氢燃烧单步反应模型和输运系数模型的建立

王昌建^{①②}, WEN Jennifer^{②*}, 陆守香^①, 郭进^①

① 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230027;

② Center for Fire and Explosion Studies, Kingston University, London, UK, SW15 3DW

* E-mail: J.Wen@kingston.ac.uk

收稿日期: 2011-12-21; 接受日期: 2012-05-16

欧盟 IIF-FP7 项目(批准号: 909658)、国家自然科学基金(批准号: 50806071)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 提出了更为合理的氢气-空气混合物的单步反应模型和输运系数模型建立方法. 针对氢-空气单步反应方程式 $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 其反应速率模型为 $\dot{\omega} = 1.13 \times 10^{15} [\text{H}_2][\text{O}_2] \exp(-46.37T_0/T) \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{s})$, 输运系数模型为 $\mu = K/C_p = \rho D = 7.0 \times 10^{-5} T^{0.7} \text{ g}/(\text{cm s})$. 采用该模型和文献模型对 ZND 爆轰和自由传播层流火焰进行模拟, 二者结果具有很好的一致性. 另外还采用本文模型模拟了障碍通道内燃烧转爆轰过程, 模拟结果与实验结果基本一致. 验证了本方法和模型的正确性.

关键词

氢燃烧
单步反应模型
输运系数模型

随着人们对能源的需求不断增大, 而石油等传统能源正在日益枯竭, 能源危机日益严峻. 且传统能源燃烧引起大量的环境污染、温室气体效应及酸雨效应等问题, 因此迫切需要发展绿色可替代能源, 以减缓传统能源危机和避免其不足. 由于无污染, 氢能源引起了世界各国的研究热潮, 尤其是氢燃料汽车研究等. 如美国 2003 年启动超过 12 亿美元的氢能源研究计划^[1]; 欧盟推行的“第 7 框架计划”对氢能源进行重点攻关^[2]; 日本于 1993 年推行的 WE-NET 氢能源研究计划^[3]; 韩国拨款 8 亿多美元新建氢能供应等^[4, 5]. 但由于氢易燃易爆、易泄漏、氢脆等特性, 导致其在学习、储存和使用等方面存在安全性问题. 氢一旦泄漏, 在外界点火源作用下, 易导致火灾或爆炸事故的发生, 进而可能会带来人员伤亡和财产损失. 如何准确评估氢大范围泄漏、燃烧及爆炸, 是当前工业安全重点研究的课题. 评估方法主要包括理论、实验和数值模拟, 在数值模拟中, 大尺寸模拟氢泄漏引发的火灾、

爆炸, 涉及到从层流燃烧、湍流燃烧至高速爆燃、爆轰等过程, 需要建立一个合适的化学反应模型来描述上述过程.

当前氢燃烧化学反应模型很多, 可以采用单步反应、两步和多步基元反应, 但针对大尺度氢燃烧、爆炸, 采用多步反应计算花费较高, 且多步反应模拟所获得的超压、层流火焰速度、爆轰速度等参数也并非完全与实验值一致, 因此合理正确的氢燃烧单步反应模型是十分必要的. 在氢燃烧单步反应模型建立中主要涉及反应级数 n 、比热 γ 、反应热 q 及阿仑尼乌斯定律中的活化能 E_a 和指前因子 A , 在输运系数模型中主要涉及的参数有扩散系数 D 、粘性系数 μ 和传导系数 K . 美国海军实验室的 Oran 等人^[6, 7]采用等 CJ 爆轰速度线(D_{CJ})和等绝热火焰温度线(T_b)的交点来确定 γ 和 q , 采用等半反应区宽度线(x_d)和等层流自由传播火焰速度线(S_l)的交点来确定 E_a 和 A , 但并未给出其他参数的确定方法(如反应级数及输运系数

等), 且等半反应区宽度线和等层流自由传播火焰速度线的交点很难找到, 氢气-空气的反应级数(一级)也不合理. 美国加州理工学院的 Shepherd 等人^[8]采用常压爆炸的方式给出了总反应级数、 E_a 及 A 的确定方法, 并未给出氢或氧的反应级数及输运系数的确定方法, 且将氢气-空气的反应式修改为 $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + H_2O$ (通过修改 SUNDIA 数据库, 使 H_2O 只有一个氢原子和一个氧原子), H_2O 的性质与实际偏离较大.

因此, 本文基于上述方法, 建立了一套更合理的单步反应模型建立方法, 并给出相应的输运系数模型的确定方法. 详细介绍了氢气-空气单步反应模型和输运系数模型的建立过程, 对该模型有效性进行了分析.

1 模型建立方法

1.1 单步反应模型

在单步反应模型建立中需要已知或实验测量的参数有 T_b , x_d , S_1 和 D_{Cl} , 其中 T_b 和 S_1 是与层流火焰有关的参数, x_d 和 D_{Cl} 是与爆轰相关的参数. 所建立的反应模型即考虑层流燃烧又考虑爆轰过程.

单步反应模型建立步骤如下.

1) 确定反应级数 n

针对典型反应式: 燃料+氧化剂 $\rightarrow$ 产物, 则反应速率 $\dot{\omega}$ 可以利用阿伦尼乌斯公式表达为:

$$\begin{aligned}\dot{\omega} &= A[O]^{n_o}[F]^{n_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\ &= A[O]^{n-n_f}[F]^{n_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),\end{aligned}\quad (1)$$

其中 $[O]$, $[F]$, n_o , n_f , R , T 分别为氧化剂浓度、燃料浓度、氧化剂的反应级数、燃料的反应级数、普适气体常数和温度.

则反应级数 n 可以通过下式进行计算^[8]:

$$n = -\frac{\rho}{t_i} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \rho} \right)_{T_0} + 1, \quad (2)$$

其中 ρ 为密度, T_0 为初温. t_i 为常压爆炸时间(即在常压下达到最大温度梯度的时间), 利用实验测得或通过基元反应求得.

2) 确定燃料的反应级数 n_f

在定温定氧浓度情况下, (1)式可以写成

$$\dot{\omega} = B[F]^{n_f}, \quad (3)$$

其中 $B = A[O]^{n-n_f} \exp(-E_a/RT)$ 为常数.

对(3)式取对数有:

$$\lg \dot{\omega} = \lg B + n_f \lg [F]. \quad (4)$$

根据基元反应求解获得满足条件的 $\dot{\omega} \sim [F]$, 并对 $\lg \dot{\omega} \sim \lg [F]$ 作图, 通过线性近似可求得斜率即为 n_f .

3) 确定比热 γ 和反应热 q

根据反应热计算式(5)和爆轰波速度计算公式(6)作等 D_{Cl} 线和等 T_b 线, 通过交点确定 γ 和 q .

$$q = C_p(T_b - T_0) = \frac{R(T_b - T_0)}{1 - \frac{1}{\gamma}}, \quad (5)$$

其中 C_p 为定压比热.

$$D_{Cl} = \left(\frac{\gamma^2 - 1}{2} q + C_0^2 \right)^{0.5} + \left(\frac{\gamma^2 - 1}{2} q \right)^{0.5}, \quad (6)$$

其中 C_0 为未反应气体混合物声速.

4) 确定活化能 E_a

根据常压爆炸理论可以确定反应活化能计算公式^[8]如下:

$$E_a = RT_0 \left(-\frac{T_0}{t_i} \left(\frac{\partial t_i}{\partial T_0} \right)_p + (n+1) \right). \quad (7)$$

5) 确定指前因子 A

根据爆轰 ZND 模型, 并将坐标系建立在爆轰波阵面上, 求解一维定常反应流体欧拉方程. 可获得温度 $T \sim x$ 曲线, 对 T 进行求导得到 x_d (即为 0 点到对应 $(dT/dx)_{\max}$ 的点之间的距离). 采用迭代求解, 使 x_d 逼近实验值的 A 即为所求.

1.2 输运系数模型

采用上述参数和美国 SANDIA 输运系数对自由传播层流火焰传播方程组(见下式)进行求解, 发现层流火焰速度计算值与实验值偏差较大. 因此, 需要修正输运系数. 为了区别, 称为名义输运系数.

$$\dot{M} = \rho u A, \quad (8a)$$

$$\dot{M} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{C_p} \frac{1}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{C_p} \sum_{k=1}^k \dot{\omega}_k h_k W_k = 0, \quad (8b)$$

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \omega_k W_k = 0, \quad (8c)$$

其中 M , u , A 分别为质量流率、速度、截面积; h_k , V_k , Y_k , W_k 分别为 k 组份的焓、扩散速度、质量分数及分子质量.

假设燃料燃烧、爆炸过程中 Le 和 Pr 为 1, 即 $\mu = K / C_p = \rho D$. 当然, 可以不假设 Le 和 Pr 为 1, 只是处理起来相对麻烦. 利用输运系数库计算不同温度所对应的 μ , 构造 $\mu \sim T$ 之间的函数关系式. 并结合上述方程, 进一步确定 $\mu \sim T$ 函数关系式中的常数.

2 氢单步反应模型和输运系数模型

图 1 给出了不同当量比条件下氢气-空气总反应级数. 图 1 表明: 氢气-空气总反应级数为 1.8~2.0, 平均值为 1.9. 为处理简单, 取反应级数 $n \approx 2$. 图 2 给出了定温、定氧气浓度条件下氢气-空气反应时 $\lg(|\dot{\omega}|)$ 随 $\lg([H_2])$ 的变化. 将各点进行线性拟合, 斜率 1.00003 即为氢的反应级数, 本文取近似值 $n_F \approx 1$, 由此可确定氢气-空气反应速率表达式

图 1 不同当量比条件下氢气-空气总反应级数

图 2 氢气-空气混合物的 $\lg(|\dot{\omega}|) \sim \lg([H_2])$ 图

$$\dot{\omega} = A[H_2][O_2] \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (9)$$

根据文献[6]可知, 化学计量比条件下, 针对初温为 293 K, 氢气-空气绝热火焰温度为 2138.3 K, 爆炸速度 1993 m/s [6]. 图 3 给出了氢气-空气混合物的等 D_{CJ} 和等 T_b 线. 取两条曲线交点值可确定 $\gamma = 1.17$, $q = 43.28RT_0/M$ (其中 M 为混合气体平均分子质量).

采用常压爆炸方法并根据(7)式计算氢气-空气混合物的活化能, 如图 4 所示. 由图 4 可知, 计算的平均活化能 $E_a = 46.37RT_0$. 根据计算的 γ , q 和 E_a , 采用迭代的方法求解 ZND 模型方程, 满足 $x_d = 0.0192 \text{ cm}^{[6]}$ 的 $A = 1.13 \times 10^{15} \text{ cm}^3/(\text{mol s})$.

为了构造流场仅与温度相关的输运系数表达式, 根据 SANDIA 输运系数库计算流场不同混合物组成的粘性随温度的变化. 典型计算结果作 $\lg(\mu) \sim \lg(T)$ 曲

图 3 氢气-空气混合物等 D_{CJ} 线和等 T_b 线

图 4 采用常压爆炸方法计算氢气-空气混合物的活化能

线,如图 5 所示. 图 5 表明: 在全反应物、全产物、半反应物转为产物条件下, $\lg(\mu)$ 与 $\lg(T)$ 具有明显的线性关系. 因此构造 $\mu\sim T$ 函数关系式如下:

$$\mu = Z_0 T^c. \tag{10}$$

取流场中的反应物平均转化率(0~1)按 0.1 的增长率计算粘性随温度的变化,然后将所有计算值做 $\lg(\mu)\sim\lg(T)$ 图并线性拟合,从而确定 $C \approx 0.7$. 根据 (10)式和自由传播层流火焰传播方程组(8),在确保 $S_l=2.98\text{ m/s}$ ^[6]的条件下,采用迭代求解的方法确定 $Z_0=7.0\times10^{-5}\text{ g/(s cm K}^{0.7})$. 则 $\mu\sim T$ 函数关系式为

$$\mu = 7.0\times10^{-5} T^{0.7}. \tag{11}$$

综上所述,氢气-空气单步反应模型及输运系数模型的参数总结见表 1.

3 模型验证

利用本文模型和文献模型^[6]对 ZND 爆轰及自由传播层流火焰进行模拟. 图 6 给出了两种模型计算的 ZND 爆轰波反应区的温度和压力随距离的变化,该距离为当前计算点与波阵面之间的距离. 图 6 表明:温度随着离开波阵面的距离增大而增大,压力随着离开波阵面的距离增大而减小,在半反应区宽度 $x_d=0.0192\text{ cm}$ 附近压力、温度发生急剧的减小或增大. 两种模型计算的温度值偏差不大于 2.4%,压力值偏差不大于 0.8%. 图 7 给出了两种模型计算的自由传播层流火焰流场的温度和速度. 图 7 表明:在火焰面外及火焰面内部,流场的温度和速度基本不变. 跨过火焰面,流场质点的温度和速度发生突变. 两种模型计算的温度、速度在火焰面外及火焰面内部的偏差均

表 1 模型参数表

Item	Expressions or values
Reaction formula	$\text{H}_2+0.5\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}$
Reaction rate formula	$\dot{\omega} = A[\text{H}_2][\text{O}_2]\exp(-E_a / RT)$
γ	1.17
q	$43.28RT_0/M$
A	$1.13\times10^{15}\text{ cm}^3\text{ (mol s}^{-1})$
E_a	$46.37RT_0$
$\mu = K/C_p = \rho D$	$7.0\times10^{-5} T^{0.7}\text{ g (s cm}^{-1})$
S_l	2.98 m s^{-1}
D_{Cl}	1993 m s^{-1}
T_b	$7.298 T_0$
x_d	0.0192 cm

不大于 1%, 火焰面位置偏差不大于 1.4%.

另外,为了进一步验证本文所建的模型,我们还模拟了障碍通道内氢气-空气混合物燃烧转爆轰过程. 所有的初始和边界参数与 Teodorczyk 实验^[9]中工况 B 完全一致. 管道宽度 20 mm, 所有障碍的高度为 10 mm,

图 5 $\lg(\mu)\sim\lg(T)$ 曲线图
(a) 全反应物; (b) 全产物; (c) 半反应物转为产物

图6 ZND爆轰波反应区参数

图7 自由传播火焰流场温度和速度

障碍间距 40 mm. 管道左端封闭, 右端开口. 图8给出了对应于实验测点的压力时间曲线. 结果表明, 距离左壁面 475 mm 的下壁面测点压力峰值的计算值为 3.75 MPa, 实验值为 3.6 MPa^[9]; 距离左壁面 595 mm 的下壁面测点压力峰值的计算值为 5.81 MPa, 实验值为 6 MPa^[9]. 计算值与实验值的偏差不大于 3%.

通过上述对 ZND 爆轰、自由传播层流火焰及燃

图8 障碍通道内两指定点压力曲线(文献[9]的工况 B)

烧转爆轰过程的结果对比, 说明本文提出的模型可靠, 可用于氢燃烧、爆炸的计算.

4 结束语

本文首先给出了燃料单步反应模型和输运系数模型的建立方法, 然后详细介绍了氢-空气的单步反应模型和输运系数模型建立过程. 针对氢-空气单步反应方程式 $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 其反应速率模型为 $\dot{\omega} = 1.13 \times 10^{15} [\text{H}_2][\text{O}_2] \exp(-46.37T_0/T) \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{s})$, 输运系数模型为 $\mu = K/C_p = \rho D = 7.0 \times 10^{-5} T^{0.7} \text{ g}/(\text{cm s})$. 采用本文建立的模型与文献模型^[6]对 ZND 爆轰和自由传播层流火焰进行模拟, 模拟结果基本一致. 另外还采用本文模型模拟障碍物通道内燃烧转爆轰过程, 模拟结果与实验结果较好吻合. 这验证了本文模型的正确性, 可用于氢燃烧、爆炸的计算.

需要说明的是: 本文给出的模型建立方法不仅适用于氢气-空气混合物, 还适用于其他可燃气体.

参考文献

- Hoffmann P. Countries & European Union sign historic hydrogen cooperation pact. *Hydrogen Fuel Cell Lett*, 2003, 15: 1-4
- New Energy and Industrial Technology Development Organization. 2001 Annual Report, Kawasaki City, Japan, 2002
- Fukuda K, Ogata K, Kobayashi O. A hydrogen introduction scenario in Japan. *First Canadian Hydrogen Conference*. Victoria, Canada, 2001. 17-20
- Asia P. Korea planning to develop hydrogen energy technology. *Fuel Cell Today*, 2004
- Kim D, Cho E A, Hong S A, et al. Recent progress in passive direct methanol fuel cells at KIST. *J Power Sources*, 2004, 12: 172-177
- Gamezo V N, Ogawa T, Oran E S. Numerical simulations of flame propagation and DDT in obstructed channels filled with hydrogen-air mixture. *Proc Combust Institute*, 2007, 31: 2463-2471
- Kessler D A, Gamezo V N, Oran E S. Simulations of flame acceleration and deflagration and deflagration-to-detonation transitions in methane-air systems. *Combust Flame*, 2010, 157: 2063-2077
- Bane S P M, Ziegler J L, Shepherd J E. Development of One-Step Chemistry Model for flame and ignition simulation. *GALCIT Report GALCITFM:2010.002*, 2010
- Teodorczyk A. Scale effects on hydrogen-air fast deflagrations and detonations in small obstructed channels. *J Loss Prevent Proc*, 2008, 21: 147-153