

# 空气污染组分 $H_2O$ 和 $CO_2$ 对乙烯点火特性的影响\*

梁金虎<sup>1,2</sup>, 胡弘浩<sup>1,2</sup>, 王 苏<sup>2</sup>, 张胜涛<sup>1</sup>, 范秉诚<sup>2</sup>, 崔季平<sup>2</sup>

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044;

2. 中国科学院 力学研究所/高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 超燃研究地面实验中通过燃烧加热方式获得的高焓气体中通常含有  $H_2O$  和  $CO_2$  等污染组分, 污染组分可能造成地面实验与天空飞行中燃料的点火特性出现差异。为了正确评估这两种污染组分对碳氢燃料点火特性的影响, 在预加热激波管上研究了  $H_2O$  和  $CO_2$  对乙烯点火特性的影响效应。以压力 0.2 MPa, 化学当量比 1 和 0.5 乙烯在纯净气体中点火特性为基础, 分别进行了单独加入 7.5%, 15% 和 25% 的  $H_2O$ , 单独加入 10% 的  $CO_2$ , 以及同时加入 25%  $H_2O$  + 10%  $CO_2$  条件下, 污染组分对乙烯点火特性影响的对比实验研究。结果表明: 在贫油条件下 ( $\Phi=0.5$ ), 单独污染组分  $H_2O$  和  $CO_2$  对乙烯的点火基本没有影响; 在化学当量比条件下 ( $\Phi=1$ ) 时,  $H_2O$  和  $CO_2$  分别对乙烯的点火具有一定的阻滞作用; 当  $H_2O$  和  $CO_2$  同时存在时, 污染组分在较大温度范围内表现出对乙烯点火的阻滞作用。从燃烧反应机理和热物理性质的角度对实验结果进行了初步分析。

**关键词:** 污染效应; 点火延时; 乙烯; 激波管

中图分类号: V312<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2014) 02-0220-07

## Effects of $H_2O$ and $CO_2$ in vitiated Air on Ignition Characteristic of Ethylene

LIANG Jin-hu<sup>1,2</sup>, HU Hong-hao<sup>1,2</sup>, WANG Su<sup>2</sup>, ZHANG Sheng-tao<sup>1</sup>, FAN Bing-cheng<sup>2</sup>, CUI Ji-ping<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** In the ground tests of hypersonic scramjet, the high-enthalpy airstream produced by burning hydrocarbon fuels often contains contaminants  $H_2O$  and  $CO_2$ . The contaminants may cause the ignition characteristics of the fuel to become discrepant between ground tests and real flights. In order to properly assess the effects of the contaminants on ignition characteristics of hydrocarbon fuels, the effects of  $H_2O$  and  $CO_2$  on ignition characteristics of ethylene were investigated in a preheated shock tube. Based on the ignition delay time of ethylene in clean gas, comparative experiments with clean and vitiated gases were conducted. At pressure of 0.2 MPa, equivalence ratios of 1 and 0.5, ignition delay time of ethylene were measured for four cases: (1) clean gas, (2) gas vitiated with 7.5%, 15% and 25%  $H_2O$  by mole, (3) gas vitiated with 10%  $CO_2$  by mole, and (4) gas vitiated with 25%  $H_2O$  and 10%  $CO_2$  by mole. The experimental results show that water vapor and carbon dioxide have almost no effects at equivalence ratio of 0.5, but an inhibiting effect appears at equivalence ratio of 1. An obviously inhibiting effect appears over a wide temperature range when water vapor and carbon dioxide exist together. The results were also discussed preliminarily

\* 收稿日期: 2013-04-07; 修订日期: 2013-05-22。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (90916017)。

作者简介: 梁金虎 (1987—), 男, 博士生, 研究领域为高超声速燃烧技术。E-mail: liangjinhu19870325@126.com

by considering both the combustion reaction mechanism and the thermophysics properties of the test mixtures.

**Key words:** Vitiation effect; Ignition delay time; Ethylene; Shock tube

## 1 引言

超燃冲压式发动机在进行空中飞行实验以前要进行充分的地面实验,地面实验数据将为“天地换算”数值模拟提供基础数据支撑。目前,地面实验中的高焓气体通常采用燃烧加热的方式获得。与实际飞行中的气体相比,这种燃烧加热方式获得的高焓气体中含有 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等污染组分,一般情况下,使用 H<sub>2</sub> 作为燃烧气体时,主要污染成分为 H<sub>2</sub>O;使用碳氢燃料时,由于污染组分 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 具有不同于空气组分的热力学和输运性质,并且在燃料燃烧过程中可以直接参与燃烧基元化学反应或以第三体效应方式改变燃烧基元反应速率<sup>[1]</sup>。因此,污染组分 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的存在可能改变实验来流状态和影响燃料点火和燃烧过程。已有研究指出,污染组分对燃料与来流混合过程影响较小<sup>[1]</sup>。燃料点火过程与点火环境的温度、压力、组分等密切相关。污染组分 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的存在可明显改变燃料点火环境的热力学和组分性质,从而可能影响燃料点火特性。

高超声速飞行时,空气在燃烧室内的驻留时间通常只有几毫秒,与驻留时间可比的碳氢燃料点火延长时间是燃烧室工作状态非常重要的参数,碳氢燃料的点火特性以及污染组分对其点火特性的影响一直是超燃发动机研究中的重要问题。污染组分可能对碳氢燃料点火产生影响,发动机在地面实验与天空飞行中的燃料点火特性可能出现差异,正确评估污染组分对碳氢燃料点火的影响具有重要意义。

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(煤油等)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<sup>[2,3]</sup>。Jachimowski<sup>[4]</sup>和 Hitch<sup>[5]</sup>利用激波管分别研究了 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 在不同条件下对 H<sub>2</sub> 点火行为的影响。Goyne 等<sup>[6]</sup>从这两种污染组分对氢燃料超燃发动机燃烧性能影响的角度进行了实验研究。Gurentsov 等<sup>[7]</sup>采用实验的方法对小分子混合碳氢燃料的点火特性进行了系统研究。Le Cong 等<sup>[8]</sup>利用实验和数值模拟相结合的方法详细研究了添加 CO<sub>2</sub> 对甲烷燃烧性质的影响。Liu 等<sup>[9]</sup>通过数值模拟考察了 CO<sub>2</sub> 通过参与

燃烧化学反应对 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 预混火焰的影响。关于 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对乙烯点火和燃烧特性影响的相关报道目前还不是太多。Renard 等<sup>[10]</sup>采用分子束质谱方法研究了添加 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对预混 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 平面火焰中组分分布的影响,实验结果显示,添加 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 将通过 H<sub>2</sub>O + H → H<sub>2</sub> + OH 和 CO<sub>2</sub> + H → CO + OH 反应改变火焰面的位置和火焰终态温度。Liu 等<sup>[11]</sup>对乙烯层流火焰的数值模拟得出:CO<sub>2</sub> 通过 CO<sub>2</sub> + H → CO + OH 和 CO<sub>2</sub> + CH → HCO + CO 直接参加燃烧化学反应而影响火焰性质。Le Cong 和 Dagaut 等<sup>[12]</sup>在 JSR(jet-stirred reactor)中,采用气相色谱和傅里叶变换红外光谱法分析燃烧产物分布,研究了 0.1MPa,950~1450K 条件下添加 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对乙烯燃烧特性的影响。结果显示在富油条件下 H<sub>2</sub>O 对乙烯燃烧起阻滞作用,而 CO<sub>2</sub> 表现出轻微的促进作用。Chinitz<sup>[13,14]</sup>通过模拟计算风洞中污染组分对燃料点火延时的影响发现,水对乙烯等燃料的低温点火特性存在明显的阻滞作用。国内刘伟雄等<sup>[3,15]</sup>通过地面实验和动力学模拟计算考察了 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对乙烯燃烧性能的影响。他们利用在直连式电阻加热设备获得高温来流中添加 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的方法研究了 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对乙烯燃烧性能的影响,发现 H<sub>2</sub>O 对乙烯燃烧具有促进作用,CO<sub>2</sub> 对乙烯燃烧具有抑制作用。近期,宋文艳等<sup>[16,17]</sup>采用数值模拟的方法分别考察了 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对超燃冲压发动机性能和煤油超声速燃烧性能的影响。

目前国内外的相关研究中多数是考察污染组分对燃料燃烧性能的影响。实际上由于燃料点火对环境组分更加敏感,从污染组分对燃料点火特性的影响来讨论超燃研究中的污染效应比较有效。本文通过激波管方法,在空气氧气含量的低稀释度条件下考察污染组分 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对乙烯点火特性的影响。

## 2 实验方法

实验在中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室高温高密度激波管系统上进行<sup>[18]</sup>。该激波管高压段长 3.0m,低压段长 4.1m,双膜段长 0.2m,内径均为 100mm,采用双膜结构,实验装置如图 1 所示。激波管的外壁用加热带和保温材料缠绕,

以使管壁温度维持在  $135^{\circ}\text{C}$ 。低压室最大漏率维持在  $1\text{Pa}/\text{min}$  以下。激波速度由低压室侧壁和端盖处的三个压电传感器进行测量,它们之间的距离分别为  $50\text{cm}$ 。反射激波后 5 区压力由端盖处的压电传感器进行记录。靠近低压室端盖处开有一内径为  $8\text{mm}$  的石英光学窗口,实验时单色仪通过此石英窗口测定 OH 自由基在波长发射光谱作为判定点火发生的依据。OH 自由基是碳氢燃料燃烧反应过程中重要的中间产物,实验中选择 OH 自由基在  $306.5\text{nm}$  处 ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ ) 的特征发射光谱突越的起始点作为点火发生的时间。反射激波后 5 区平台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,这段时间就被定义为点火延时。图 2 是典型的激波管点火实验记录图,图中 Pressure 表示低压室端盖处的压电传感器测量的 5 区压力信号,  $I_{\text{OH}}$  对应 OH 自由基发射光谱信号。图中显示了反射激波后 5 区压力和 OH 自由基发射强度的时间历史,从图中可以清楚地看到点火发生后 5 区压力和 OH 自由基强度的急剧变化。

本研究采用对比实验的方法,首先进行了不含污染物条件下乙烯点火延时的测定,在此基础上用污染物  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  取代部分稀释气体 Ar,分别通过测量单独加入  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  以及同时加入这两种污染组分条件下乙烯点火延时变化情况,考察这两种污染组分对乙烯点火特性的影响效应。

在不添加污染组分的基础实验中,当激波管低压段达到极限真空状态后,按预先计算好的参数向低压段充入  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  混合气体。为了得到所需要的反射激波后 5 区状态,可以通过改变高压段驱动气体的压力或声速来实现。本实验中高压段使用 He,  $\text{N}_2$  以及 Ar 三种气体的纯气体或者它们之间按照一定比

例组成的混合气体来改变驱动气体的声速。实验中当测定的点火延时时间超过  $2\text{ms}$  时,采用缝合接触面运行的方法进行实验,在缝合接触面条件下运行时,实验时间可以扩展到  $6\sim 8\text{ms}$ 。信号采集系统由入射激波触发开始进行记录,由记录的激波速度依据激波关系式计算出 5 区的温度和压力条件。

实验结果的不确定性主要是由气体的非理想性和测量过程中的误差造成。Tang 和 Brezinsky<sup>[19]</sup> 在长  $5.6\text{m}$ , 内径  $50.8\text{mm}$  的激波管中专门考察了这种不确定性,发现在压力  $2.5\text{MPa}$  和温度  $1270\text{K}$  的条件下,由于气体运行的非理想性引起反射激波后 5 区压力变化导致温度增加了  $55\text{K}$ 。通过数值计算发现,当 5 区压力的变化低于  $15\%$  时,传统的将 5 区作为恒定温度和压力的数据处理方法是适用于化学动力学的研究的。本实验中,点火发生前 5 区压力的变化基本上在  $10\%$  之内。在本实验中,激波速度的测量带来的误差约为  $0.5\%$ ,这给反射激波后 5 区的温度和压力分别带来  $1\%$  和  $2\%$  的计算误差,这将导致实验中测量的点火延时结果有  $10\%\sim 15\%$  的误差。这一误差基本上与国外测量结果误差处于同一水平<sup>[20]</sup>。

添加了污染物  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的对比实验方法与基础实验基本相同,只是在实验混合气体中用污染组分代替部分惰性稀释气体 Ar。在进行  $\text{H}_2\text{O}$  存在下的点火实验时,首先将  $\text{H}_2\text{O}$  注入激波管低压室,利用真空计测定其平衡分压后,再加入  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  混合气体,混合 10 分钟后破膜进行实验。

$\text{H}_2\text{O}$  是强极性分子,在金属表面极易发生吸附,当水蒸气的分压较高时,吸附将变得严重,必须考虑  $\text{H}_2\text{O}$  在激波管低压室内的吸附对实验气体中  $\text{H}_2\text{O}$  含量确定的影响。实验采用将  $\text{H}_2\text{O}$  注入激波管后,利用真空压力计测定气化的水蒸气压力来确定实验中

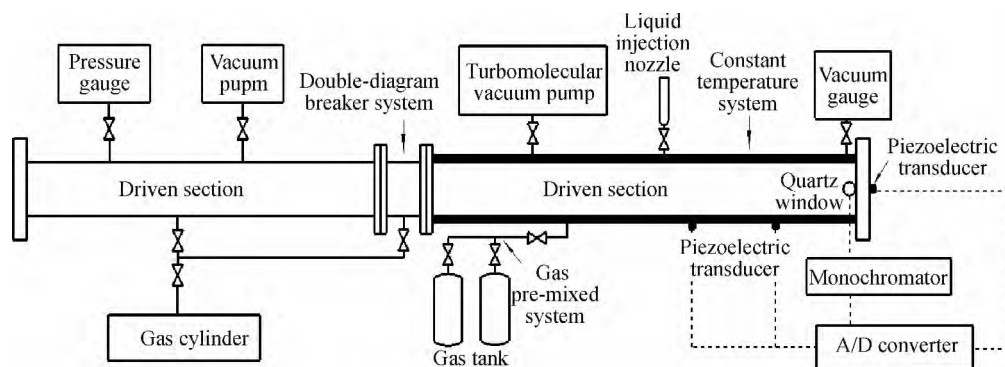


Fig. 1 Schematic diagram of the shock tube

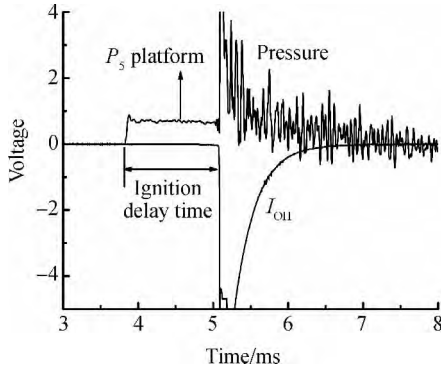


Fig. 2 Typical signal record

加入 H<sub>2</sub>O 的实际含量。为了衡量 H<sub>2</sub>O 在激波管低压室内的吸附程度,测定了 H<sub>2</sub>O 在激波管预加热到 135℃ 不同加入量的吸附曲线如图 3 所示。从图 3 中可以发现,当 H<sub>2</sub>O 加入量增加时吸附程度也更明显。在本实验加入量范围内,10min 后其 H<sub>2</sub>O 蒸汽压力基本趋于稳定,表示基本达到了吸附平衡状态。因此,在进行 H<sub>2</sub>O 实验时,没有通过加入液体 H<sub>2</sub>O 的体积量来确定实验时的含量,而是直接测定 H<sub>2</sub>O 加入后吸附平衡时的蒸汽压力。本实验中激波管低压段被加热恒定在 135℃,提高管壁温度一方面减小了 H<sub>2</sub>O 在管壁的吸附程度,同时也提高了 H<sub>2</sub>O 的饱和蒸汽压,扩展了实验时添加 H<sub>2</sub>O 的浓度范围。

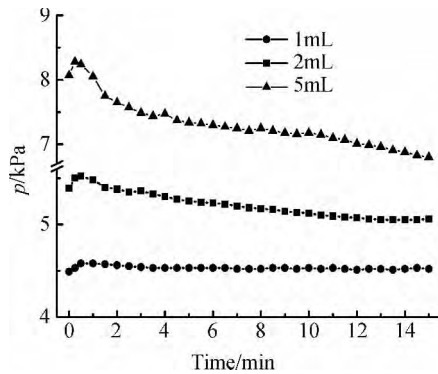


Fig. 3 Adsorption curves of water in the shock tube at 135℃

### 3 结果与讨论

本实验选定乙烯的点火压力为 0.2MPa。考虑到超燃冲压式发动机地面实验中采用“烧氢补氧”方式所获得的高焓气体中污染物 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的实际含量,实验选定了 H<sub>2</sub>O 的单独加入量分别为 7.5%, 15% 和 25%, CO<sub>2</sub> 的单独加入量为 10%, 以及两种污染组分同时加入量为 25% H<sub>2</sub>O + 10% CO<sub>2</sub>。实验分

别选取化学当量比  $\Phi = 0.5$  和  $\Phi = 1$  的点火条件进行对比实验,不同点火条件下的低压室初始组分如表 1~2 所示,不同点火条件下的实验结果如下图 4~9 所示。由于点火延时与温度符合 Arrhenius 关系,图中纵坐标表示点火延时时间,且纵坐标使用对数坐标,横坐标表示 1000 乘以温度的倒数,即  $1000/T$ 。

Table 1 Initial composition of the test mixtures at  $\Phi = 0.5$  (mole fraction)

Experimental components	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /%	O <sub>2</sub> /%	H <sub>2</sub> O /%	CO <sub>2</sub> /%	Ar /%
Basic experiment	3.57	21.43	0.0	0.0	75.0
7.5% H <sub>2</sub> O	3.57	21.43	7.5	0.0	67.5
15% H <sub>2</sub> O	3.57	21.43	15.0	0.0	60.0
25% H <sub>2</sub> O	3.57	21.43	25.0	0.0	50.0
10% CO <sub>2</sub>	3.57	21.43	0.0	10.0	65.0
25% H <sub>2</sub> O + 10% CO <sub>2</sub>	3.57	21.43	25.0	10.0	40.0

Table 2 Initial composition of the test mixtures at  $\Phi = 1$  (mole fraction)

Experimental components	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /%	O <sub>2</sub> /%	H <sub>2</sub> O /%	CO <sub>2</sub> /%	Ar /%
Basic experiment	6.25	18.75	0.0	0.0	75.0
7.5% H <sub>2</sub> O	6.25	18.75	7.5	0.0	67.5
25% H <sub>2</sub> O	6.25	18.75	25.0	0.0	50.0
10% CO <sub>2</sub>	6.25	18.75	0.0	10.0	65.0
25% H <sub>2</sub> O + 10% CO <sub>2</sub>	6.25	18.75	25.0	10.0	40.0

#### 3.1 H<sub>2</sub>O 对乙烯点火特性的影响

在 0.2MPa,  $\Phi = 0.5$  和 1 条件下 H<sub>2</sub>O 对乙烯点火特性的影响结果如图 4 所示。 $\Phi = 0.5$  时 H<sub>2</sub>O 对乙烯点火延时基本没有明显的影响。在  $\Phi = 1$  时,加入 7.5% 的水对乙烯点火延时基本也没有影响,而在加入 25% 的水时对乙烯点火有一定的阻滞作用。加入 25% 的水对乙烯的点火影响存在一个 930K 的临界温度,高于临界温度乙烯点火延时基本没有发生变化,低于临界温度 H<sub>2</sub>O 的加入表现出阻滞作用,随温度降低阻滞作用更明显。900K 时,加入 25% 的水使乙烯点火延时从 2.3 增长到 2.7ms,增幅达 17%; 830K 时,加入 25% 的水使乙烯点火延时从 3.4ms 增加到 4.5ms,增幅达 32%。

#### 3.2 CO<sub>2</sub> 对乙烯点火特性的影响

在 0.2 MPa,  $\Phi = 0.5$  和 1, CO<sub>2</sub> 对乙烯点火特性的影响结果如图 5 所示。图中,  $\Phi = 0.5$  时污染组分 CO<sub>2</sub> 对乙烯的点火基本没有影响;  $\Phi = 1$  时 CO<sub>2</sub> 对乙烯的点火产生阻滞作用,并且这种阻滞作用随温度降低更明显。1000K 时,加入 10% CO<sub>2</sub> 使乙烯点火延长时间从 1.4ms 增加到 1.6ms,增加了 15%; 850K 时则

从 3.0ms 增加到 4.6ms,增加了 53%。

### 3.3 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 对乙烯点火特性的协同影响

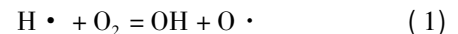
污染组分 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 同时存在对乙烯点火特性的协同影响如图 6 所示。实验条件为压力 0.2MPa,化学当量比  $\phi = 0.5, 1$ 。由于在单独加 H<sub>2</sub>O 量为 25% 时才对乙烯点火产生影响,故在考察协同作用时,只考察 25% H<sub>2</sub>O + 10% CO<sub>2</sub> 的影响情况。从图 6 可以看出, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 同时存在时在较大的温度范围内表现出对乙烯点火的阻滞作用。 $\phi = 0.5$  时,温度为 1000K 时,乙烯点火延时时间从 1.7ms 增加到 2.5ms,增加了 47%。从图中还可以发现,当点火温度升高到 1400K 时,仍然可以观测到污染组分的阻滞作用。在本实验研究的温度范围内(900 ~ 1400K) 25% H<sub>2</sub>O + 10% CO<sub>2</sub> 的协同作用使乙烯点火延时时间增加了 35% ~ 50%。需要说明的是:图 3 和 4 的结果显示分别单独加入 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 时, $\phi = 0.5$  条件下乙烯点火延时并未发生明显变化。但当同时加入这两种物质后,乙烯点火延时明显增加,表现出这两种物质同时存在时的阻滞效应。这可能是由于这两种污染物一起存在时的协同作用使影响效

应明显增强的结果; $\phi = 1$  时,当点火温度低于 1200K 时,两种污染组分对乙烯的点火特性表现出阻滞作用。温度为 1000K 时,乙烯点火延时时间从 1.4ms 增加到 1.8ms,增加了 25%,在本实验的温度范围内(800 ~ 1250K) 25% H<sub>2</sub>O + 10% CO<sub>2</sub> 协同作用使乙烯点火延时时间增加了 15% ~ 33%。

### 3.4 污染效应原因的初步分析

污染组分对碳氢燃料点火特性的影响有两方面的原因,一方面是 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 可以直接参与诱发点火的化学反应,另一方面 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的加入改变了燃料混合物点火时的热物理性质。

在燃料点火过程中,自由基 H·, O· 和 OH· 的生成速度是决定燃料点火特性的关键。其中链反应



是最为关键的两个步骤。从 H<sub>2</sub>O 直接参与点火诱导期的化学反应考虑,当点火混合物中有 H<sub>2</sub>O 存在时,其对自由基的生成有两种相反的效应。一方面, H<sub>2</sub>O 直接参与反应(3)促进 OH 生成

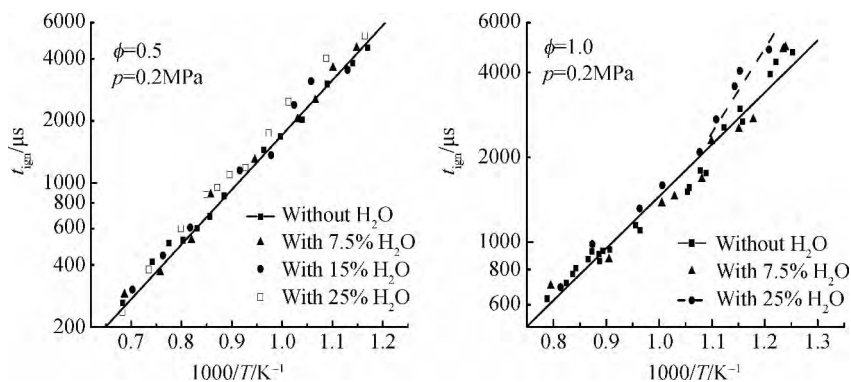


Fig. 4 Effects of water vapor on the ignition delay time of ethylene

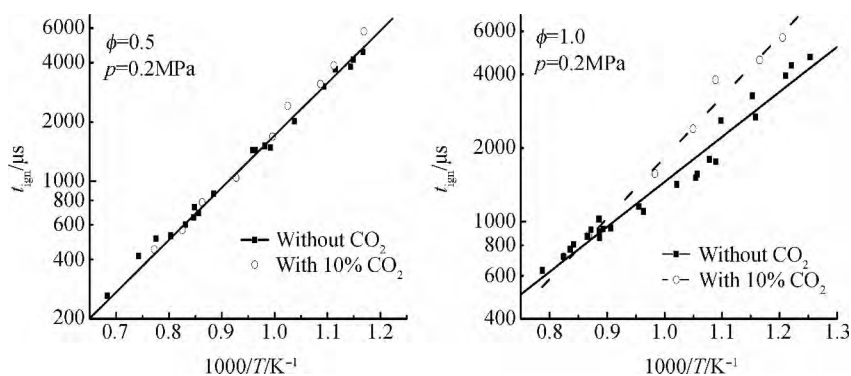


Fig. 5 Effects of carbon dioxide on the ignition delay time of ethylene

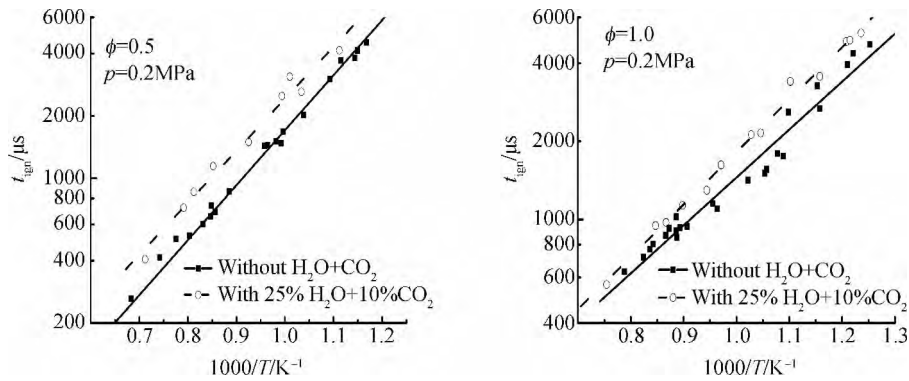
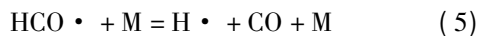
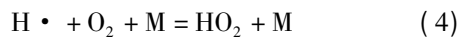


Fig. 6 Effects of water vapor and carbon dioxide on the ignition delay time of ethylene

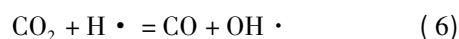
这一反应是有利于点火发生的;另一方面,由于 H<sub>2</sub>O 比 Ar, N<sub>2</sub> 具有更大的三体系数, H<sub>2</sub>O 作为第三体 (M) 身份将参与 H 自由基的生成和消耗反应



文献 [12] 认为 H<sub>2</sub>O 参与这两个反应的总效果是降低了 H· 的产生速率,而 H· 生成速率的降低进一步通过反应 (1) 降低 O· 和 OH· 的产生速率,这将不利于点火的发生。从加入 H<sub>2</sub>O 后改变混合物的热物理特性考虑, H<sub>2</sub>O 作为乙烯点火过程中的环境气体,加入 H<sub>2</sub>O 后混合物的热容将增加。Würmel<sup>[21]</sup> 等人通过动力学模拟发现,当点火环境的热容增加时,在诱导点火的化学反应放热过程中高热容使体系温度升高速率减慢,不利于后续链反应的加速发生,导致点火延迟时间增加。而且这一效果在点火温度较低时更为显著,在高点火温度时不太明显。

因此,加入 H<sub>2</sub>O 后热物理特性的改变和 H<sub>2</sub>O 三体效应的影响使乙烯点火延时增长,参与化学反应 (3) 将使点火延时缩短。两种作用的综合效果在宏观上表现为:当加 H<sub>2</sub>O 量较低时 (7.5%, 15%), 两种效果基本都很弱,表现为乙烯的点火延时时间并未发生明显变化。当加 H<sub>2</sub>O 量较高 (25%) 且点火温度较高时 (950K 以上), 两种作用相互抵消,表现为乙烯点火延时没有明显变化。点火温度较低时 (950K 以下), 三体效应与体系热物理性质的改变占主导作用,宏观上表现为乙烯点火延时时间的延长,对点火起阻滞作用。

CO<sub>2</sub> 存在时对乙烯点火的影响主要通过反应 (6) 直接影响 OH 的生成速率,对点火起促进作用



由于多原子的 CO<sub>2</sub> 也具有较大的三体系数,当

混合气体中有 CO<sub>2</sub> 存在时, CO<sub>2</sub> 同样通过反应 (4) 和 (5) 降低 H· 的浓度,从而通过反应 (1) 降低 OH· 的生成速率,对点火起阻滞作用。从改变混合物的热物理性质的角度考虑,与 H<sub>2</sub>O 相同, CO<sub>2</sub> 作为点火过程中的环境气体将使混合物的热容增加,同样导致乙烯点火延迟时间增加。

CO<sub>2</sub> 三体效应以及热物理特性的改变的影响是增加了乙烯的点火延时时间,而参与化学反应 (6) 将使点火延时缩短。这两种相反作用同时存在,其综合效果也会因实验条件的改变而变化。

当 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 同时存在时,两种阻滞作用的累积效应使得实验中明显观察到这两种污染组分同时存在时乙烯点火延时时间发生显著增加。

## 4 结 论

通过本文研究,得到如下结论:

(1) 贫油 ( $\Phi = 0.5$ ) 条件下,污染组分 H<sub>2</sub>O 对乙烯的点火基本没有影响;化学当量比 ( $\Phi = 1$ ) 条件下, 25% 的 H<sub>2</sub>O 对乙烯的点火产生了一定的阻滞作用。

(2) 贫油 ( $\Phi = 0.5$ ) 条件下,污染组分 CO<sub>2</sub> 对乙烯的点火基本没有影响;化学当量比 ( $\Phi = 1$ ) 条件下, CO<sub>2</sub> 对乙烯的点火也具有一定的阻滞作用。

(3) H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 同时存在时,这两种污染组分同时在贫油 ( $\Phi = 0.5$ ) 和化学当量比条件下的在较大温度范围内表现出对乙烯点火的阻滞作用。

(4) 定性分析结果表明这两种污染组分通过直接参与诱发点火的基元化学反应和改变燃料混合物的热物理性质影响乙烯的点火特性。

参考文献:

- [1] Pellett G L, Bruno C, Chinitz W. Review of Air Vitiation Effects on Scramjet Ignition and Flam Holding Combustion

- Processes [R]. *AIAA* 2002-3880.
- [2] Wang H, Frenklach M. A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames [J]. *Combustion and Flame*, 1997, 110(1-2): 173-221.
- [3] 刘伟雄, 杨阳, 邵菊香, 等. 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(8): 1618-1622.
- [4] Jachimowski C J, Houghton W M. Effect of Carbon Dioxide and Water Vapor on the Induction Period of the Hydrogen-Oxygen Reaction [R]. *NASA TND-4685*, 1968.
- [5] Hitch B D, Senger D W. Reduced  $H_2-O_2$  Mechanisms for Use in Reacting Flow Simulation [J]. *AIAA Journal*, 1988, 88: 732-743.
- [6] Goyno C P, McDaniel J C, Krauss R H. Test Gas Vitiation Effects in a Dual-Mode Scramjet Combustor [J]. *Journal of Propulsion and Power* 2007, 23(3): 559-565.
- [7] Gurentsov E V, Divakov O G, Eremin A V. Ignition of Multicomponent Hydrocarbon/Air Mixtures Behind Shock Waves [J]. *High Temperature* 2002, 40(3): 379-386.
- [8] Le C T, Dagaut P. Experimental and Detailed Kinetic Modeling of the Oxidation of Methane and Methane/Syn-gas Mixtures and Effect of Carbon Dioxide Addition [J]. *Combustion Science and Technology* 2008, 180(10-11): 2046-2091.
- [9] Liu F, Guo H, Smallwood G J. The Chemical Effect of  $CO_2$  Replacement of  $N_2$  in Air on the Burning Velocity of  $CH_4$  and  $H_2$  Premixed Flames [J]. *Combustion and Flame* 2003, 133(4): 495-497.
- [10] Renard C, Musick M, Van Tiggelen P J, et al. Effect of  $CO_2$  or  $H_2O$  Addition on Hydrocarbon Intermediates in Rich  $C_2H_4/O_2/Ar$  Flames [C]. *Orleans: Process European Combustion Meeting* 2003.
- [11] Liu F, Guo H, Smallwood G J, et al. The Chemical Effects of Carbon Dioxide as an Additive in an Ethylene Diffusion Flame: Implications for Soot and  $NO_x$  Formation [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 125(1-2): 778-787.
- [12] Le C T, Emma B, Dagaut P. Oxidation of Ethylene and Propane in the Presence of  $CO_2$  and  $H_2O$ : Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study [J]. *Combustion Science and Technology*, 2010, 182(4-6): 333-349.
- [13] Chinitz W, Erdos J I. Test Facility Contaminant and Atmospheric Ozone Effects on Hydrocarbon Flames and Nozzle Expansions [R]. *AIAA* 96-2917.
- [14] Chinitz W, Erdos J I. Test Facility Chemistry Effects on Hydrogen Flames and Detonations [R]. *AIAA* 95-2467.
- [15] 刘伟雄, 杨阳, 邵菊香, 等. 空气污染组分  $H_2O$  和  $CO_2$  对乙烯燃烧性能的影响 (II) — 机理研究和动力学模拟 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(2): 270-276.
- [16] 郭帅帆, 宋文艳, 李建平, 等. 燃烧加热污染空气对超燃冲压发动机性能影响研究 [J]. *推进技术*, 2013, 34(4): 493-498. (GUO Shuai-fan, SONG Wen-yan, LI Jian-ping et al. Numerical Investigation of Effect of Vitiated Air on Scramjet Performance [J]. *Journal of Propulsion Technology* 2013, 34(4): 493-498.)
- [17] 李建平, 宋文艳, 罗飞腾, 等.  $H_2O/CO_2$  污染对煤油燃料超声速燃烧影响数值研究 [J]. *推进技术*, 2013, 34(4): 562-571. (LI Jian-ping, SONG Wen-yan, LUO Fei-teng, et al. Numerical Investigation of Effect of Vitiated Air on Scramjet Performance [J]. *Journal of Propulsion Technology* 2013, 34(4): 562-571.)
- [18] Liang J H, Wang S, Hu H H, et al. Shock Tube Study of Kerosene Ignition Delay at High Pressures [J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2012, 55(6): 947-954.
- [19] Tang W T, Brezinsky K. Chemical Kinetic Simulations Behind Reflected Shock Waves [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2006, 38(2): 75-97.
- [20] Shen H P, Vanderover J, Oehlschlaeger M A. A Shock Tube Study of Iso-Octane Ignition at Elevated Pressures: The Influence of Diluent Gases [J]. *Combustion and Flame*, 2008, 155(4): 739-755.
- [21] Würmel J, Silke E L, Curran H J. The Effect of Diluent Gases on Ignition Delay Times in the Shock Tube and in the Rapid Compression Machine [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 151(1-2): 289-302.

(编辑: 梅 瑛)