

不同初始温度下 H₂/O₂ 混合物等离子体的演化*

兰宇丹[†] 何立明 丁 伟 王 峰

(空军工程大学工程学院, 西安 710038)

(2009 年 6 月 23 日收到; 2009 年 7 月 12 日收到修改稿)

本文对不同初始温度下, H₂/O₂ 混合物等离子体中主要粒子随时间发展的演化规律进行了数值模拟, 得到了放电后等离子体中主要带电粒子和中性粒子密度随时间的变化规律. 计算结果表明, H₂/O₂ 混合物等离子体中主要活性粒子密度随时间的增加减小, 化学反应达到平衡所需的时间随初始温度升高逐渐减少.

关键词: 等离子体, 化学过程, 数值模拟, 演化

PACC: 5220, 9410F, 5265

1. 引 言

在 H₂/O₂ 混合物等离子体产生之后, 等离子体中各组分之间会发生复杂的物理化学反应: 属于物理过程的有激发、电离、复合、分解、电荷交换等; 属于化学过程的有氧化、复合、还原反应等; 还可能产生各种分子团簇^[1]. 这样的物理化学反应使气体的演化和成分更为复杂, 因此 H₂/O₂ 混合物等离子体相对于大气等离子体的一个主要特征是粒子种类的多样性与复杂性^[2].

不同条件下 H₂/O₂ 混合物等离子体演化的研究对等离子体助燃与点火的理论与实验研究具有十分重要的意义. 目前, 国内外的研究机构在这方面都作了大量的研究^[3,4], 2005 年 Shibkov 和 Konstantinovskij^[5] 对非平衡等离子体放电中 H₂/O₂ 混合物等离子体的动力学行为进行了研究.

本文在建立 H₂/O₂ 混合物等离子体物理化学过程模型的基础上, 分别对不同初始温度下 H₂/O₂ 混合物等离子体中的物理化学过程进行数值模拟与分析, 跟踪等离子体中各种主要粒子密度随时间

的变化, 以得到这些粒子密度随时间的演化规律, 计算结果对应用于等离子体助燃与点火的等离子体理论研究和实际应用都具有重要意义.

2. 物理化学模型

本文物理化学模型是一个一维模型, 数值计算设在 H₂/O₂ 混合物形成等离子体后, 初始条件为一定温度、压力条件, 电子及各种粒子密度见文献^[6]中的实验结果. H₂/O₂ 混合物等离子体演化过程中, 各种粒子之间发生复杂的物理化学过程, 各粒子本身也发生扩散作用, 由于正负粒子的扩散系数不同, 因此带电粒子还会产生电场, 发生漂移. 本文物理化学模型假设在一定时间之后, 各粒子间通过化学反应产生和消耗, 最终达到一定的平衡状态.

物理化学模型中的粒子成分和化学反应式考虑了 28 种反应物(见表 1), 其中包含中性粒子、带正电粒子、带负电粒子、电子 e 等, 共计 197 个化学反应式, 主要可从文献^[5,7—11]中查得.

模型的方程组^[5]如下:

表 1 反应物

中性粒子	正粒子	负粒子
H ₂ O, H, OH, H ₂ , O ₂ , O, HO ₂ , H ₂ O ₂ , O ³ , O ₂ (a ¹ Δg), O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺), N ₂	O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ₄ ⁺ , H ₂ O ⁺ , H ⁺ , H ₂ ⁺ , H ₃ ⁺ , H ₅ ⁺ , OH ⁺	e, O ⁻ , O ₂ ⁻ , O ₃ ⁻ , O ₄ ⁻ , H ⁻ , OH ⁻

* 国家自然科学基金(批准号:50776100)资助的课题.

[†] E-mail: lanyudan198305@163.com

$$\frac{dH}{dt} = 0, \tag{1}$$

$$H = N \sum_{i=1}^{M_1} \gamma_i \left(h_{0i}[T_0] + \int_{T_0}^T C_{pi} dT \right), \tag{2}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{M_1} G_k, \tag{3}$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_2} \frac{\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+}{N} [R_q^+ - R_q^-], \tag{4}$$

$$R_q^\pm = k_q^\pm \prod_{j=1}^{n_q^\pm} (N\gamma_{n_q^\pm})^{\alpha_{jq}^\pm}, \tag{5}$$

$$\frac{dN}{dt} = N \sum_{k=1}^{M_1} G_k, \tag{6}$$

$$C_{pi} = \sum_{a=1}^6 C_{pi}^a \left(\frac{T}{10000} \right)^{a-1}, \tag{7}$$

其中, H 为混合物总焓, γ_i 为粒子 i 的摩尔量, N 为混合物密度, C_{pi} 为粒子 i 的比热, G_i 为粒子 i 的反应速率, R_q^\pm 为相应化学反应粒子的量, $h_{0i}[T_0]$ 为粒子 i 在温度 T_0 时的焓, M_1 为粒子种类, k_q^\pm 为化学反应速率, M_2 为化学反应种类, α_{iq}^- 为粒子 i 所对应的化学反应的恰当比系数, C_{pi}^a 为比热计算系数.

为了保证计算精度, (1) — (7) 式的迭代计算还采用如下精度控制方法:

$$\frac{n_{i+1} - n_i}{n_i} < \varepsilon.$$

利用数值 ε 的大小控制计算精度, ε 越小精度越高, 本文 ε 取 10^{-6} .

3. 结算结果与分析

假设等离子体由 H_2/O_2 混合物放电产生, 各个反应式的反应系数见文献 [5, 7—13], 其中大部分反应系数与大气的温度、压力及电子温度有关, 假设电子温度为 0.1—2 eV, H_2/O_2 混合物等离子体中初始粒子密度: $[O] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$, $[O_2] = 4.5 \text{ mol/m}^3$, $[O_3] = 1.75 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $[H] = 4.3 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$, $[H_2] = 7.8 \text{ mol/m}^3$, $[OH] = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $[H_2O] = 4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$, $[O^-] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $[O_2^-] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $[OH^-] = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $[H^+] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, $[H_2^+] = 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, 计算不同混合物温度下各种主要成分粒子密度随时间的演化.

图 1—4 为在压力 1 atm (1 atm = 1.01325×10^5

Pa) 时, 不同初始温度下 H_2/O_2 混合物等离子体中各种主要粒子密度随时间的演化.

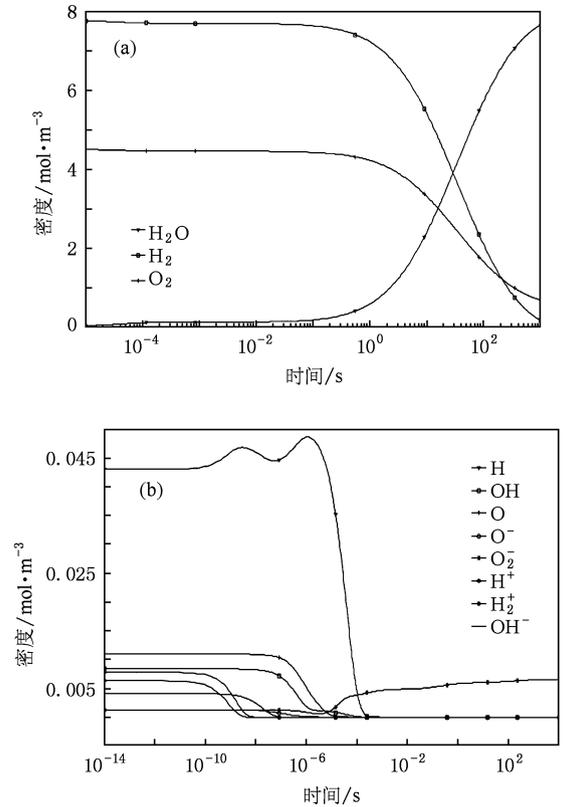


图 1 初温为 300 K 时主要粒子密度随时间的演化 (a) 分子, (b) 活性粒子

从图 1—4 中可以看出, H_2, O_2 和 H_2O 为 H_2/O_2 混合物等离子体随时间演化中的主要粒子, 随时间的发展变化比较大, 其次为活性粒子 $H, OH, O, O^-, O_2^-, H^+, H_2^+, OH^-$ 等, 随时间变化相对较小, 但最终都达到一定的平衡状态. 不同初始温度下的粒子密度演化图中 H_2, O_2 和 H_2O 密度变化都有两个拐点: 第一个拐点出现在 H_2, O_2 和 H_2O 密度缓慢变化一段时间以后; 第二个拐点出现在化学反应将要结束, 粒子密度逐渐趋于平衡时. 这两个拐点的出现源于 H_2/O_2 混合物化学反应链的反应机理, 由于开始反应时, 混合物中的活性粒子数量较少, 从图 1—4 的 (b) 图中可以看出, 在 H_2, O_2 和 H_2O 的密度开始缓慢变化之前, 活性粒子 $H, OH, O, O^-, O_2^-, H^+, H_2^+, OH^-$ 等的密度较小, 但随着时间增大, 这些活性粒子的密度迅速增大, 而这些活性粒子的增加, 在很大程度上加快了化学反应链的进行, 于是 H_2, O_2 和 H_2O 的密度快速变化. 当这些活性粒子的密度减少到一定程度时, H_2, O_2 和 H_2O 的密度变化速率开

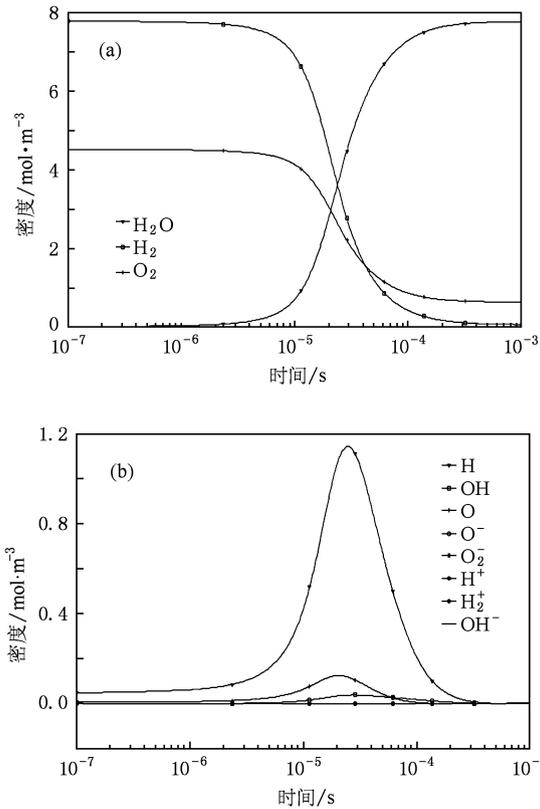


图2 初温为 500 K 时主要粒子密度随时间的演化 (a) 分子, (b) 活性粒子

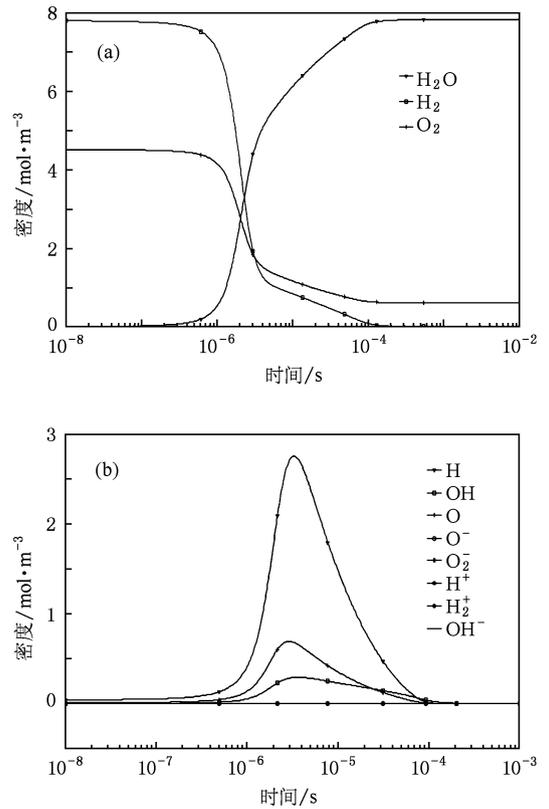


图3 初温为 700 K 时主要粒子密度随时间的演化 (a) 分子, (b) 活性粒子

始减小, 出现第二个拐点. 当这些活性粒子达到一个最终值时, H_2 , O_2 和 H_2O 的密度达到平衡状态.

图 1—4 的 (b) 图的 H , OH , O , O^- , O_2^- , H^+ , H_2^+ , OH^- 等粒子的密度快速增大与减小也是由于链式反应机理决定的. 在链式反应机理中, 这些粒子起着重要的作用, 能促进化学反应的进行, 而且大部分反应都和这些粒子相关. 在化学反应开始时, 大部分化学反应会产生这些活性粒子, 也有一部分反应会消耗这些粒子, 由于这些粒子的活化能较低, 所以化学反应速度较快, 而在反应开始时, 产生的速度大于消耗的速度, 于是这些粒子密度快速增大, 当这些粒子的密度达到最大值之后, 消耗的速度又大于产生的速度, 这些粒子密度快速减小, 最终达到平衡, H_2/O_2 混合物等离子体中活性粒子密度减小.

这些活性粒子中 H , OH , O 的密度最大, 而且在化学反应中产生与消耗的速度最大, 所以在 H_2/O_2 混合物等离子体随时间演化过程中起主要作用. 这与文献 [4] 和 [5] 中 Parish, Ganguly 在 2004 年和 Kosarev, Mintoussou, Starikovskaya^[12] 在 2005 年的研

究结果一致, 即在气体放电产生的非平衡等离子体活性粒子中, H , O , OH 对化学反应影响起主要作用.

在图 1—4 中, 随着初始温度的升高 (300—1000 K), 化学反应开始的时间逐渐减小: 初始温度为 300 K 时, 化学反应开始的时间为 0.1 s; 500 K 时为 10^{-6} s; 700 K 时为 10^{-7} s; 1000 K 时为 10^{-8} s, 这是由于根据 Arrhenius 公式, 化学反应速率常数 $K = AT^m \exp(-E/T)$ (其中 A 为指前因子, m 为无因次温度指数, E 为化学反应活化能, T 为气体温度), 随着温度升高化学反应速率常数 K 会增大, 化学反应加快, 化学反应开始的时间随之减小. 而且随着初始温度的升高, 化学反应所需的时间也逐渐减小: 初始温度为 300 K 时, 化学反应的时间为 10^{-1} — 10^3 s; 初始温度为 500 K 时为 10^{-6} — 10^{-3} s; 初始温度为 700 K 时为 10^{-7} — 10^{-4} s. 化学反应速度加快是由于影响化学反应速率的主要活性粒子 H , OH , O 的密度增大: 在初始温度为 300 K 时, $[H] = 4.5 \times 10^{-2} mol/cm^3$, $[OH] = 4.3 \times 10^{-3} mol/cm^3$, $[O] = 5 \times 10^{-3} mol/cm^3$; 在初始温度为 500 K 时, $[H] = 1.18$

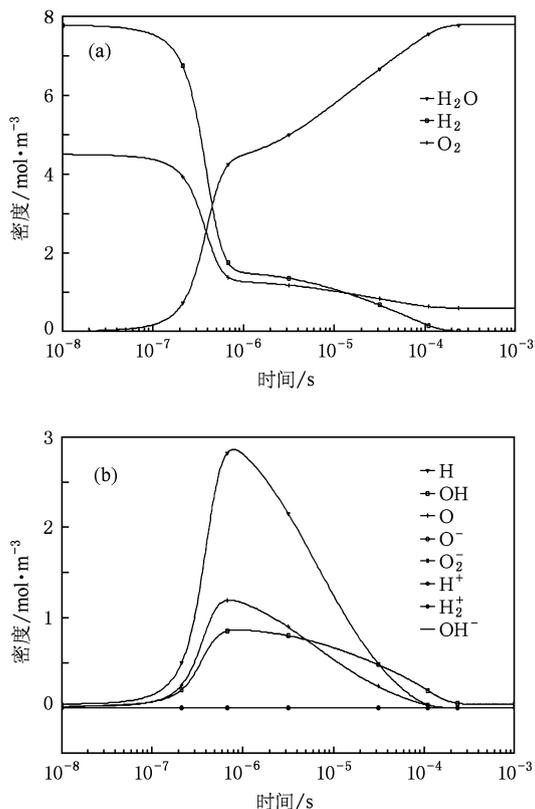


图4 初温为 1000 K 时主要粒子密度随时间的演化 (a) 分子, (b) 活性粒子

mol/cm^3 , $[\text{OH}] = 0.12 \text{ mol}/\text{cm}^3$, $[\text{O}] = 0.06 \text{ mol}/\text{cm}^3$; 在初始温度为 700 K 时, $[\text{H}] = 2.7 \text{ mol}/\text{cm}^3$, $[\text{OH}] = 0.7 \text{ mol}/\text{cm}^3$, $[\text{O}] = 0.4 \text{ mol}/\text{cm}^3$. 这些活

性粒子的密度增大时, 化学反应活化能减小, 化学反应速率常数增大, 化学反应速度加快, H_2/O_2 混合物等离子体中活性粒子密度达到平衡状态最小值的时间减小.

但是当初始温度由 700 K 上升到 1000 K 时, 化学反应所需的时间却变化不大, 都在 10^{-4} s 左右, 活性粒子密度峰值也相差不大. 但活性粒子随时间的分布不同, 在初始温度为 1000 K 时, 活性粒子的密度增加速度较大, 但减小的速度较小, 这是两者化学反应所需的时间相差不大的主要原因.

4. 结 论

本文在 H_2/O_2 混合物等离子体物理化学过程计算模型的基础上, 分别对不同初始温度下 H_2/O_2 混合物等离子体中的主要粒子密度随时间的演化规律进行了计算分析, 得出以下结论: 1) H_2/O_2 混合物等离子体中粒子随时间演化图中有两个拐点, 其中 H, O, OH 对化学反应影响起主要作用; 2) 随着时间的增长, H_2/O_2 混合物等离子体中活性粒子密度减小; 3) 随初始温度升高, 化学反应所需的时间也逐渐减小, H_2/O_2 混合物等离子体中活性粒子密度达到平衡状态最小值的时间减小. 因此, 对于应用于等离子体助燃与点火的等离子体, 应缩短等离子体形成和参与助燃、点火之间的距离和时间, 尽可能维持 H_2/O_2 混合物等离子体中的活性粒子在较高密度.

[1] Ouyang J M, Shao F Q, Wang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4974 (in Chinese) [欧阳建明、邵福球、王 龙 2006 物理学报 **55** 4974]
 [2] Deng Z C, Dong L F, Pang X X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5081 (in Chinese) [邓泽超、董丽芳、庞学霞 2008 物理学报 **57** 5081]
 [3] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2174
 [4] Vidmar R J 1990 *Plasma Cloaking: Air Chemistry Broad band and Absorption and Plasma Generation* (Washington: Bolling AF)
 [5] Shibkov V M, Konstantinovskij R S 2005 *American Institute of Aeronautics and Astronautics* p987

[6] Ulrich K 2003 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **23** 1
 [7] Dautov N G, Starik A M 1997 *Kinet. Catal.* **38** 207
 [8] Kostinsky A Y, Matveev A A, Silakov V P 1990 *Acad. Sci. USSR* **87** 29
 [9] Starik A M, Titova N S 2003 *Kine. Catal.* **44** 35
 [10] Matveev A A, Silakov V P 1994 *Russ. Acad. Sci.* **8** 30
 [11] McIven M, Phillips L 1978 *Atmospheric Chemistry* p375
 [12] Kosarev I N, Mintoussov E I, Starikovskaya S M 2005 *American Institute of Aeronautics and Astronautics* p3429
 [13] Parish J W, Ganguly B N 2004 *American Institute of Aeronautics and Astronautics* p182

Evolution of H_2/O_2 mixture plasma under different initial temperatures*

Lan Yu-Dan[†] He Li-Ming Ding Wei Wang Feng

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

(Received 23 June 2009; revised manuscript received 12 July 2009)

Abstract

This paper presents a numerical simulation of the evolution of the main particles in H_2/O_2 mixture plasma under different initial temperature, and gives the time-variation laws of the density of the main charged and neutral particles in plasma after discharge begins. The results show that the density of main active particles in H_2/O_2 mixture plasma is reduced with time, and the required time for the equilibrium of chemical reactions reduces with increasing initial temperature.

Keywords: plasma, chemical process, numerical simulation, evolution

PACC: 5220, 9410F, 5265

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50776100).

[†] E-mail: lanyudan198305@163.com