

在低稀释度条件下的乙烯点火特性

胡弘浩, 范秉诚, 王苏, 梁金虎, 崔季平

中国科学院力学研究所, 高温气体动力学国家重点实验室(筹), 北京海淀区 100190

摘要 采用激波管实验设备, 利用点火过程中 OH 自由基的特征发射光谱强度的急剧变化作为点火发生的标志, 实验研究了 C₂H₄/O₂/Ar 混合气在 O₂ 为空气含量 20% 时的低稀释度条件下的点火特性, 压力为 2、7 和 12 atm, 化学当量比 Φ 为 1, 温度范围为 800–1530 K。对乙烯点火转爆轰现象进行了初步观察, 考察了其初始温度的关系。

关键词 点火延时, 乙烯, 爆轰, 激波管

引言

碳氢燃料的点火延时特性一直是高超声速燃烧研究中关注的问题。乙烯是内燃机、燃气涡轮发动机等推进设备的烯烃类碳氢燃料, 也是其他碳氢燃料(例如航空煤油)热裂解过程中的重要小分子产物, 因此一直是碳氢燃料点火延时及燃烧动力学研究中的模型燃料^[1,2]。

已有的对乙烯点火特性的研究主要集中在高稀释度条件(惰性气体含量 > 90%), 针对工程低稀释度条件(氧化剂与惰性气体比例接近空气)的研究相对较少。Brown 和 Thomas^[3]在 1999 年进行了 Ar 和 N₂ 两种稀释环境中乙烯的点火延时研究, 稀释气比例为接近空气的 75%。实验条件为 $\Phi=1.0$, 压力 1–4 atm、温度范围 1200–2200 K, 比较了不同稀释度的影响。Suzuki^[4]等在 70 年代测定了不同当量比条件下、低稀释度(Ar 含量为 70%)环境中乙烯的点火延时, 温度范围 900–1250 K, 压力范围在 1–3.2 atm 之间。他们发现乙烯点火时间随温度的变化趋势在 1070 K 附近出现了弯折, 其点火延时数据在低温区的趋势与高温区不一致, 显示在高温区和低温区有不同的点火活化能。Cadman^[5]在研究乙烯在 N₂ 热浴环境点火时发现了与 Suzuki 相同的现象, 在温度倒数图上点火延时时间呈现 S 型非线性变化。Cadman 研究的温度范围 800–1620 K、压力范围 2–6 atm, 稀释度推低至 75% 和 50%。他着重关注了微弱点火与爆轰的关系等细节问题, 认为乙烯可能会经过一个不均匀点火过程并经过一段发展过程最

终才发生主点火或强点火。在 2009 年, Tereza 和 Slutskii^[6]测定了 C₂H₄/O₂/Ar 混合体系在 1090–1520 K 温度范围、6.5 atm 压力下、不同当量比的乙烯点火延时时间, 实验中稀释气体 Ar 的浓度降到 77% 及 65%。碳氢燃料点火特性研究通常是在常压下进行的, 对低稀释度条件下碳氢燃料的高压点火特性研究就更少。上述研究稀释度为 70% 左右, 接近空气中氧化剂浓度, 但其研究都是在不太高的压力下进行, 温度范围也多在 1000 K 以上。2010 年, Saxena 等人^[7]研究了压力较高(2–18 atm)条件下乙烯点火延时特性, 但是其实验稀释度仍然在 90% 以上。已经发现碳氢燃料高压下点火延时实验与常压下所建模型模拟结果存在较大差异, 因此需要对高压下碳氢燃料点火特性进行研究。目前, 关于碳氢燃料在较低温度(<1000 K)和较高压力条件下点火特性是国际学术研究的热点, 也是超燃发动机工程研究中的基础问题。

污染组分对碳氢燃料点火特性的影响对评价推进风洞实验中来流污染效应具有重要意义。为了研究污染效应, 需要选择有代表性的碳氢燃料。乙烯是碳氢燃料热裂解过程中的重要小分子产物, 对乙烯点火特性的研究是丰富碳氢燃料燃烧机理的重要基础, 也为进一步研究污染效应奠定了基础。

对较高压力、较低温度及低稀释度条件下的乙烯点火延时特性仍需深入研究。本文选取与发动机实际条件相同的空气氧气含量(摩尔比 20%)的低稀释度条件(惰性热浴气体 Ar 摩尔比 75%)进行激波管点火实验, 测定乙烯的

点火延时时间, 实验温度范围 800–1530K, 压力 2、7、12atm, 当量比 $\Phi=1$ 。一方面针对工程条件进行乙烯点火延时特性的研究为发动机地面实验提供参考, 为进一步考察污染组分对碳氢燃料点火特性的影响奠定基础。另一方面为高压条件下碳氢燃料燃烧反应简化机理的建立和验证提供实验基础, 使其具有更广压力和温度范围的适用性。

1 实验

实验在中科院力学所高温气体动力学实验室高温高密度激波管上进行, 激波管全长 10.2m, 其中高压段长 6m, 低压段长为 4m, 中间段 0.2m, 全管内径均为 100mm, 采用双膜结构, 实验装置示意图如图 1 所示。

激波管的外壁用加热带和保温材料包覆, 以使得管壁的温度维持在 120–150℃。低压室的气密性由实测的漏气速率计算, 最大漏率维持在 1Pa/min 以下。低压室压力测量装置是由北京真空仪表厂生产的 ZDM-1 薄膜真空计, 量程 100kPa, 最小分辨率为 0.1Pa。激波速度和反射激波后压力由低压段侧壁上和端壁处的压电传感器测量, 四个压电传感器间的距离分别为 50cm。低压室靠近端壁开有内径为 8mm 的石英窗口, 实验时单色仪通过此石英窗口测定 OH 自由基在波长 306.5nm 处的发射信号, 作为点火延时实验时判定点火发生的判据, 压力传感器和单色仪通过 A/D 转换连接电脑。

因为本研究着眼于工程环境的点火延时研究, 因此需要对稀释气体的选择做一些讨论。稀释气体是配置含特定浓度的某种物质的气体时, 用作充稀作用的惰性气体。稀释气体不参与点火过程中的化学反应, 其在点火实验中的作用是为反应物提供一个稳定的热浴环境, 保证点火发生前的化学反应过程中具有恒定的温度和压力环境, 目前在激波管实验中常用的稀释气体主要是 Ar 和 N₂。Hanson^[8]和 Würmel^[9]等人对激波管中稀释气体对点火延时测量的影响做了较为详细的讨论。他们通过计算模拟发现, 在相同的稀释度以及反应物浓度条件下, 相同初始点火温度与压力下测得点火延时时间, Ar 稀释反应体系要比 N₂ 稀释体系稍短。原因是 N₂ 为双原子气体, 其热容比单原子 Ar 气要大。实际工程中超燃发动机来流中气体为空气, 似乎 N₂ 更适合作为稀释气体。但是, 在实际点火延时测量中, 大部分实验都使用 Ar 作为稀释气体, 主要有 2 个原因:

(1) 使用单原子 Ar 作为稀释气体, 可以消除或者减弱反射激波在激波管低压段端盖处的激波分叉现象。

(2) N₂ 为双原子分子, 在反射激波后双原子气体的振动弛豫等非平衡过程将引起 5 区温度和压力的变化, 会给测量带来误差。实验也观察到 N₂ 为稀释气体时反射激波后 5 区的压力曲线出现较大波动。

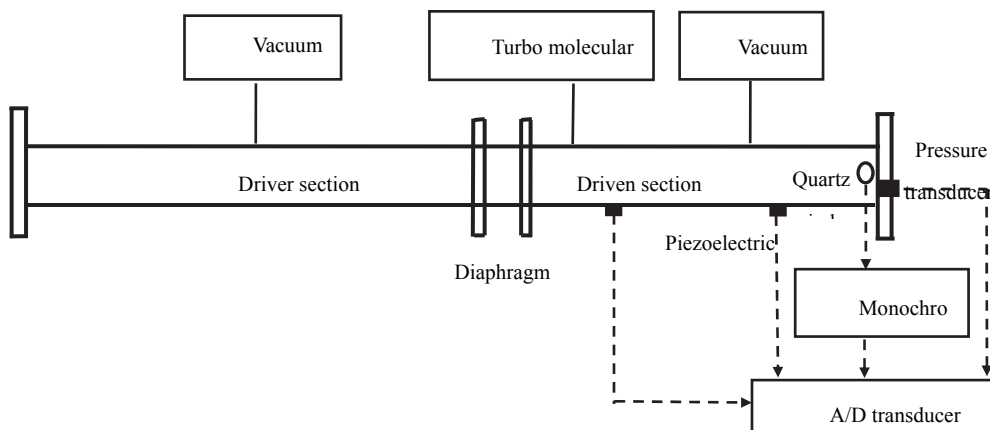


图 1 激波管示意图

Würmel^[9]通过异辛烷的点火实验发现, 当稀释气体的比例为 74% 以下时, 由于实验混合气体

中氧化剂和燃料比例的增加, 不同稀释气体的热容效应对点火延时的影响减弱, 点火延时时间

间几乎相同。所以本实验选取 Ar 作为稀释气体，稀释气体的比例为 75%。

实验中选取 OH 自由基在 306.5nm 处的特征发射光谱突越的起始点作为发生点火的时间。5 区平台开始形成，表示实验气体已处于一定的温度压力环境中，从平台开始形成到点火发生，这段时间就被称为点火延时。

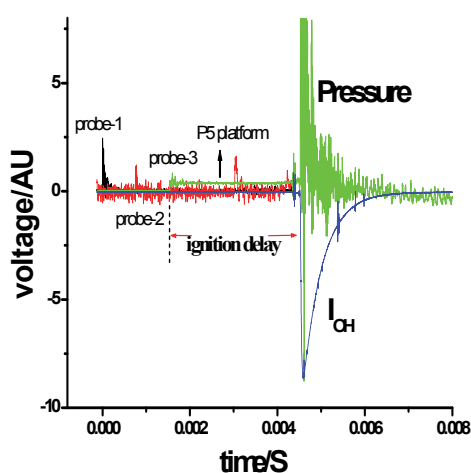


图 2 典型实验信号记录图

在激波管低压段达到极限真空状态后，按计算好的参数向低压段充入实验混合气体，按照先进乙烯，再进 O₂/Ar 混合气的顺序进气。充好实验气体后，混合 10 分钟后破膜进行实验。高压段使用的驱动气体为 He, N₂, Ar 以及它们之间按照一定比例混合的气体，以形成不同的激波强度，从而形成需要的 5 区状态。在破膜激波形成后，信号采集系统由入射激波触发开始进行记录。通过记录的激波经过三个压力传感器的时间计算激波速度，再由激波速度计算出 5 区的温度和压力条件。

图 2 是典型的激波管点火实验记录图，图中显示了 5 区压力 P₅ 和 OH 自由基发射强度 I_{OH} 的时间历史，可以清楚地看到点火发生后，P₅ 和 I_{OH} 的急剧变化。

2 结果与讨论

2.1 压力对乙烯点火延时时间的影响

实验测量了 $\Phi=1$ ，压力 2atm、7atm、12atm 时乙烯点火延时数据。将 $\log \tau$ 与温度倒数 $1/T$ 作图，结果如图 3 所示。

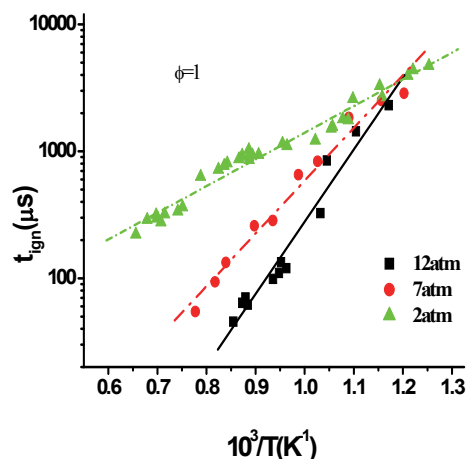
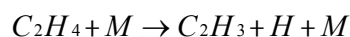


图 3 $\Phi=1$ 乙烯点火实验结果

实验结果显示，点火延时时间随着温度升高，压力升高而减小。从图中可以看出从左边高温区至右边低温区， $\log \tau$ 随着温度降低呈线性增长。在相同 Φ 条件下，不同压力之间的点火数据则呈现出相交现象，这在大多数碳氢燃料的研究中未被观察到，但在 Horning^[10]和 Saxena^[7]对乙烯的点火延时研究中也发现了这一现象。这说明乙烯点火反应的活化能随压力改变，而且这一现象的发生是与燃料的前期氧化裂解机制有关的。Horning 认为乙烯的点火延时与其在激波管中的裂解主要是如下反应控制：



即一个由乙烯与第三体反应脱氢的过程，这个反应是乙烯氧化前的准备过程，其反应的速率常数是与压力有密切关系的，正是这一性质使得乙烯的点火燃烧性质也随着压力有明显的改变。

本文结果与实验条件相类似的 Suzuki^[4]及 Brown^[3]的数据进行对比如图 4 所示，Suzuki 和 Brown 这两项研究都是考察较低 Ar 稀释度环境中乙烯点火延时特性。从图 4 可以看出，本文结果与 Suzuki 数据对应较好，但在 1100K 附近 Suzuki 的数据出现了转折。Brown 实验气体组成与本实验完全一样，在实验的压力、温度范围内，Brown 实验的点火延时比本文实验的数据要短，可能与 Brown 实验都在爆轰临界状态下进行有关。

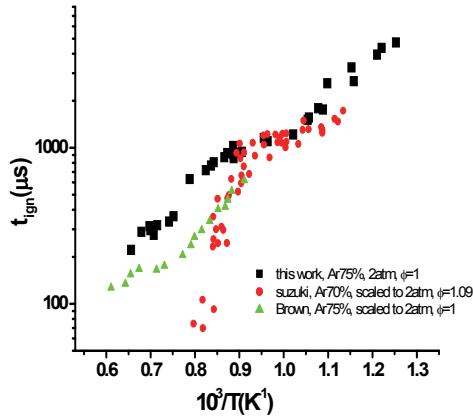


图4 本文实验与 Suzuki 及 Brown 对比

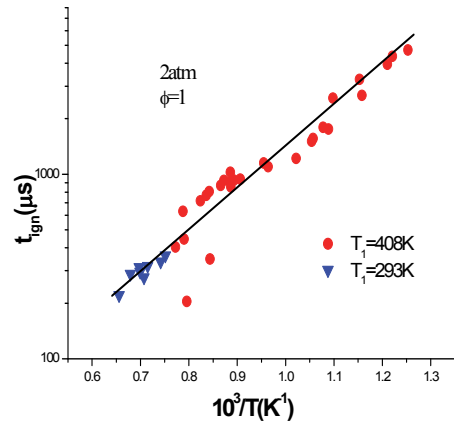


图5 初始温度对点火转爆轰过程的影响

(2atm, $\Phi=1$)

2.2 初始温度对乙烯点火转爆轰的影响

在本文进行的乙烯激波管点火实验中，采用了接近工程的低惰性气体稀释度条件。由于燃料和氧化剂浓度较高，激波管点火实验中某些情况下会观察到激波诱导的乙烯自点火转爆轰现象。

实验随着点火温度的升高点火延时时间缩短，但是当温度升高到一临界温度后，在 $\log \tau$ 对 $1/T$ 的阿伦尼乌斯图上点火线出现转折，点火活化能急剧增加。实验中具体表现是当点火温度提高到某一点时，会发生点火延时大幅缩短。

本文实验条件为激波管 1 区初始温度为 135°C (408K)， $\Phi=1$ 时，在 2 区温度 830K ，5 区温度 1310K 以上，乙烯点火就转爆轰。为了考察与初始温度对点火转爆轰过程的影响，进行了初始温度 $T_1=293\text{K}$ (20°C) 条件下的乙烯点火实验，并与 $T_1=408\text{K}$ (135°C) 的数据进行对比，结果如图 5 所示。

当 $T_1=293\text{K}$ ，5 区温度升高至 1540K 以上，乙烯点火在 2 区才转为爆轰，此时 2 区温度约为 950K 。提高初始温度将使爆轰产生的临界温度向低温移动。由图 5 看出，在点火温度低于进入点火转爆轰过渡区的临界温度以前，初始温度 $T_1=293\text{K}$ 和 $T_1=408\text{K}$ 所获得的乙烯点火延时时间数据的变化趋势完全对应，表明初始 1 区温度对点火延时特性是没有影响的。

参考文献

- 1 Wang.H, Frenklach.M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combustion and Flame*, 1997, 110(1-2): 173-221
- 2 刘伟雄,杨阳,邵菊香,宋文艳,李象远,乐嘉陵. 空气污染组分 H_2O 和 CO_2 对乙烯燃烧性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(08): 1618-1622
- 3 Brown C.J., Thomas G.O. Experimental studies of shock-induced ignition and transition to detonation in ethylene and propane mixtures. *Combustion and Flame*, 1999, 117:861-870
- 4 Suzuki M, Moriwaki T, Okuda T, Tanzawa T. Oxidation of ethylene in shock-tube. *Astronaut. Acta*, 1973, 18(5):359-365
- 5 Cadman P, Bambrey R.J. Ethylene combustion studied over a wide temperature range in high-temperature shock waves, *Combustion Science and Technology*, 2002, 174(11-12): 111-127
- 6 Tereza A M, Slutskii and Severin E S. Autoignition of Ethylene in Shock Waves, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2010, 4(3):475-485
- 7 Saxena S, Kahandawala MSP, Sidhu SS. A shock tube study of ignition delay in the combustion of ethylene, *Combustion and Flame* 2011, 6:1019-1031
- 8 Davidson DF, Hanson RK. Interpreting Shock Tube Ignition Data. *International journal of chemical kinetics*, 2004, 36:510-523.
- 9 Würmel J, Silke EL, Curran HJ. The effect of diluent gases on ignition delay times in the shock tube and in the rapid compression machine. *Combustion and Flame*, 2007, 151: 289-302
- 10 Horning DC. A study of the high-temperature autoignition and thermal decomposition of hydrocarbons. [Ph .D Thesis] Stanford, California, 2001, Report No. TSD-135.

THE IGNITION DELAY CHARACTERISTICS OF ETHYLENE AT THE LOW DEGREE OF DILUTION

HU Honghao, FAN Bingcheng, WANG Su, LIANG Jinhu, CUI Jiping

State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, C A S, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China

Abstract In a shock tube, the ignition delay characteristics of ethylene/O₂/Ar mixtures were studied by monitoring the steepest rise of the characteristic emission of OH radical at 306.5nm. The oxygen content of the test mixtures was about 20%(mol). The experimental conditions cover pressures of 2, 7 and 12atm, stoichiometric ratios of 1.0, and temperature range from 800 to 1530K. The transition to detonation in ethylene ignition was observed, and the transition probability with initial temperature was also discussed.

Key words ignition delay, ethylene, detonation, shock tube