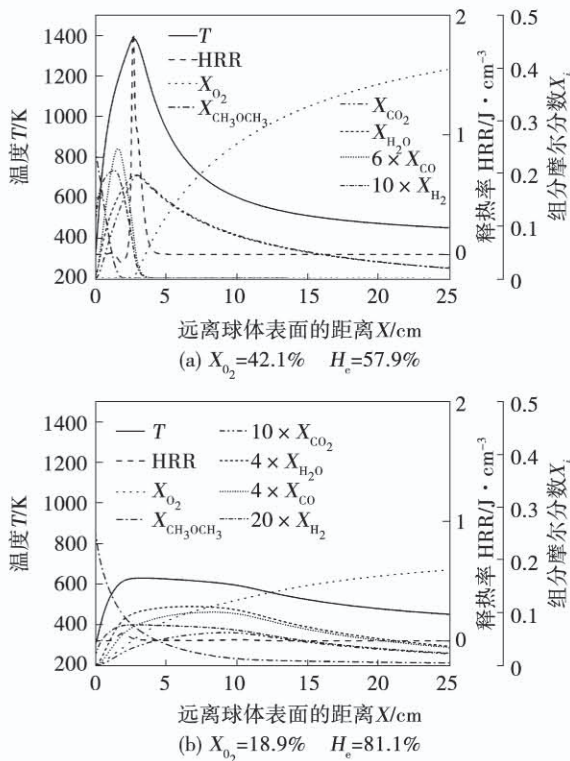


图2 不同环境氧气摩尔分数下的火焰结构特性

Fig.2 Flame structures with different ambient oxygen mole fractions

2.2 S曲线与熄火极限

基于 CEMA 方法,进一步对 DME 球形扩散火焰的火焰结构与熄火极限特性进行分析。

图3为通过仿真所得到的DME球形扩散火焰最高温度随 X_{O_2} 响应变化的稳态S曲线图。DME球形扩散火焰的S曲线由稳定热火焰、稳定冷焰、稳定微弱反应流和不稳定火焰分支组成; P_5 和 P_8 分别是热火焰与冷焰的熄火极限。图中每个工况点的颜色深浅代表最高温度处 $\text{sign}(Re(\lambda_e)) \times \log_{10}(1 + |Re(\lambda_e)|)$ 的值($Re(\cdot)$ 算子返回虚数的实部, $\text{sign}(\cdot)$ 算子返回实数的符号);对于非爆炸性的混合气,CEM的特征值 λ_e 定义为非守恒反应模式中最大的负数特征值。

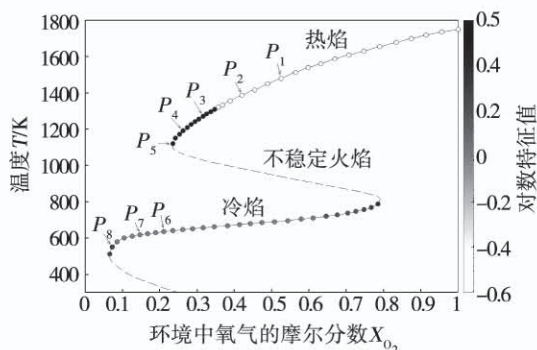


图3 DME球形扩散火焰的稳态S曲线

Fig. 3 S-curve of DME spherical diffusion flame

由图3可知,DME冷焰具有较宽的可燃范围 $X_{O_2} = 7.9\% \sim 77.9\%$,冷焰可显著拓宽燃烧的熄火极限, X_{O_2} 从23.2%拓宽至7.9%。从某个冷焰状态点开始,当逐渐将 X_{O_2} 增加至77.9%时,DME冷焰将沿图中竖直方向突变到相对应的热焰状态。

对于图3中的热火焰分支,当 X_{O_2} 较高时,最高温度处的 λ_e 为负数,说明所有非守恒反应模式的特征值均为负数,高温混合气在向平衡状态趋近,并且具有最大特征值的 λ_e 控制着高温混合气向平衡状态趋近的反应速度。当 X_{O_2} 降至34.7%时,最高温度处的 λ_e 骤升为正数。遍历S曲线上的各个状态点,在 $X_{O_2} = 34.7\%$ 状态点时,最高温度处, CH_2 、 HCO 、 CH_3CO 、 CH_3CH_2O 、 $HCOOH$ 、 $HOCH_2O$ 、 CH_3OCH_2OH 等未燃尽组分的浓度从近似为零开始急剧升高, λ_e 首次在该点处由负数骤变为正数,这是由缺氧所生成的大量不完全燃烧组分具有化学爆炸加速的性质所致。继续降低 X_{O_2} 会导致最高温度下降速度加快,最终在 P_5 ($X_{O_2} = 23.2\%$)点处形成一个分岔点,即热火焰的熄火极限。在热火焰的熄火极限处,热火焰将沿竖直方向下降至对应的冷焰状态点。

若继续降低 X_{O_2} ,将在 P_8 点处形成冷焰熄火极限。

选取图3中的点 $P_1 \sim P_8$ 做CEMA分析,其中,点 $P_1 \sim P_5$ 与点 $P_6 \sim P_8$ 分别位于热火焰与冷焰分支上, P_5 、 P_8 分别是热火焰与冷焰的稳态熄火极限。图4为 $P_1 \sim P_8$ 状态点处火焰内部温度分布,图中颜色深浅代表相应网格处 $\text{sign}(Re(\lambda_e)) \times \log_{10}(1 + |Re(\lambda_e)|)$ 的值。

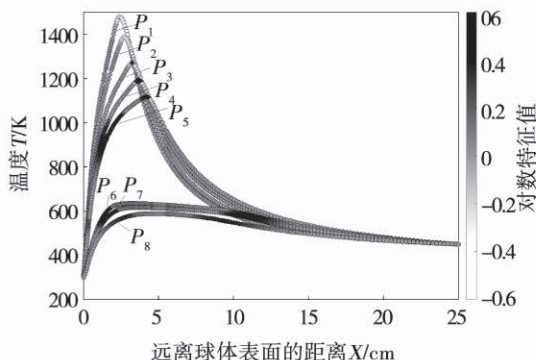


图4 $P_1 \sim P_8$ 状态点处火焰温度分布

Fig. 4 Temperature profiles for the flames $P_1 - P_8$.

由图4可知,当 X_{O_2} 较高时(点 P_1 、 P_2),火焰最高温度处的 λ_e 为大负数,说明高温燃烧反应与释热集中发生在最高温度附近很窄的区间内;在最高温度点上游的低温区内发现很小的正 λ_e , λ_e 控制着低温反应的加速度,说明此时低温反应的强度很弱;其他区域内的 λ_e 近似为零,说明这些区间内的反应微弱,由休眠模式所控制。

当 X_{O_2} 降至34.7%时,点 P_3 处首次在最高温度处出现正的 λ_e ,低温区间内($T = 800 \sim 1000$ K)也出现了正的 λ_e ,这是由于低温氧化反应加速所形成的。

在点 P_5 ($X_{O_2} = 23.2\%$)处,热焰跳至冷焰分支,此时具有正 λ_e 的冷焰反应区的位置基本保持不变,而反应温度降至550~650 K;另一个具有正 λ_e 的反应区向下游平移较大;并且在这两个正 λ_e 的反应区的中间,休眠模式占主导,发生极微弱的低温反应。 $x = 1.0 \sim 3.0$ cm范围内的低温反应放热主要是经中间体 $CH_3OCH_2O_2$ 、 $CH_2OCH_2O_2H$ 、 $CH_3OCH_2O_2H$ 、 $O_2CH_2OCH_2O_2H$ 、 CH_3CH_2O 、 CH_3OCH_2 完成;而 $x = 9.0 \sim 12.0$ cm范围内的低温反应主要是经中间体 CH_3OCO 、 $HOC_2H_4O_2$ 、 HO_2CH_2OCHO 与O、OH基之间的反应完成。在 P_3 曲线上出现CEM的区段范围,其特征值 λ_e 均为虚数;而在 P_5 曲线上CEM的区

段,靠近氧化剂侧的 λ_e 亦为虚数;尤其是对于冷焰 ($P_6 \sim P_8$),在出现 CEM 的两个区域, λ_e 均为虚数,且虚部与实部的量级相同,甚至虚部绝对值大于实部。S 曲线上出现虚数特征值 λ_e ,这说明热焰与冷焰的熄火过程均伴随着振荡(虚数的虚部代表振荡的圆频率,实部代表振荡幅度增加或衰减的情况),冷焰极易与火焰内部的热质传输过程发生耦合作用,进而产生自激振荡^[15-17]。

2.3 熄火机理

熄火受化学反应和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。熄火极限点 P_5 、 P_8 是一个分岔点,在分岔点处,雅可比矩阵 J_g 是奇异的^[18],故其特征值为零,即 $Re(\lambda_e)$ 与 J_g 的特征值之和为零,因此化学反应与混合过程在时间尺度上应满足相等关系,在分岔点处满足 $Da = 1$ ^[9]。从图3中的S曲线可知,在分岔点 P_5 、 P_8 处,混合过程的变化很微弱,但温度却急剧降低,进而会导致化学反应急剧变化,体现在反应源项的雅可比矩阵上,CEM 的特征值的实部 $Re(\lambda_e)$ 急剧增加。

$$Re(\lambda_e) = Re(b_e \cdot J_\omega \cdot a_e) = \sum_{r=1}^I Re \cdot (b_e \cdot J_r \cdot a_e) = \sum_{r=1}^I Re(\lambda_r) \quad (12)$$

式中: J_r —反应 r 的雅可比矩阵, $J_r = \partial \omega_r / \partial y$ ($1 < r < I$); $\omega_r(y)$ —单独考虑反应 r 时的反应源项; λ_r —单独考虑反应 r 时 CEM 的特征值,可代表反应 r 对 CEM 的贡献。因此,采用分岔因子 BI_r 来衡量反应 r 对形成 S 曲线分岔点的贡献度。

$$BI_r = \frac{Re(\lambda_r)}{\max |Re(\lambda_r)|}, 1 \leq r \leq I \quad (13)$$

BI_r 的取值范围是 $[-1, 1]$, BI_r 的绝对值越大,表示反应 r 对分岔点的重要性越大;并且 BI_r 的符号相反,则化学反应对熄火极限的影响是相反^[19]。

文献[19]利用该方法,阐明了乙烯对冲扩散火焰熄火极限的主导反应,经验证所得结果与敏感性分析结果相一致,这说明利用 BI 揭示控制熄火的关键基元反应是可行的。该方法与敏感性分析方法相比,具有以下优势:基于 BI 方法,只需对反应源项的雅可比矩阵进行计算分析,其计算效率比敏感性分析方法高得多;该方法具有严格的数学基础,能够从机理角度揭示熄火与反应动力学之间的内在联系。

针对热焰与冷焰的熄火极限状态点 P_5 、 P_8 ,分析其熄火的控制因素。由于 CEM 控制着其熄火极限,因此在这两个状态点处,均从具有最大特征值 $Re(\lambda_e)$ 的网格点处提取数据信息,进行 CEMA 分析。

图5为热焰熄火极限点(P_5)的最大 $Re(\lambda_e)$ 网格处,关键主导反应的 BI 值与释热率值,以及关键组分及温度的 EI 值。图6为冷焰的熄火极限点 P_8 所得的相应结果。结果表明,热焰与冷焰的熄火极限由反应释热与链的分支、传递和断裂之间的竞争关系所决定。由图5(a)可知,反应 R1 对热焰熄火极限的影响最大,增大其反应速率有利于显著拓宽热焰的熄火极限,但图5(b)表明 R1 为吸热反应,因此 R1 通过增强链分支速率而拓宽熄火极限。同理, R30 也是通过增加链分支速率而拓宽熄火极限。R53 具有较大的放热效果,但其 BI 值为负,因此增强 R53 的速率会导致热焰的熄火极限缩小,这是因为 R53 为链终止反应。R29 为高温放热反应,通过增强反应释热而拓宽熄火极限。图5(c)中反应释热(温度)对热焰熄火极限的重要性最高, CH_4 、 O_2 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 H 、 CH_3OCH_3 与 OH 组分的影响依次降低; CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 CH_3OCH_3 是熄火极限处所生成的主要未燃尽产物。总体而言,热焰的熄火极限主要与小分子所参与的高温释热与链分支、终止反应相关。

由图6(a)可知,反应 R273 对冷焰熄火极限的影响最大,该反应是低温反应路径中重要的链分支反应,但其低温释热较弱,因此其通过增加链分支速率而促进冷焰的燃烧稳定。同理,吸热反应 R271 也是通过增加链分支速率而促进冷焰的燃烧稳定。反应 R240 为链传递反应,具有较强的放热效果,因此其通过提高释热速率而促进冷焰燃烧稳定。反应 R44、R42 的放热速率较弱,增强其反应速率会导致冷焰的熄火极限缩小,这是因为该反应消耗低温反应的中间体 CH_2O 。反应 R272、267 为低温放热反应,但增强其反应速率缩小冷焰熄火极限,这是由于这些反应为链终止反应所致。R241 通过向低温链分支反应提供初始组分 $CH_3OCH_2(R)$ 而促进冷焰的燃烧稳定。图6(c)表明, CH_2O 、低温释热(温度)、 O_2 、 HO_2 、 CH_2OCHO 、 CH_3OCH_3 、 $CH_3OCH_2O_2H$ 、

CH₃OCH₂O₂ 对冷焰熄火极限的重要性依次降低。总体而言,冷焰与大分子所参与的低温释热反应、以及链分支与终止反应相关。

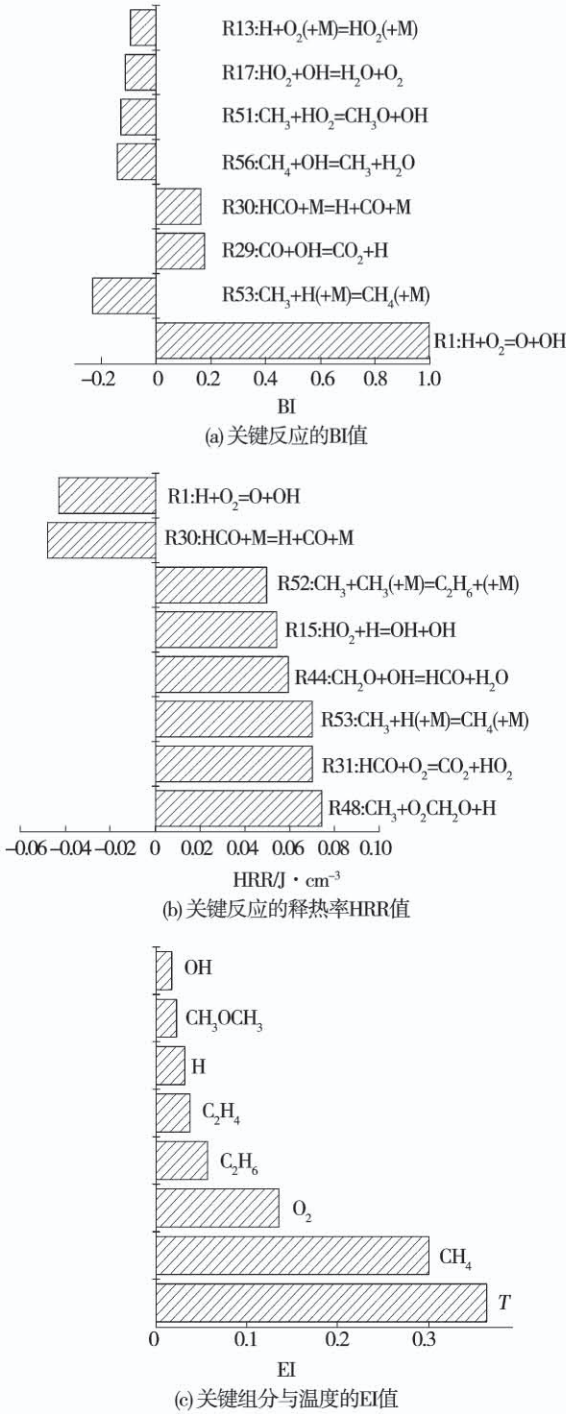


图 5 P_5 点最大 $Re(\lambda_e)$ 网格处主导反应的 BI 值与释热率 HRR 值,以及主导组分与温度的 EI 值
Fig. 5 BIs and HRRs of the dominant reactions, as well as EIs of the dominant species and temperature, at the location with peak $Re(\lambda_e)$ of point P_5

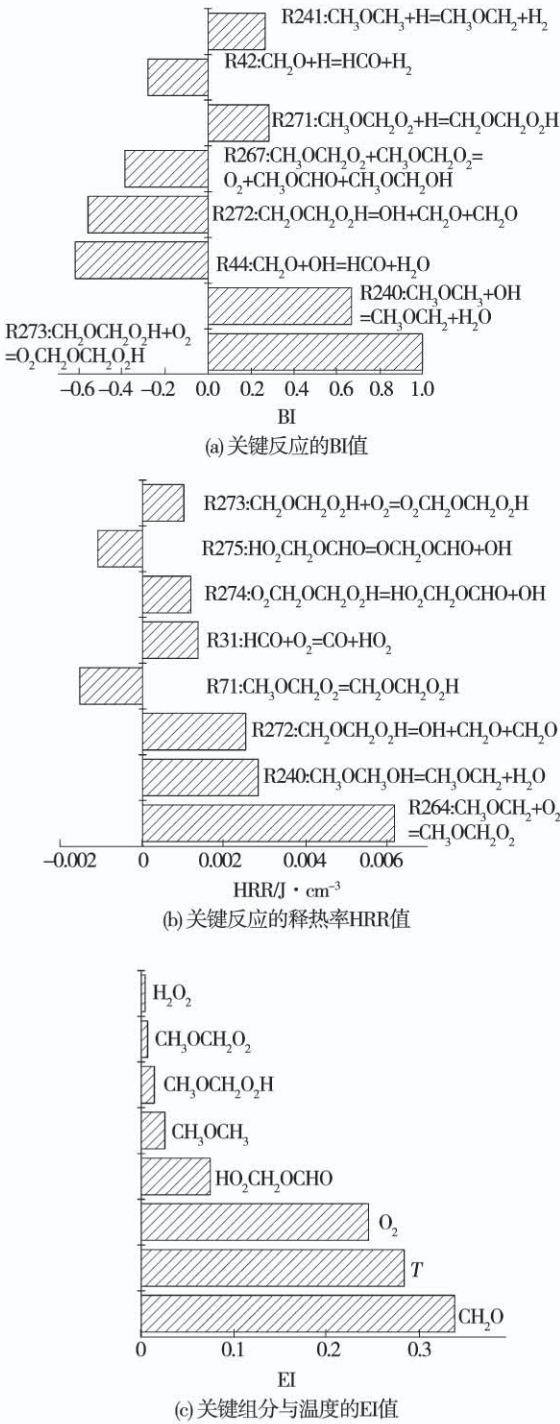


图 6 P_8 点最大 $Re(\lambda_e)$ 网格处主导反应的 BI 值与释热率 HRR 值,以及主导组分与温度的 EI 值
Fig. 6 BIs and HRRs of the dominant reactions, as well as EIs of the dominant species and temperature, at the location with peak $Re(\lambda_e)$ of point P_8

综上,冷焰与热焰的控制因素与主导反应是完全不同的。对于工程应用而言,在设计 DME 混合燃料或组织燃烧的过程中,为扩宽热焰的燃烧稳定的

范围,应采取措施增强反应 R1 的反应速率;对于冷焰而言,应增强反应 R273、R240 的速率。

3 结 论

(1) 球形扩散火焰燃烧器能够形成稳定燃烧的冷焰,在冷焰实验领域具有一定的潜力。DME 冷焰具有比热焰更宽的熄火极限,可以在 $X_{O_2} = 7.9\% \sim 77.9\%$ 范围内形成稳定燃烧的冷焰。DME 热焰反应具有较大的活化能,稍微改变 X_{O_2} 便可显著改变热焰的燃烧特性;而冷焰反应的活化能较低,其对 X_{O_2} 变化的敏感性较差。

(2) 对于 DME 热焰,逐步降低 X_{O_2} ,在最高温度位置处率先生成未燃尽碳氢组分而出现 CEM;对于 DME 冷焰,在两个区间范围内存在 CEM,且该范围内的低温反应路径与放热速率不同。对于热焰或冷焰(尤其是冷焰),CEM 模式的特征值为虚数,说明熄火极限附近的火焰(尤其是冷焰)会伴随着强烈的振荡。

(3) DME 热焰与冷焰熄火极限的控制因素相差很大,热焰主要由小分子所参与的高温反应控制,而冷焰主要由大分子所参与的低温反应所控制。增强反应 R1 能够显著扩宽热焰的熄火极限,而增强反应 R273 与 R240 能够显著拓宽冷焰的熄火极限。

参考文献:

- [1] KIM J S, WILLIAMS F A. Extinction of diffusion flames with nonunity Lewis numbers[J]. J. Eng. Math., 1997, 31: 101–118.
- [2] 冯耀勋,杨浩林,赵黛青. 壁面材料对微火焰熄火影响的实验研究[J]. 热能动力工程, 2013, 28(1): 61–67.
FENG Yao-xun, YANG Hao-lin, ZHAO Dai-qing. Experimental study of the influence of the wall surface material on the extinguishment of a microscale flame[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2013, 28(1): 61–67.
- [3] 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.
- [4] WON S H, DOOLEY S, DRYER F L, et al. Kinetic effects of aromatic molecular structures on diffusion flame extinction[J]. Proc. Combust. Inst., 2011, 33: 1163–1170.
- [5] WILLIAMS F A. Progress in knowledge of flamelet structure and extinction[J]. Prog. Energ. Combust., 2000, 26: 657–682.
- [6] SHAN R Q, LU T F. Ignition and extinction in perfectly stirred reactors with detailed chemistry[J]. Combust. Flame, 2012, 159:

2069–2076.

- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] KEE R J, GRACAR J F, SMOOKE M D, et al. Premix: a FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames[R]. SAND85–8240, Livermore; Sandia National Laboratories, 1987.
- [11] CHRISTIANSEN E W, TSE S D, LAW C K. A computational study of oscillatory extinction of spherical diffusion flames[J]. Combust. Flame, 2003, 134: 327–337.
- [12] ZHAO Z W, CHAOS M, KAZAKOV A, et al. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether[J]. Int. J. Chem. Kinet., 2008, 40: 1–18.
- [13] CHEN Z, QIN X, JU Y G, et al. High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane–air mixtures[J]. Proc. Combust. Inst., 2007, 31: 1215–1222.
- [14] 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.
- [15] LIANG W K, LAW C K. Extended flammability limits of n-heptane/air mixtures with cool flames[J]. Combust. Flame, 2017, 185: 75–81.
- [16] JU Y G, REUTER C B, WON S H. Numerical simulations of premixed cool flames of dimethyl ether/oxygen mixtures[J]. Combust. Flame, 2015, 162: 3580–3588.
- [17] JU Y G. On the propagation limits and speeds of premixed cool flames at elevated pressures[J]. Combust. Flame, 2017, 178: 61–69.
- [18] SEYDEL R. Practical Bifurcation and Stability Analysis (3rd edition)[M]. Springer Verlag: Interdisciplinary Applied Mathematics, 2010.
- [19] 亢银虎,张朋远,刘葱葱,等. 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.
KANG Yin-hu, ZHANG Peng-yuan, LIU Cong-cong, et al. Extinction mechanism of ethylene opposed-flow diffusion flame using chemical explosive mode analysis method[J]. CIESC Journal, 2019, 70(4): 1644–1651.