

## 甲烷在空气燃烧的等离子体射流助燃效应的光谱研究

张小林<sup>1\*</sup>, 李寿哲<sup>2\*</sup>, 冀春俊<sup>1\*</sup>, 牛裕龙<sup>2</sup>, 白 阳<sup>2</sup>, 廖宏达<sup>2</sup>

1. 大连理工大学能源与动力学院, 辽宁 大连 116024

2. 大连理工大学物理学院三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024

**摘 要** 大气压氩等离子体射流是一种非平衡等离子体,能够产生大量的电子、离子、激发态粒子和活性基团,在燃烧过程中这些粒子的参与能够大大降低化学反应的活化能,而等离子体射流的动力学效应影响粒子输运过程,使得等离子体射流具有一定程度的辅助燃烧效果。本实验通过发射光谱测量,分别识别出了在非预混和预混的甲烷燃烧过程参与燃烧的中间物种(OH, CH 和  $C_2$ ),测量了这些自由基的发射光谱强度随着外部控制变量(放电电压、混合当量比)变化的规律。对于非预混情况,实验发现随着产生等离子体射流放电电压的增大,火焰总体长度变短,火焰面出现褶皱,火焰根部蓝色区域面积不断扩大,在 22 kV 时,大约占总火焰面积的 1/2。对火焰根部的发射光谱测量结果表明,当电压达到 16 kV 时,发射光谱明显增强,而当电压进一步增大到 22 kV 时,这些自由基粒子的光谱强度却出现下降,这归因于在等离子体产生的电离风作用下管内气体流速增大,导致燃烧区发生移动远离喷嘴,使采集到的火焰根部区域变小造成的。另外,研究了在不同的燃料当量比下等离子体射流对预混气体助燃的过程,实验发现燃料当量比为 2 时,OH(A-X)的光谱发射强度随电压的增大而增强而 CH(A-X)和  $C_2(d)$  的发射强度在等离子体射流直接作用的情况下减小,反映了在氩等离子体射流参与助燃下燃烧变得更加充分了。实验发现等离子体射流产生大量的自由基以及等离子体电离风对混合过程的影响能够对燃烧过程产生明显影响。

**关键词** 大气压;等离子体射流;助燃;甲烷;发射光谱

中图分类号: O657.31 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3251-05

## 引 言

近年来,大气压非平衡等离子体技术作为一个研究热点被关注,因为气体温度相对比较低,热效应较小,而它能够产生大量的电子、离子和活性基团,同时非平衡态等离子体的动力学效应被认为在辅助燃烧中会起到重要的作用。科研人员已经发展了多种产生等离子体的方式用于助燃研究,例如介质阻挡放电、纳秒脉冲电晕放电、微波等离子体放电等等<sup>[1]</sup>。虽然这些放电方式在等离子体助燃方面已经显现出一定的效果,但是受限于放电方式和燃烧过程不能有效耦合,以及对等离子体辅助燃烧所涉及的物理机制和过程还不是很清楚的实际情况,已经取得的成果还不能作为成熟的技术被广泛的应用。这就需要通过各种助燃方案,进一步开展深入系统的研究。在大气压条件下,以氩气作为载气在高频电源驱动下在较长的柔性介质管中能够产生等离子体射流<sup>[2]</sup>。这

种等离子体射流的宏观气体温度比较低,电子温度却很高,同时良好的可控性和操作灵活性,在材料表面亲疏水改性、刻蚀、医学灭菌消毒以及渗氮的应用中已获得很好的效果<sup>[3]</sup>。因此,将等离子体射流应用于等离子体辅助燃烧中具有重要的实际意义。本工作通过对等离子体放电装置改进,设计能够应用等离子体射流技术的燃烧器,实现大气压等离子体射流助燃。

探究甲烷( $CH_4$ )在空气中的燃烧过程,基于所产生的大气压非平衡态氩等离子体射流,研究等离子体射流的一些非温度效应对燃烧过程的助燃影响。利用在大气压下发生的氩等离子体射流,研究了作为载气的氩气流量和施加的放电电压对非预混和预混燃烧火焰形态的影响,分析火焰根部自由基粒子的发射光谱强度与载气流量和放电电压之间的关系,揭示等离子体射流通过激发活性粒子以及等离子体动力学输运过程来增强甲烷燃烧过程的机理。对进一步探究等离子体辅助燃烧的效果,明确等离子体在助燃中的作用是十分

收稿日期: 2020-11-21, 修订日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(11975003)资助

作者简介: 张小林, 1982 年生, 大连理工大学能源与动力学院博士研究生 e-mail: zhxl-7878@163.com

\* 通讯作者 e-mail: zhxl-7878@163.com; lysz@dlut.edu.cn; chunji@dlut.edu.cn

重要的。

## 1 实验部分

采用大气压等离子体射流助燃试验装置(如图 1 所示),主要由等离子体放电系统和测量系统组成。等离子体助燃的主体部件为十字型石英管燃烧器(四个臂如图 1 中 a, b, c, d), a 臂为长 2 mm 的喷嘴, d 臂长 92 mm 为氩气产生的等离子体产生区,载气由此臂进入;可燃气由 45 mm 长的 b

臂、c 臂进入与 d 臂产生的等离子体混合并发生作用。十字型燃烧器采用石英玻璃制成,内径为 3 mm,外径为 5 mm。实验中气体的流量均由气体质量流量控制器(D07-19B, Sevenstar Electronics Co. Ltd.)准确控制。实验中采用纯度为 99.99% 的氩气作为载气,用来产生氩等离子体射流,流量在  $0 \sim 10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $^{\circ}\text{C}$ , 1 atm, SLM) 范围内可调;可燃气体为 99.99% 的甲烷,考虑到甲烷是易燃易爆的气体,在甲烷气体的钢瓶出气减压阀的下游安装了回火阀,流量在  $0 \sim 500 \text{ SCCM}$  的范围内变化。

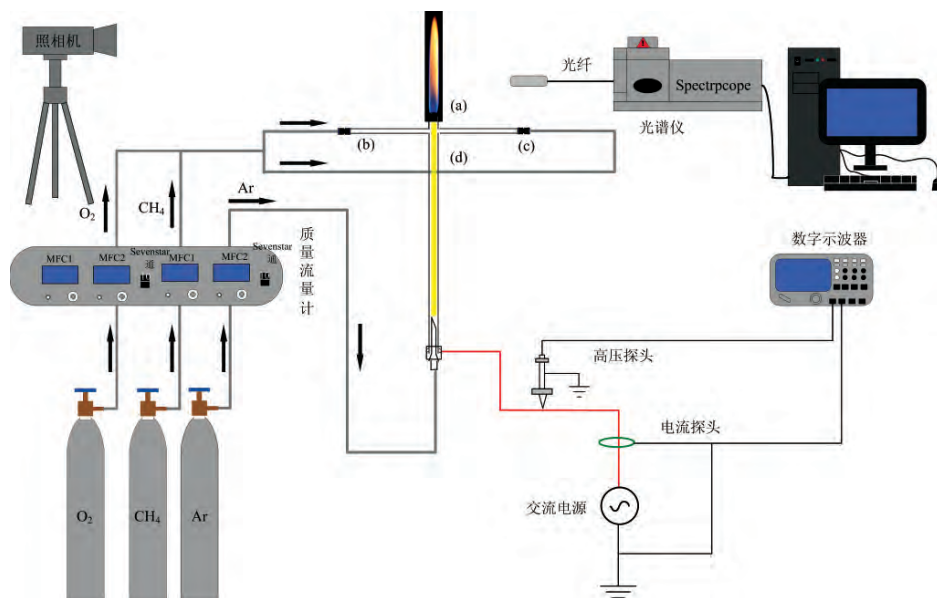


图 1 大气压等离子体射流助燃实验装置

Fig 1 Atmospheric jet plasma combustion generation device

等离子体产生的电源为高压交流电源(型号为 CTP-2000K),工作频率可在  $3 \sim 100 \text{ kHz}$  之间调节,本实验所采用的工作频率为  $46 \text{ kHz}$ ,输出电压在  $0 \sim 25 \text{ kV}$  之间可调。氩等离子体射流的放电电压和放电电流的波形分别用泰克高压探头(衰减比例为  $1000:1$ )和电流探头并由泰克数字示波器(带宽  $350 \text{ MHz}$ )同时采集。本实验采用发射光谱仪(OES)检测甲烷燃烧过程中的自由基。发射光谱仪不仅对测量目标无干扰,而且具有灵敏度高和响应速度快的特点,普遍使用在各种等离子体特性的研究和各种参数的诊断中。本实验光谱仪型号为 Acton SP 2750(Princeton Instruments),该光谱仪配置了有 PIXIS 400 电荷耦合元件(CCD)的接收器,并采用收集角为  $12.5^{\circ}$  的光纤用于光信号的采集和传输。本实验中,光纤放置在水平方向上离燃烧器喷嘴(a)大约  $6 \text{ cm}$  的位置,并在竖直方向上离喷嘴(a)大约  $0.65 \text{ cm}$  进行光信号采集。采用佳能公司生产的 EOS 700D 型数码相机,对燃烧过程进行实时拍照记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氩等离子体射流对甲烷在空气中燃烧过程的影响

首先,通过改变放电电压调控等离子体射流的状态,研

究在不同的放电电压下,等离子体射流对非预混甲烷燃烧形成火焰形态的影响。氩气和甲烷的体积流量分别设定为  $0.56$  和  $0.42 \text{ SLM}$ ,将高压电源的工作频率调节到  $46 \text{ kHz}$ ,逐步升高放电电压。火焰形态表明随着放电电压的增加,火焰根部蓝色区域不断扩大,火焰晃动更加剧烈。当放电电压为  $8 \text{ kV}$  时,在放电针头上产生了一个小亮点,表示氩气局部放电刚开始,对比没有放电的火焰形态, $8 \text{ kV}$  下的火焰形态根部蓝色区域扩大了近两倍,且蓝色区域的形状变为倒锥形,火焰也开始抖动,分析认为抖动是由于燃烧的不均匀性造成,放电时电场振荡引发这样的不均匀性,中频下强电场振荡导致火焰中粒子的振荡,使火焰的形态受到影响。随着放电电压的进一步增加,氩等离子体射流从局部放电开始其长度不断增加,当电压达到  $16 \text{ kV}$  时,氩等离子体射流刚好传播到燃烧器喷嘴(a)处,并直接作用于火焰根部。当电压达到  $22 \text{ kV}$  时,火焰抖动变得非常剧烈并上下振荡,火焰不时脱离燃烧器喷口,形成推举火焰,并发出噗噗的响声,火焰总体长度变短,火焰面出现褶皱,但是火焰根部蓝色区域面积不断扩大,大约占总火焰面积的  $1/2$ ,表明燃烧更加充分且剧烈。分析认为,由于等离子体的离子风效应,使火焰喷嘴处的气体流速增大,引起火焰面出现褶皱,增加了反应面积,使甲烷与周围空气充分混合,提高了燃烧速率;另一方

面, 气体流速的增大会引起热量的交换, 加快活性基团的输运速度, 使燃烧速度进一步得到提高。

图 2 展示光谱仪所测量燃烧火焰的自由基发射光谱强度变化情况, 结果表明随着电压的增加,  $\text{OH}(\text{A-X})$ ,  $\text{CH}(\text{A-X})$ ,  $\text{C}_2(\text{d})$  自由基粒子的光谱强度先保持不变, 当电压达到 16 kV 时, 谱线强度开始增大, 同时伴随着燃烧火焰抖动增大, 导致了数据测量误差相应变大(图中误差棒加长)。当电压还未达到 16 kV 时, 氩等离子体射流长度不足以到达图 1 中燃烧器喷口(a), 此时与甲烷没有直接的相互作用, 所以  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$  的光谱强度基本没有变化。而氩等离子体射流产生的亚稳态粒子数密度随气流输运到达 a 处是有限的, 对强化燃烧的作用微弱。当电压为 16 kV 时, 等离子体射流直接与甲烷相互作用, 等离子体中的活性粒子参与了燃烧过程, 促进了甲烷被分解成大量的自由基, 相应的谱线强度增强, 自由基的增加表现为火焰根部蓝色区域的扩大。当电压在 22 kV 时, 谱线强度开始减小, 这是因为等离子体使得管内气体流速增大, 导致燃烧火焰的观察区域发生移动远离图 1 中喷口(a)(22 kV 根部区域), 使得测量信号的强度变小。如进一步增大放电电压, 火焰开始出现吹脱现象并最终熄灭。

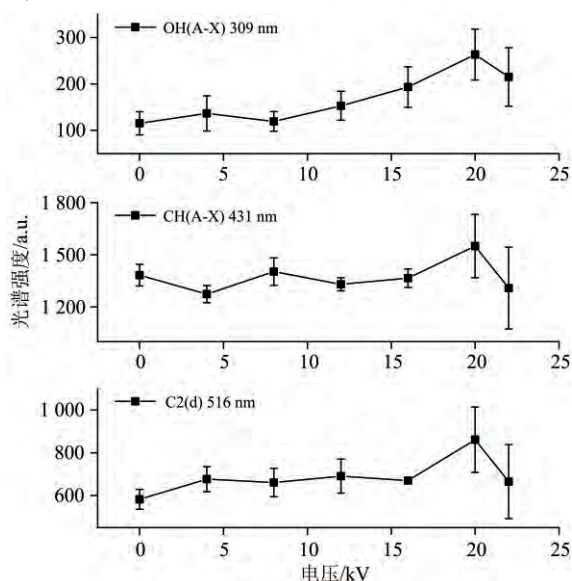


图 2 不同放电电压对  $\text{OH}(\text{A-X})$ ,  $\text{CH}(\text{A-X})$ ,  $\text{C}_2(\text{d})$  发射光谱强度的影响

Fig 2 Effect of different discharge voltage on the emission spectra intensity of  $\text{OH}(\text{A-X})$ ,  $\text{CH}(\text{A-X})$ ,  $\text{C}_2(\text{d})$

## 2.2 预混氧气的甲烷在空气中燃烧时氩等离子体射流的助燃效果

实验结果表明, 放电电压对非预混火焰有一定的助燃作用。由于氩等离子体射流对氧气的稀释, 氩气量的增加会引起燃烧所需氧气不足, 出现吹脱现象。为了排除这一因素的干扰, 甲烷先预混一定比例的氧气, 对不同当量比预混等离子体射流的助燃效果开展了进一步实验研究。

### 2.2.1 不同燃料当量比下燃烧火焰形态的变化

氩气和甲烷的体积流量分别固定为 0.56 和 0.28 SLM, 氧气流量分别为 0.0, 0.07, 0.1, 0.14, 0.2 和 0.28 SLM。

图 3(a—f) 所示甲烷预混的燃烧火焰结果表明, 随着氧气的不断增加, 火焰长度变得不仅越来越短, 而且呈现出三层不一样颜色的火焰, 如图 3(d) 内区为深蓝色, 外区为浅蓝色, 中间区为橙黄色。深蓝色的内区是把预混进入的氧气都消耗完的预混火焰的气体辐射<sup>[4]</sup>; 橙黄色区域则是通过预混火焰的剩余燃料和周围大气中的氧气形成的含有大量的碳粒辐射的扩散火焰; 最外层的浅蓝色区域是在高温下已反应了的燃烧产物发出的可见光辐射<sup>[6]</sup>。再进一步增加氧气含量, 黄色区消失, 深蓝色内锥不仅缩小且变成明亮的浅蓝色, 如图 3(f) 所示。

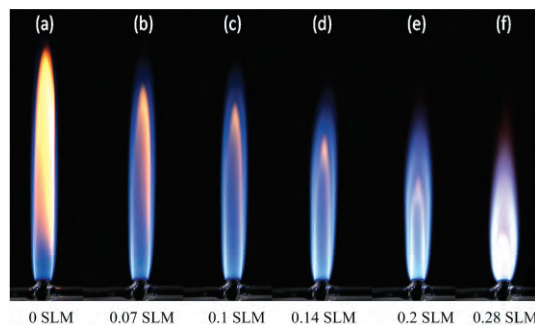


图 3 预混不同氧气流量对火焰形态的影响

Fig 3 Effect of premixed oxygen flow rate on flame morphology

### 2.2.2 预混氧气的甲烷燃烧火焰形态随放电电压的变化

通常燃料和氧化剂的成分比例用燃料当量比  $\Phi$  来表示

$$\Phi = \frac{\left[ \frac{\text{CH}_4}{\text{CH}_4} \right] / \left[ \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2} \right]_{\text{st}}}{\left[ \frac{\text{CH}_4}{\text{CH}_4} \right] / \left[ \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2} \right]_{\text{st}}}$$

其中, 下标 st 表示按化学计量比混合,  $[\text{CH}_4]$  和  $[\text{O}_2]$  分别表示甲烷和氧气的流量。图 4 中所示  $\Phi=4$  时火焰燃烧形态随放电电压的变化。图 4(a) 所示随着放电电压的不断增大, 火焰燃烧更加剧烈, 并发出噗噗的声响, 火焰整体更加明亮, 火焰内区缩短, 颜色由深蓝变成淡蓝色, 当电压达到 16 kV, 代表扩散火焰的黄色中间区域逐渐变大。分析认为等离子体的加入, 促进了甲烷气体与预混进入的氧气反应, 因此火焰内区变成淡蓝色, 而火焰尾部出现贫氧, 出现了不完全燃烧

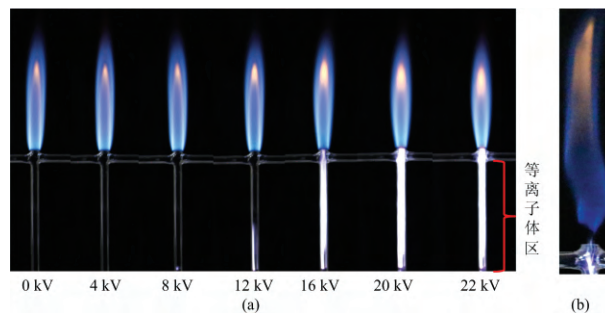


图 4 (a)  $\Phi=4$  时, 不同放电电压下火焰形态变化; (b) 放电电压为 22 kV 时的火焰形态

Fig 4 (a) When  $\Phi=4$ , the flame morphology changes under different discharge voltage; (b) Morphology of non-premixed flame with a voltage of 22 kV



的现象。另外,图 4(b)展示了在放电电压为 22 kV 的非预混燃烧的火焰形态图,此时火焰出现了吹脱现象。与图 4(a)中相同实验条件下得到的燃烧火焰照片对比可见,氧气的加入确实可以减缓火焰的吹脱现象。

### 2.2.3 预混氧气的甲烷燃烧火焰的光谱诊断

选用 150 grooves  $\cdot$  mm<sup>-1</sup> 的光栅分别拍摄和采集了  $\phi=4$  时没有施加电压和放电电压为 22 kV 的火焰根部在波长范围 300~900 nm 的发射光谱图,如图 5 所示。对比发现放电电压为 22 kV 时,与 OH(A-X), CH(A-X), C<sub>2</sub>(d) 对应的发射谱带的强度明显增强,明显观察到了氮分子第二正带(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>→B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)的出现,同时在两个光谱图中也都观察到的 Na 和 K 谱线,分析认为混合气中所含的碱金属盐,这可能来自于混合气本身,也可能来自于金属回火阀、橡胶管和燃烧器等<sup>[5]</sup>。N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>→B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)的出现是因为氩气被电离后产生的 Ar(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>P<sub>2</sub>)随气流运输到管口外与空气中的 N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)发生能量转移反应的产物。而图 5(0 kV)中的 OH 主要来自火焰燃烧中存在的重组反应,而 CH 和 C<sub>2</sub> 自由基主要来自链增长反应。图 5 中 22 kV 曲线 OH 的增强是因为除了前面所述的重组反应外,在电场的作用下还出现了高能电子参与的其他反应路径。例如,在电场作用下,甲烷分子与电子碰撞发生解离脱氢反应,反应产物 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> 和 CH 正是甲烷在燃烧氧化过程中的中间产物,使得反应路径相互影响,导致 CH 和 C<sub>2</sub> 谱带的发射强度增强。

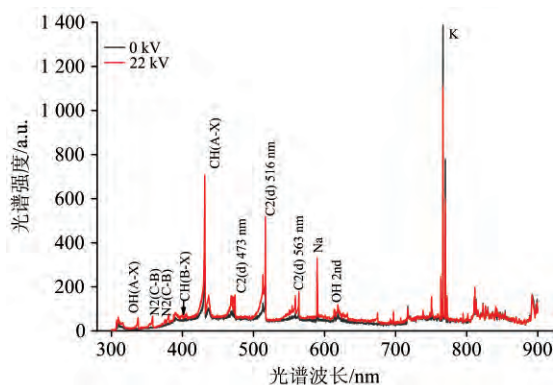


图 5 放电电压为 0 和 22 kV 时 1 cm 火焰的光谱图

Fig 5 Spectrogram of 1 cm flame at 0 and 22 kV discharge voltage

图 6 为  $\phi=8, 4, 2$  时,自由基 OH(A-X), CH(A-X), C<sub>2</sub>(d) 的光谱发射强度随放电电压的变化情况。 $\phi=8$  和 4 时,OH, CH, C<sub>2</sub> 的强度随放电电压的增大而增强。大气压氩等离子体射流中的电子密度和电子温度随着放电电压的增加而增加,相应地甲烷的解离脱氢反应以及重组反应加快,产生更多自由基中间产物,而此时氧气的浓度相对甲烷浓度较低,抑制了富氧条件下甲烷燃烧过程中发生的氧化反应,燃烧过程还是以甲烷的脱氢反应为主。当  $\phi=2$  时,随着放电电压的增大,OH(A-X) 的发射光谱强度保持着增大的变化趋势,而 CH(A-X), C<sub>2</sub>(d) 的光谱强度先增大后减小,变化拐点发生在等离子体射流开始直接作用在燃烧火焰的电

压值(16 kV)上,在图中位于虚影区对应的值上。 $\phi=2$  预混气体中氧气的含量明显多于  $\phi=8$  和 4 的情形。因此,重组反应生成的 OH 会随着等离子体密度的增加而增加,同时在较大的放电电压下产生了大量的活性氧原子和分子,它们足够高的浓度促进了 CH 和 C<sub>2</sub> 的氧化反应的进行而被消耗掉,相应地 CH(A-X) 和 C<sub>2</sub>(d) 的光谱强度随着放电电压的增加显现出了下降的变化趋势。

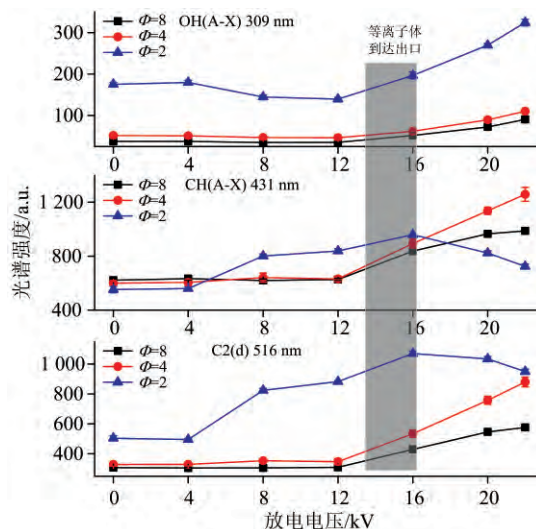


图 6 不同空燃比时,放电电压增加对 OH(A-X), CH(A-X), C<sub>2</sub>(d) 发射光谱强度的影响

Fig 6 Effect of discharge voltage on the emission spectrum intensity of OH(A-X), CH(A-X) and C<sub>2</sub>(d) with different air-fuel ratios was investigated

## 3 结 论

采用十字型燃烧器开展了氩等离子体射流对甲烷在空气中燃烧过程影响的发射光谱研究。实验通过引入施加电场产生的等离子体射流,随着放电电压的增大,火焰开始抖动并加剧,同时上下振荡,当电压达到 22 kV 时,形成推举火焰,火焰总体长度变短,火焰面出现褶皱,但是火焰根部蓝色区域面积不断扩大,大约占总火焰面积的 1/2。发射光谱测量自由基 OH, CH 和 C<sub>2</sub> 的发射强度表明,当电压达到 16 kV 时,各自由基强度增大,而当电压进一步增大到 22 kV 时,这些自由基粒子的光谱强度却出现下降,这归因于等离子体使得管内气体流速增大,导致燃烧观察区发生移动远离喷口,使得采集到的火焰根部区域变小造成的。另外,研究了在不同的燃料当量比下等离子体射流对预混气体助燃的过程,测量了火焰形态及燃烧中自由基 OH(A-X), CH(A-X), C<sub>2</sub>(d) 的光谱强度随电压的变化规律。实验发现燃料当量比为 2 时,OH 的光谱发射强度随电压的增大而增强,而 CH 和 C<sub>2</sub> 的发射强度在等离子体射流直接作用的情况下减少,反映了在氩等离子体射流参与助燃下燃烧变得更加充分了。

## References

- [1] Zhang H, He L, Yu J, et al. Plasma Science and Technology, 2018, 20(2): 024001.
- [2] Shin D H, Hong Y C, Uhm H S. IEEE Transactions on Plasma Science, 2006, 34(5): 2464.
- [3] Huang Wentong, Li Shouzhe. IEEE Transactions on Plasma Science, 2010, 38(2): 121.
- [4] LONG Wu-qiang, GUO Xiao-ping, TIAN Jiang-ping(隆武强, 郭晓平, 田江平). Combustion and Flame(燃烧学). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2015. 154.
- [5] Wu W, Fuh C A, Wang C. Combustion Science and Technology, 2015, 187(7): 999.

# Spectral Study on Combustion Supporting Effect of Plasma Jet for Methane Combustion in Air

ZHANG Xiao-lin<sup>1</sup>, LI Shou-zhe<sup>2\*</sup>, JI Chun-jun<sup>1\*</sup>, NIU Yu-long<sup>2</sup>, BAI Yang<sup>2</sup>, LIAO Hong-da<sup>2</sup>

1. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

2. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams Ministry of Education, School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

**Abstract** Atmospheric pressure argon plasma jet (APAPJ) is a non-equilibrium plasma producing a large number of electrons, positive ions, excited particles and active groups, which can significantly reduce the activation energy in reactions, and the dynamic effect caused by APAPJ also imposes influence on the transportation process, thereby they both play a very important role in the process of plasma-assisted combustion. In this experiment, By OES, the intermediate radicals (OH, CH and C<sub>2</sub>) generated in the non-premixed and premixed combustions are identified. The variation of emission intensity of those radicals is measured with respect to the fuel equivalent ratio and discharge voltage, respectively. It is found that the application of the APPJ causes the overall length of flame to become short and the flame surface appears wrinkled, with the blue area of the flame root continuously enlarged, which accounts for about 1/2 of the total flame area at discharge voltage of 22 kV, indicating that the combustion becomes complete and intense. When the voltage reaches 16 kV, the spectral intensity of the free radical OH(A-X), CH(A-X) and C<sub>2</sub>(d) becomes remarkable, but when the voltage is 22 kV, the spectral intensity decreases, which is because the plasma enhances the gas flow rate in the tube, causing the combustion region to move away from the nozzle so that the less intensity is collected by fiber during the spectrum acquisition process. In addition, the combustion process of premixed gas assisted by plasma jet under different fuel equivalence ratio is studied. In the case of  $\Phi=2$ , it is found that the spectral intensity of OH(A-X) increases with discharge voltage, while those of CH(A-X) and C<sub>2</sub>(d) decline when the discharge voltage is large enough that the APPJ is merged into flame near the nozzle. It is found that APAPJ plays an importance role in CH<sub>4</sub> combustion in open air due to the active radicals generated in APAPJ and the mixing effect caused by ion wind by APAPJ.

**Keywords** Atmospheric pressure; Plasma jet; Assisted combustion; Methane (CH<sub>4</sub>); Optical Emission spectroscopy (OES)

(Received Nov. 21, 2020; accepted Mar. 19, 2021)

\* Corresponding authors