

非均匀电场条件下 CO₂ 等离子体流注的模拟研究

李森^{1,2*} 廖晓旭¹ 赵悦彤¹ 程卫民¹ 马婷婷^{1,2} 戴健男³

(1. 常州大学石油与天然气工程学院 能源学院 常州 213164; 2. 东北石油大学石油工程学院 大庆 163000;
3. 江苏威诺检测技术有限公司 宿迁 223600)

Simulation of CO₂ Plasma Streamer in Non-Uniform Electric Field

LI Sen^{1,2*}, LIAO Xiaoxu¹, ZHAO Yuetong¹, CHENG Weimin¹, MA Tingting^{1,2}, DAI Jiannan³

(1. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, School of Energy, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163000, China;

3. Vnuo Certification & Testing Co., Ltd., Suqian 223600, China)

Abstract There are many electron collisions and chemical reactions in CO₂ plasma, making conducting in-depth simulations of CO₂ streamer discharge quite challenging. In this article, we establish a non-uniform electric field model for a needle-flat electrode and use a plasma fluid model and adaptive mesh refinement method to numerically simulate the CO₂ plasma streamer. We studied the effects of external voltage, discharge pressure, and other parameters on the spatial field strength variation, charged particle distribution, and flow velocity in the CO₂ streamer. This study contributes to a deeper understanding of the formation process of streamers in CO₂ plasma utilization technology.

Keywords CO₂, Plasma, Streamer discharge, Numerical simulation

摘要 CO₂ 等离子体中存在大量电子碰撞反应和化学反应,对 CO₂ 流注放电进行深入仿真相当困难。建立针-平板电极非均匀电场模型,采用等离子体流体模型和自适应网格细化方法,对 CO₂ 等离子体流注进行数值模拟研究。研究了外加电压、放电气压等参数对 CO₂ 流注中的空间场强变化、流注中荷电粒子分布、流注速度等参数的影响。文章有助于深入理解 CO₂ 等离子体利用技术中流注的形成过程。

关键词 CO₂ 等离子体 流注放电 数值模拟

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202403017

CO₂ 是主要的温室气体,大幅降低大气中的 CO₂ 成为当前亟待解决的问题,目前正在研发的技术主要包括碳捕获、利用与封存(CCUS)等。其中 CO₂ 利用技术期望将 CO₂ 转化为增值化学品,可用作化学工业的原料或可再生燃料。该技术能同时解决全球变暖和化石原料依赖问题^[1]。当前大量的 CO₂ 转化利用技术正在研发中,例如热催化、电催化、光催化、生物电催化等^[2-4]。由于 CO₂ 具有非常稳定的化学结构,解离能为 5.5 eV,热分解过程大约需要 2500~3000 K^[5]。以上方法中通常需要高温和催化剂,所以通常很难做到高效经济^[6]。

近年来,由于等离子体催化技术反应条件温和,

越来越多的研究者开始关注使用等离子体进行 CO₂ 转化技术^[6-9]。等离子体中具有大量带电粒子、激发态粒子和活性自由基等高反应活性物质。等离子体通常可以分为平衡态等离子体和非平衡态等离子体。在平衡态等离子体中,气体温度非常高,如果用平衡态等离子体处理 CO₂,大量的能量会用于合成不需要的产物,导致效率很低。非平衡态等离子体中,电子温度远高于重粒子的温度,气体宏观温度在室温范围,可以有效提高 CO₂ 转化过程中的能量利用效率。目前研究中常见的 CO₂ 等离子体反应器包括介质阻挡反应器(DBD),微波等离子体(MW),滑弧放电(GA),纳秒脉冲放电和火花放

电等^[10]。不同的等离子体反应器效率相差很大。其中微波等离子体可以有效利用 CO₂ 振动能级,可以实现较高的反应效率。在超音速气流和负压的极端条件下微波等离子体中 CO₂ 转化能效可以达到 90%^[11]。在大气压下,微波等离子体可以获得大约 50% 的能量效率^[12]。介质阻挡放电可以在大气压环境下工作,但是用于 CO₂ 转化时能效通常仅有 10%~30%^[5]。滑弧放电等技术的能效通常在以上两者之间。显然需要对这些等离子体反应器类型进行更详细的建模,以揭示其特征并更好地了解这些特征如何影响其能源效率^[1]。

CO₂ 等离子体中存在大量电子碰撞反应和化学反应,这使 CO₂ 等离子体放电过程的数值模拟非常复杂。对 CO₂ 等离子体数值仿真主要采用 0 维整体模型或一维模型,这两种方法通常可以考虑更复杂的反应机理。例如, Huang 等^[13] 采用了 46 个反应的体系对介质阻挡放电 CO₂ 等离子体进行一维数值模拟; Aerts 等^[14-15] 采用了 205 个反应的体系对 CO₂ 等离子体放电进行整体模型建模模拟。此外很多研究者也采用 0 维模型对复杂体系的 CO₂ 等离子体过程进行建模。例如, Lu 等^[9] 在对 CO₂-CH₄ 等离子体重整过程进行数值模拟时使用了 831 个基元反应; Mao 等^[16] 基于 HP-Mech 高压燃烧机理建立含有 H₂/O₂/He 等离子体的燃烧机理,并采用 ZDPlasKin 和 CHEMKIN 进行了 0 维模型的模拟。如果采用二维和三维建模,计算过程将变得过于复杂,能够考虑的反应体系将要减少很多。例如 Marskar^[17] 采用 Monte Carlo 放电模型对 CO₂ 流注进行数值仿真,其中仅考虑了三个反应,而且计算时间长达数天。

流注放电是气体放电的早期阶段,对流注放电过程进行深入模拟研究可以对等离子体形成过程有深入了解。在本文中,采用等离子体流体模型和自适应网格细化方法,对 CO₂ 等离子体流注进行数值模拟研究,研究了外加电压、放电气压等参数对 CO₂ 流注中的空间场强变化、流注中荷电粒子分布、流注速度等参数的影响。本研究有助于深入理解 CO₂ 等离子体利用技术中流注的形成过程。

1 理论模型

1.1 控制方程

本文的数学模型主要包括基于局部场近似的

电子和离子漂移扩散方程。在流注传播的极短时间尺度上复合反应可以忽略。则电子数密度 n_e 、正离子数密度 n_p 和负离子数密度 n_n 随时间变化可以表示为:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_e \nabla n_e - \mu_e n_e \mathbf{E}) = S_{ph} + (\alpha - \eta) \mu_e n_e \mathbf{E} \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} + \nabla \cdot (\mu_p n_p \mathbf{E}) = S_{ph} + \alpha \mu_e n_e \mathbf{E} \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} + \nabla \cdot (-\mu_n n_n \mathbf{E}) = \eta \mu_e n_e \mathbf{E} \quad (3)$$

其中, n 表示各种粒子的数密度,下标 e、p 和 n 分别表示电子、正离子和负离子, μ 表示带电物质的迁移率, D 是带电物质的扩散系数, E 表示电场强度, t 为时间, α 为汤生电离系数, η 为电子附着系数, S_{ph} 为光电离源项。电场强度 E 通过以下泊松方程求解。

$$\nabla E = -\nabla^2 V = \frac{e}{\epsilon_0} (n_p - n_n - n_e) \quad (4)$$

其中, V 为电势, ϵ_0 为真空介电常数, e 为元电荷。

在流注形成过程中光电离现象占有重要影响,但是目前 CO₂ 流注过程中光电离相关实验数据非常少^[17],在本文中参考 Zheleznyak 的空气光电离模型^[18] 对 CO₂ 流注放电光电离过程进行计算。假设电离光子不发生散射并且各向同性的分布,则光电离源项为:

$$S_{ph}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \frac{I(\mathbf{r}') f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \quad (5)$$

其中, $I(\mathbf{r}')$ 是电离光子源项, $f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ 是电离光子的吸收项, $4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2$ 是几何因子。电离光子源项正比与电离源项:

$$I(\mathbf{r}') = \frac{p_q}{p + p_q} \xi S_i \quad (6)$$

其中, $p_q/(p+p_q)$ 为考虑激发态碰撞淬灭的因数, p 为气体压力, p_q 为激发态气体压力,在这里取为 40 mbar。气体流注放电头部光电离比例因子 ξ 与场强有关^[18], 需要从实验中获得。但是 CO₂ 流注放电的光电离比例因子几乎没有实验结果可以参考^[17]。为简便起见,此处参考空气放电设为 0.05。电离源项 $S_i = \alpha \mu_e n_e \mathbf{E}$ 。电离光子的吸收项 $f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ 采用 Bourdon 三项拟合参数来计算^[19]。

1.2 反应机理

CO₂ 等离子体包含大量反应,主要可以分为电子碰撞反应和各种粒子之间的化学反应过程。其中化学反应通常反应特征时间较长。在等离子体流注产生过程中,仅关注电子碰撞相关的反应即可

以得到碰撞激发、离解、电离和电子吸附等重要反应的信息。在实际放电中, CO₂ 通过各种途径解离形成 CO、O、O₂ 等物质, 也会有相应的电子碰撞反应, 但是在流注放电的快速过程中, 这些生成物通常占比较小, 对整体的电离系数影响较小。本文在模拟 CO₂ 流注时, 考虑表 1 中的电子碰撞反应, 数据取自 IST-Lisbon 数据库^[20]。

表 1 CO₂ 等离子体中的电子碰撞反应

Tab. 1 Simplified electron collision reactions of CO₂ streamer

No.	反应	类型	$\Delta\varepsilon$ (eV)
1	$e+\text{CO}_2\Rightarrow\text{CO}+\text{O}^-$	吸附解离	
2	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2$	弹性碰撞	
3	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(v=010)$	振动激发	0.038
4	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(v=020)$	振动激发	0.167
6	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(v=100)$	振动激发	0.167
7	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(v=030+110)$	振动激发	0.252
8	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(v=001)$	振动激发	0.291
9	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(v=040+120+011)$	振动激发	0.339
10	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(X, v=200)$	振动激发	0.339
11	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(X, v=050+210+130+021+101)$	振动激发	0.422
12	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(X, v=300)$	振动激发	0.5
13	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(X, v=060+220+140)$	振动激发	0.505
14	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(X, v=0n0+n00)$	振动激发	2.5
15	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(e1)$	电子激发	7
16	$e+\text{CO}_2\Rightarrow e+\text{CO}_2(e2)$	电子激发	10.5

在局部场近似下, μ_e 、 D_e 、 α 和 η 都随着局部电场强度变化。使用 BOLSIG+^[21] 和 CO₂ 碰撞截面^[20] 进行计算电子的输运系数和反应速率, 如图 1 和图 2 中所示。离子迁移率设置为 $2\times 10^{-4} \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。所有速率均在 300 K 下基于非麦克斯韦分布计算得到。

1.3 计算模型

本文中模拟对象为一针-板式放电结构, 如图 3 所示, 放电区域为 16 mm \times 30 mm, 采用轴对称结构计算。其中针电极直径为 1 mm, 针电极到平板电极距离 25 mm。图 3 中标注了 r 轴和 z 轴方向, 其中 $r=0 \text{ mm}$ 的位置为对称轴, $z=0 \text{ mm}$ 的位置为平板电极的上表面。所有计算在室温 300 K 下进行计算。计算区域中, 电压边界条件设置如下: 针电极为外加电压 V_{app} ; 平板电极接地即电压为 0 V; 计算区域两侧边界处采用 0 电荷边界条件, 即 $\mathbf{n}\cdot\nabla V=0$, 这里 \mathbf{n} 为单位法向量。物质边界条件设置如下: 在各

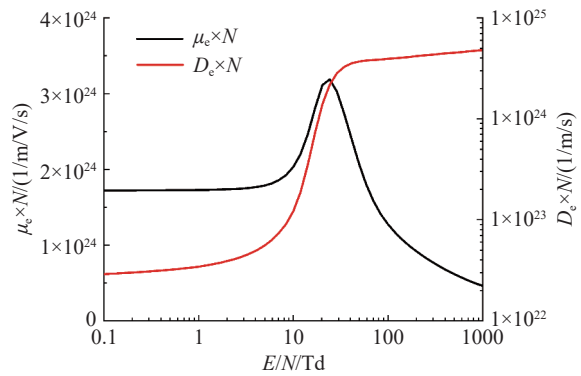


图1 约化电子迁移率和约化电子扩散系数

Fig. 1 Reduced electron mobility and reduced electron diffusivity

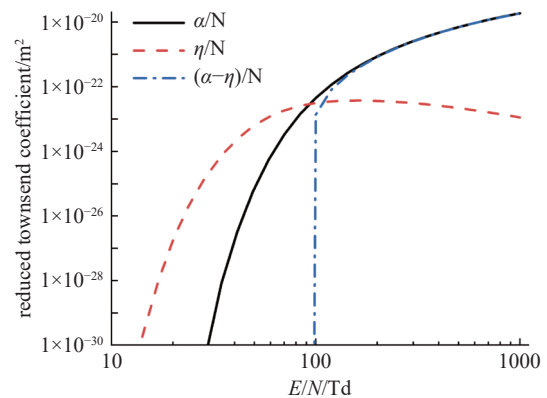


图2 约化汤森系数

Fig. 2 Reduced Townsend coefficients

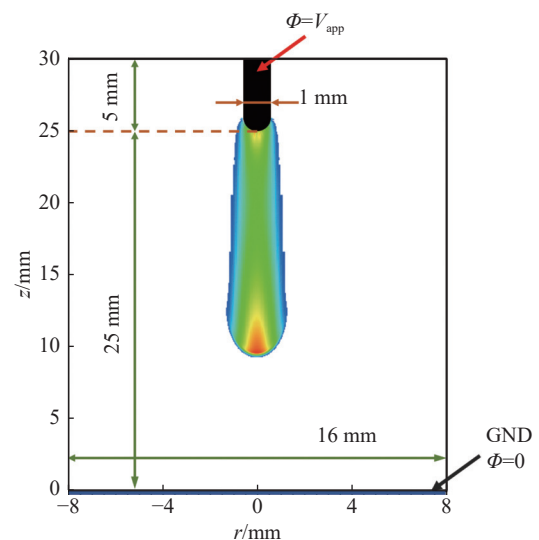


图3 计算区域

Fig. 3 The computational domain

边界上各物质密度梯度均为 0。本计算采用 Aflowstreamer 软件基于有限体积法进行求解计算。网格

采用基于 Afivo 框架自适应优化的四边形网格,在变量变化不大的位置网格较粗。随着计算的进行,当计算参量梯度较大时,网格自适应优化加密,如图 4 所示,其中最小网格的特征尺寸为 $3\ \mu\text{m}$ 。自适应时间步进允许求解器根据需要采取更大或更小的时间步长。本文中最大和最小时间步长分别为 $10^{-9}\sim 10^{-13}\ \text{s}$ 。计算结果每 $0.2\ \text{ns}$ 输出一次。

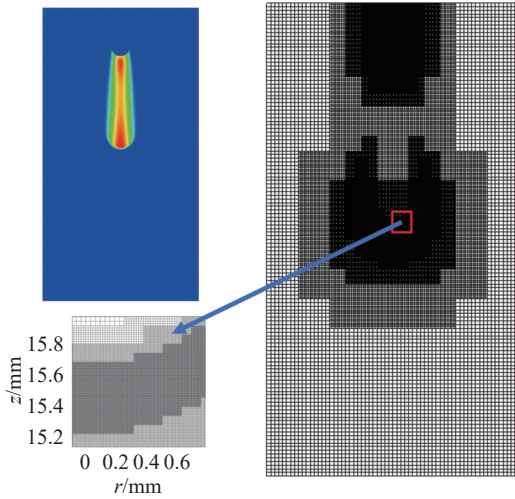


图4 网格尺寸与自适应优化

Fig. 4 Mesh sizes and refinement

2 结果和讨论

2.1 放电空间电场强度

对空气或 N_2 在大气压下的流注放电已经进行了广泛的研究,但是对于 CO_2 的流注发展计算研究较少。在本文的模型中,针电极与平板电极距离为 $25\ \text{mm}$ 。当 V_{app} 为 $-60\ \text{kV}$ 或 $60\ \text{kV}$ 时,计算针电极与平板之间的平均电场强度 $E_{\text{ave}}=2.4\times 10^6\ \text{V/m}$ 。当放电气压为 $1\ \text{atm}$ 时,平均约化场强为 E/N_{ave} 约为 $97\ \text{Td}$ 。对比图 2,当约化场强小于 $100\ \text{Td}$ 时, $\alpha<\eta$,即电子碰撞电离过程小于电子吸附过程,该场强难以维持流注放电。在本例中,针电极尖端曲率半径较小,使尖端场强很高,从而实现最初的尖端放电过程。如图 5 所示,在 $0\ \text{ns}$ 时针电极尖端附近电场强度可以达到 $1.38\times 10^7\ \text{V/m}$,约化场强达到 $560\ \text{Td}$,此时电离系数 α 远大于电子附着系数 η ,流注可以在尖端发生。

在流注内部,正负电荷的数密度几乎相当,因此流注内的电场强度非常小,此时电压主要加在流注外缘到平板电极之间。由于流注逐渐膨胀,使得

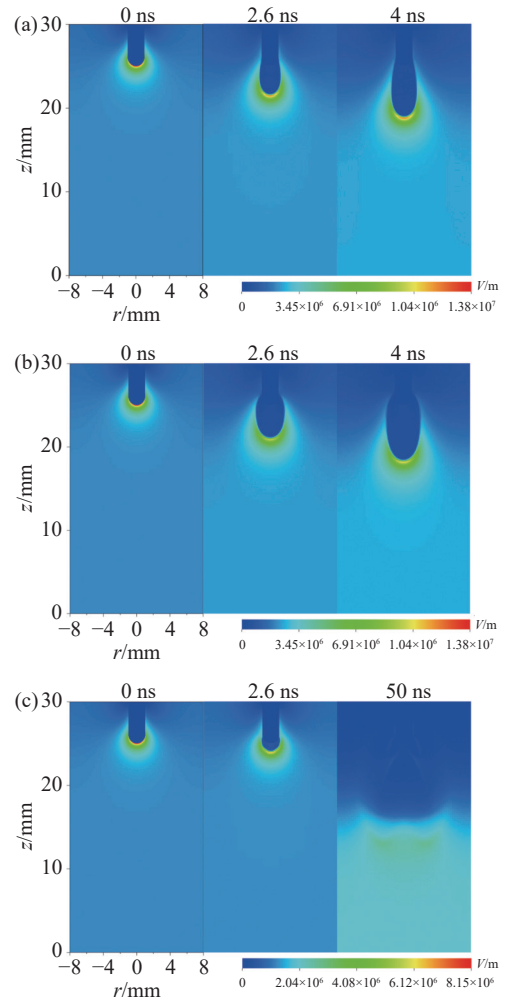


图5 不同外加电压时放电空间电场强度, (a) $V_{\text{app}}=60\ \text{kV}$, (b) $V_{\text{app}}=-60\ \text{kV}$, (c) $V_{\text{app}}=-30\ \text{kV}$

Fig. 5 The discharge space electric field strength with different applied voltages, (a) $V_{\text{app}}=60\ \text{kV}$, (b) $V_{\text{app}}=-60\ \text{kV}$, (c) $V_{\text{app}}=-30\ \text{kV}$

流注外缘曲率半径逐渐变小,在此过程中电场强度会出现下降趋势。如图 5(a) 和图 5(b) 中 $2.6\ \text{ns}$ 时刻所示,流注头部约化场强降到最小值为 $1.18\times 10^7\ \text{V/m}$ 和 $9.93\times 10^6\ \text{V/m}$,即 $478\ \text{Td}$ 和 $402\ \text{Td}$ 。随后随着流注进一步前进,逐渐压缩头部与平板电极的距离,头部的场强逐渐增大。如图 5(a) 和 (b) 所示到 $4\ \text{ns}$ 时, V_{app} 为 $-60\ \text{kV}$ 或 $60\ \text{kV}$ 情况下流注头部场强又开始增大达到 $1.19\times 10^7\ \text{V/m}$ 和 $1.04\times 10^7\ \text{V/m}$,即 $482\ \text{Td}$ 和 $433\ \text{Td}$ 。此后随着时间推移,流注头部场强会继续增大。从图中可见,相同时间负流注扩展空间略大于正流注空间。这是由于等离子体中电子扩散率远高于离子,负流注前进时边缘处电子受电场影响可以以更快的速度向前移动,促进了

流注的扩展。

图 5(c) 中 V_{app} 为 -30 kV, 在 0 ns 时电极尖端附近电场强度可以达到 8.15×10^6 V/m, 约化场强达到 330 Td, 此时放电过程也可以在尖端发生。随着等离子体区域扩展, 边界处曲率半径下降, 导致流注头部的场强也开始快速下降。在 2.6 ns 时流注头部场强降至 6.72×10^6 V/m, 即 272 Td, 随后该场强持续下降。至 50 ns 时, 整个放电区域中最大场强仅为 2.65×10^6 V/m, 即 107 Td。此时的约化场强无法维持流注头部进一步形成电离并前进, 等离子体只会保持在尖端附近。

图 6 为 4 ns 时不同外加电压轴线上电场强度。从图中可见, 在等离子体内部电场强度很小, 在靠近平板电极的区域电场强度也几乎是均匀的, 仅在流注的头部电场强度有极大值。只有当头部电场强度足够大时, 流注前端气体才会不断发生电离。整体而言, 不管是正流注还是负流注, 其场强的最大值都随着外加电压的增大而增大。相同时间, 负流注的扩散空间要领先于正流注, 同时负流注场强的最大值要略小于正流注。

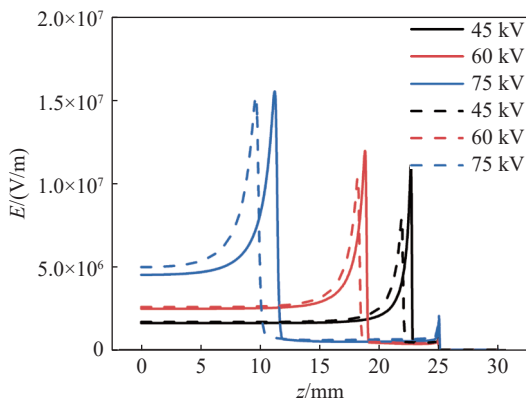


图6 4 ns 时流注轴线上电场强度

Fig. 6 Electric field intensity with different applied voltages along the axis at 4 ns

图 7 为不同放电气压放电空间轴线上电场强度。从图中可见, 对于正流注, 放电气压增大会显著减小场强的最大值。但是对于负流注而言, 由于其扩散速度较快, 在本例中气压增加的范围, 气压对于流注的扩散影响并不大。

2.2 流注中荷电粒子分布

通过对比电子的时空分布可以清楚看到 CO₂ 流注放电的发展过程。图 8 中画出了 V_{app} 分别为

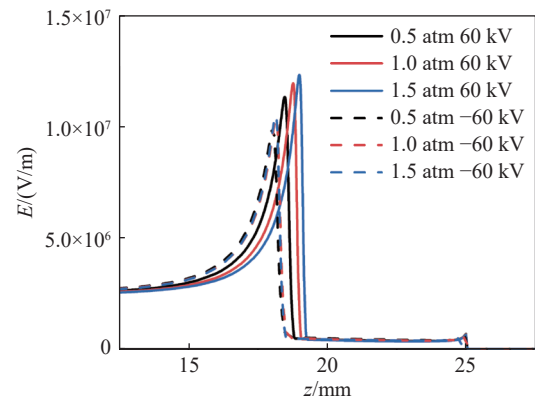


图7 4 ns 时不同放电气压下流注轴线上电场强度

Fig. 7 Electric field intensity with different gas pressures along the axis at 4 ns

60 kV 和 -60 kV 时流注中电子的时空分布。如图 8 所示, 流注在发展过程中, 电子数密度最大值总是集中在流注的头部, 并且随着时间发展电子数密度逐渐增加。如图 5 中所示, 流注放电前进时仅有头部能形成较大场强, 因此整个流注中头部电子会由于电离过程逐渐累积。图 8(a) 中, 当达到 8 ns 时流注头部电子数密度达到 $2.02 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, 相同时间负流注中的电子密度总是略小于正流注。

图 9 中给出了不同电压下流注轴线上正离子空间分布。本文采用的算法将 CO₂ 等离子体过程用电离系数和附着系数来描述, 所以这里算出的正离子在实际过程中 CO₂⁺。总体上正离子轴线上的分布可分为三个部分, 即在流注以外的区域, 正离子数密度非常低; 在流注内部区域正离子数密度非常高, 也比较稳定几乎不发生变化; 在流注锋面上, 正离子浓度发生快速变化。如图 9 所示, 在流注锋面大约 1~2 mm 范围内, 正离子数密度在锋面上可以快速上升, 从 10^{15} m^{-3} 增加到 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 。图 9(b) 中, V_{app} 为 -60 kV 时流注前进速度较快, 在 8 ns 时流注已经撞击平板电极表面, 形成电极之间的直流放电, 此时正离子数密度在平板电极表面达到最大值 $2.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 。

在流注前端锋面上, 电子、正离子和负离子会发生电荷分离, 这个位置正对应电场强度最大的位置。图 10(a) 中, 正流注锋面上净电荷密度在放电之初可以达到 1.2 C/m^3 , 随后随着时间推移下降约降到 $0.5 \sim 0.6 \text{ C/m}^3$ 。图 10(b) 中负流注锋面上净电荷密度在放电之初可以达到 -0.8 C/m^3 , 2 ns 后该值降为约 $-0.5 \sim -0.6 \text{ C/m}^3$, 在随后的时间中几乎不再发

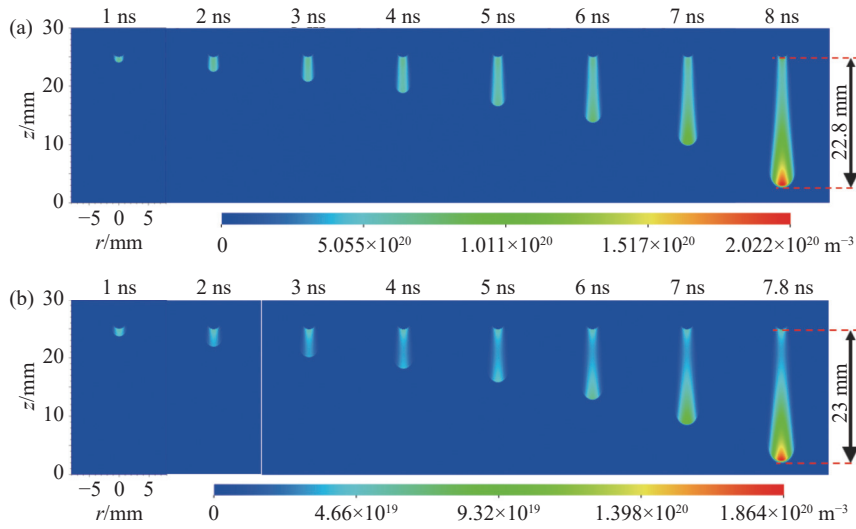


图8 不同外加电压下流注中电子时空分布, (a) $V_{app}=60\text{ kV}$, (b) $V_{app}=-60\text{ kV}$

Fig. 8 Spatiotemporal distribution of electrons in the streamer with different applied voltages, (a) $V_{app}=60\text{ kV}$, (b) $V_{app}=-60\text{ kV}$

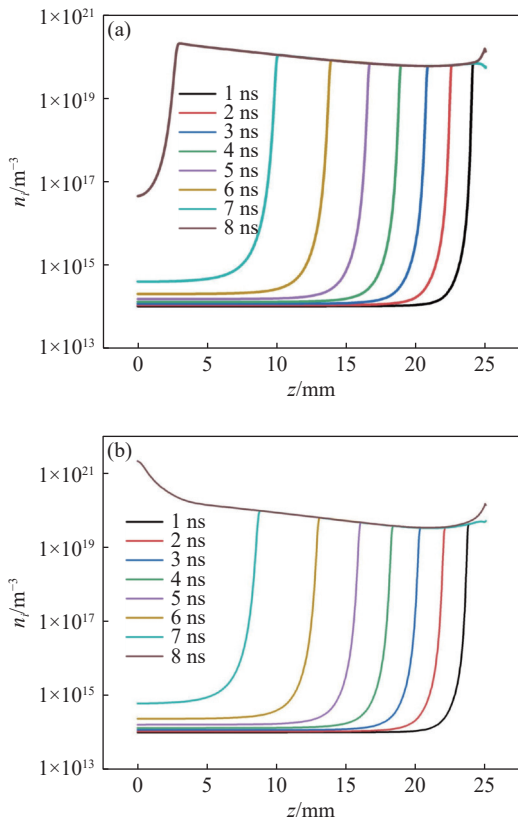


图9 不同电压下流注轴线上正离子空间分布, (a) $V_{app}=60\text{ kV}$, (b) $V_{app}=-60\text{ kV}$

Fig. 9 Spatial distribution of positive ions along the axis with different applied voltages, (a) $V_{app}=60\text{ kV}$, (b) $V_{app}=-60\text{ kV}$

生变化。在流注锋面上电子总是被拉向高电位。在正流注中电子从锋面上产生然后拉入流注内部,

锋面上产生电离的初始电子总是来自空间中的背景电子。负流注锋面上电子会被拉向流注边缘, 产生电离的初始电子总是来自流注头部电子。由于离子的迁移率远低于电子, 所以电子扩散主导的负流注前进速度更快, 空间净电荷密度也更快达到稳定值。图 10(b) 中, 8 ns 时流注已经撞击平板电极, 整个空间中充满了直流感电等离子体, 电场强度在任何位置都不会很高, 因此空间净电荷密度都较小, 仅在等离子体鞘层中存在小范围的电荷分离区域。

在图 10 的两张图中, 在右侧靠近针电极附近还有一个电荷分离区。产生这个区域是因为在最初的放电时间内, 电子被拉向高电位, 负流注中原地留下了产生的离子, 而在正流注中原地留下产生的负离子。离子的迁移率远低于电子, 在这么短时间内没有时间漂移, 于是在电极附近形成该电荷分离区域。

图 11 对比了 4 ns 时不同放电电压下流注轴线上电子空间分布。正负流注中的电子密度总是随着外加电压 V_{app} 的绝对值增加而增加。对于正流注, 外加电压 V_{app} 从 45 kV 增加到 75 kV, 4 ns 时流注中电子数密度最大值从 $4.85 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$ 增加到 $1.33 \times 10^{20}\text{ m}^{-3}$ 。在负流注中电子数密度增加幅度更大, 当外加电压 V_{app} 从 -45 kV 增加到 -75 kV, 4 ns 时流注中电子数密度最大值从 $1.49 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$ 增加到 $1.28 \times 10^{20}\text{ m}^{-3}$ 。流注的扩散范围会随着外加电压 V_{app} 增加而显著增加。作者将在下一节中讨论流注的前进速度。

在本文 CO_2 流注放电中, 气压从 0.5 atm 增加

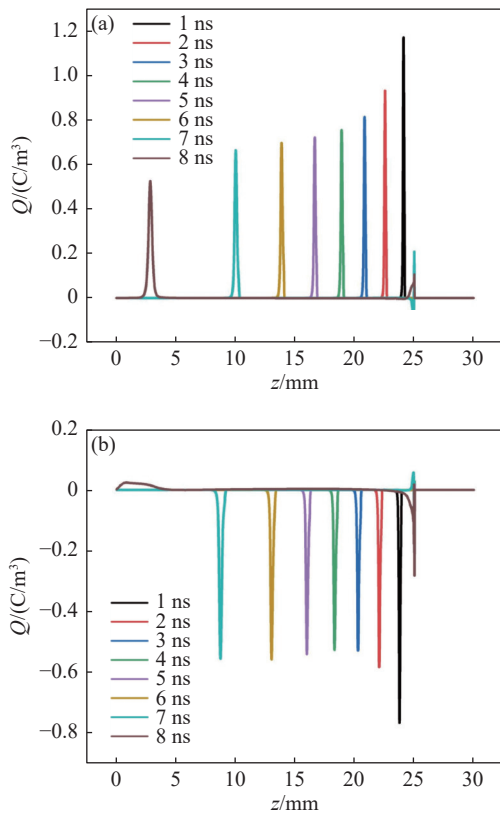


图10 不同电压下流注轴线上净电荷空间分布, (a) $V_{app} = 60 \text{ kV}$, (b) $V_{app} = -60 \text{ kV}$

Fig. 10 Spatial distribution of net charge along the axis with different applied voltages, (a) $V_{app} = 60 \text{ kV}$, (b) $V_{app} = -60 \text{ kV}$

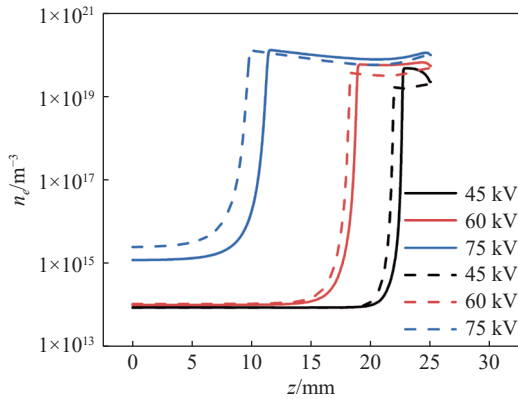


图11 4 ns 时不同电压下流注轴线上电子空间分布

Fig. 11 Spatial distribution of electrons with different applied voltages along the axis at 4 ns

到 1.5 atm 时对流注的影响并不大。图 12 截取了放电空间 15 ~ 25 mm 空间, 对比了 4 ns 时放电气压对流注轴线上电子空间分布的影响。总体而言, 当放电气压较低时, 流注扩散范围略宽。同时电子数密度会随着放电气压的降低而增加。气压对正流注

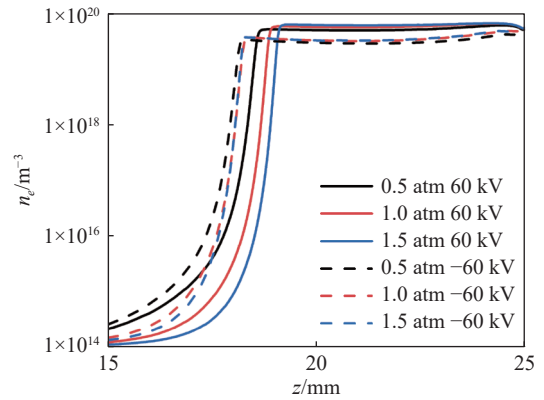


图12 4 ns 时不同气压下流注轴线上电子空间分布

Fig. 12 Spatial distribution of electrons with different gas pressures along the axis at 4 ns

的影响更为显著。

2.3 流注速度

根据流注头部锋面位置可以计算轴线上流注速度。取计算区域轴线上不同时间流注头部锋面位置 $z_{streamer}$, 计算流注速度 $v_{streamer} = -dz/dt$ 。图 13 显示流注速度随着外加电压的增大而快速增大。

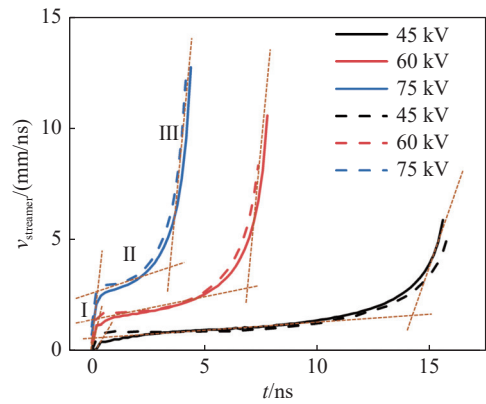


图13 不同外加电压下轴线上流注速度

Fig. 13 Streamer velocity along the axis with different applied voltages

流注在前进过程中, 其锋面前进的速度大致可以分为三个阶段, 在放电之初(如图 13 中所示 I)流注速度快速增加, 随后在一段较长时间内(如图 13 中所示 II)流注速度保持较慢提高, 最后流注靠近平板电极时(如图 13 中所示 III)其速度会快速增大。以 $\pm 75 \text{ kV}$ 外加电压流注为例, 在 0.2 ns 流注速度从 0 mm/ns 增加到 2.7 mm/ns, 在随后的 2.3 ns 内速度缓慢增加到 3.9 mm/ns, 在靠近平板电极时仅用 1.6 ns 流注速度就增加到 12.7 mm/ns。在放电初始

阶段 I, 负流注总是明显快于正流注。在随后速度缓慢增加的第 II 阶段中, 当外加电压为 ± 75 kV 时, 负流注速度比正流注速度快。当外加电压为 ± 60 kV 时, 负流注速度与正流注速度接近。当外加电压为 ± 45 kV 时, 负流注速度最终小于了正流注速度。在速度快速增加的第 III 阶段中, 除了 -45 kV 的负流注速度较慢, 其他情况下负流注速度均高于正流注速度。

图 14 对比不同放电气压下, 轴线上流注的前进速度。气压升高时, 电子的平均自由程缩短, 从电场中获得的能量下降, 从而降低了电离效率, 进而流注前端前进速度也会下降。如图 14 所示, 正负流注中流注速度会随着气压上升而下降。其中 0.5 atm 和 1 atm 工况流注速度下降幅度较小。当放电气压达到 1.5 atm 时正负流注的速度都有明显下降。

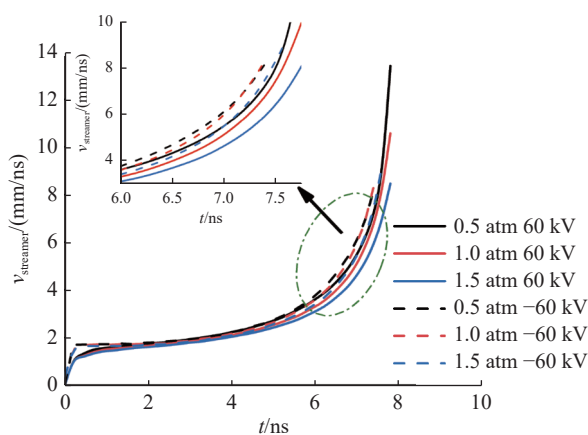


图14 不同气压下轴线上流注速度

Fig. 14 Streamer velocity along the axis with different gas pressures

3 总结

对 CO_2 放电过程进行建模研究可以有助于理解 CO_2 等离子体反应, 并有助于进行反应器的相关设计。 CO_2 等离子体中存在大量电子碰撞反应和化学反应, 尤其是对放电早期阶段的流注放电过程, 对其进行深入仿真相当困难。在本文中建立了针-平板电极非均匀电场模型, 研究了外加电压、放电气压等参数对 CO_2 流注中的空间场强变化、流注中荷电粒子分布、流注速度等参数的影响。本研究有助于深入理解 CO_2 等离子体利用技术中流注的形成过程。通过数值计算得到 CO_2 流注形成过程中的以下特征。

(1) 针电极结构形成非均匀电场, 在尖端形成较大约化场强从而促进 CO_2 流注在尖端产生。当流注形成后, 随着时间推移, 流注头部场强会继续增大。相同时间负流注扩展空间略大于正流注空间。放电气压增大会显著减小正流注场强的最大值。但是对于负流注气压对于流注的扩散影响并不大。

(2) 电子数密度最大值总是集中在流注的头部, 并且随着时间发展电子数密度逐渐增加。相同时间负流注中的电子密度总是略小于正流注, 总是随着外加电压 V_{app} 的绝对值增加而增加, 并随着放电气压的降低而增加。 CO_2^+ 浓度发生快速变化。在大约 1~2 mm 范围内, CO_2^+ 数密度在锋面上可以快速上升, 从 10^{15} m^{-3} 增加到 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 。在流注前端锋面上, 电子、正离子和负离子会发生电荷分离。

(3) 流注速度随着外加电压的增大而快速增大。流注在前进过程中, 其锋面前进的速度大致可以分为三个阶段, 在放电之流注速度快速增加, 随后在一段较长时间内流注速度保持较慢提高, 最后流注靠近平板电极时其速度会快速增大。放电气压增加会使流注速度下降, 这一点对正流注的影响更为显著。

参 考 文 献

- [1] Bogaerts A, Berthelot A, Heijkens S, et al. CO_2 conversion by plasma technology: insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2017, 26(6): 063001
- [2] Zhang Y. Carbon dioxide utilization: A carbon-neutral energy cycle[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, 1(7): 1-1
- [3] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO_2 to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO_2 [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1709-1742
- [4] Centi G, Quadrelli E A, Perathoner S. Catalysis for CO_2 conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6): 1711-1731
- [5] Kozák T, Bogaerts A. Splitting of CO_2 by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2014, 23(4): 045004
- [6] Qin Y, Niu G, Wang X, et al. Status of CO_2 conversion

- using microwave plasma[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 283–291
- [7] Wang X C, Bai J X, Zhang T H, et al. Comprehensive study on plasma chemistry and products in CO₂ pulsed discharges under Martian pressure[J]. *Vacuum*, 2022, 203: 111200
- [8] Wanten B, Vertongen R, De Meyer R, et al. Plasma-based CO₂ conversion: How to correctly analyze the performance?[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 86: 180–196
- [9] Lu Q, Lei W, Yue W, et al. Reaction mechanism explorations on non-thermal plasma reforming of CO₂-CH₄ by combining kinetics modeling and emission spectroscopy measurements[J]. *Fuel*, 2023, 344: 128041
- [10] Longo V, Centi G, Perathoner S, et al. CO₂ utilisation with plasma technologies[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, 46: 100893
- [11] Rusanov V D, Fridman A A, Sholin G V. The physics of a chemically active plasma with nonequilibrium vibrational excitation of molecules[J]. *Soviet Physics Uspekhi*, 1981, 24(6): 447
- [12] Bongers W, Bouwmeester H, Wolf B, et al. Plasma-driven dissociation of CO₂ for fuel synthesis[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2017, 14(6): 1600126
- [13] Huang W, Yue W, Dong Y, et al. Field parameters investigation of CO₂ splitting in atmospheric DBD plasma by multi-physics coupling simulation and emission spectroscopy measurements[J]. *Fuel*, 2023, 353: 129236
- [14] Aerts R, Martens T, Bogaerts A. Influence of vibrational states on CO₂ splitting by dielectric barrier discharges[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(44): 23257–23273
- [15] Aerts R, Somers W, Bogaerts A. Carbon dioxide splitting in a dielectric barrier discharge plasma: a combined experimental and computational study[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(4): 702–716
- [16] Mao X, Chen Q, Rousso A C, et al. Effects of controlled non-equilibrium excitation on H₂/O₂/He ignition using a hybrid repetitive nanosecond and DC discharge[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 206: 522–535
- [17] Marskar R. A 3D kinetic Monte Carlo study of streamer discharges in CO₂[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2024, 33(2): 025023
- [18] Zhelezniak M B, Mnatsakanian A, Sizykh S. Photoionization of nitrogen and oxygen mixtures by radiation from a gas discharge[J]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 1982, 20(3): 423–428
- [19] Bagheri B, Teunissen J, Ebert U, et al. Comparison of six simulation codes for positive streamers in air[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2018, 27(9): 095002
- [20] Alves L L. The IST-LISBON database on LXCat[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 565(1): 012007
- [21] Hagelaar G J M, Pitchford L C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2005, 14(4): 722