

文章编号: 1672-9897(2007)02-0025-05

# 促进剂对高碳数碳氢燃料点火特性的影响<sup>\*</sup>

王 苏, 崔季平, 范秉诚, 何宇中

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京 100080)

**摘要:**在JP-10和煤油点火特性激波管实验基础上,进行了促进剂 $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 对JP-10和煤油点火特性影响的实验。在预加热激波管上采用缝合运行技术,获得了近7ms的实验时间。采用单色仪和光电倍增管记录点火过程中OH自由基在306.5nm发射谱强度变化作为点火发生的判据。当促进剂加入量约为JP-10的10%~20%(摩尔比),质量比为5%~12%时,实验观测到明显的点火促进作用。在1100K时,添加10%(摩尔比) $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 使JP-10的点火延时时间缩短了70%。当 $\text{CH}_3\text{NO}_2$ 的加入量占煤油的10%~15%(摩尔比),质量比约为5%~6%时,对煤油点火有明显的促进作用,在1000K时使煤油点火延时时间缩短了50%。

**关键词:**点火延时;促进剂;JP-10;煤油;激波管

**中图分类号:** O643.2; O354.5 **文献标识码:** A

## Effect of enhancers on ignition characteristics of heavy hydrocarbon fuels

WANG Su, CUI Ji-ping, FAN Bing-cheng, HE Yu-zhong

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** On the basis of the ignition experiments of JP-10 and kerosene in shock tube, the experiments of effect of enhancers, nitromethane and dichloromethane, on ignition characteristics of JP-10 and kerosene were performed. Under conditions for a tailored interface in a preheated shock tube, the experimental time of about 7 ms was obtained. The whole variation of the OH radical emission at 306.5nm was observed in the ignition process by a monochromator with a photomultiplier, to identify the time to ignition. When the molar ratio of the added enhancer with the fuel accounted for 10%~20%, correspondingly the mass ratio was 5%~12%, a significant reduction in ignition time was observed experimentally. Specifically, at 1100K the addition of 10% mole ratio of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  produced a 70% reduction in the ignition time for JP-10. The ignition time of kerosene were shortened effectively, when 10%~15% mole ratio of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  was added, correspondingly the mass ratio was 5%~6%. Specifically, at 1000K the ignition time for kerosene decreased by 50%.

**Key words:** ignition delay time; enhancer; JP-10; kerosene; shock tube

## 0 引言

在超燃冲压发动机中,燃烧室高速流动状态导致燃料的驻留时间很短,在燃烧室中实现碳氢燃料的自点火与稳定高效燃烧成为超燃中极其重要的研究问

题。因此必须强化燃烧室中液态燃料的雾化与气化、燃料与氧化剂混合等过程,同时与驻留时间可比的碳氢燃料点火延时时间也是其中的关键因素之一。1997年由美国空军与美国宇航局联合召开的超燃工作讨论会上,集中讨论了超燃研究中的各种挑战性问题。

\* 收稿日期: 2006-10-16; 修订日期: 2006-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(90305021)。

作者简介: 王苏(1962-),男,四川省乐山市人,副研究员,研究方向:高温气体动力学。

题。在其题为“超燃研究未来方向”的总结报告中,把燃料点火延时特性以及点火促进剂的研究列在未来开展的关于燃烧化学动力学研究的重点问题之中<sup>[1]</sup>。

由于碳氢燃料在点火延时性能方面还不能完全满足超声速燃烧的需要<sup>[2,3]</sup>,发展促进碳氢燃料点火性能的技术是一项重要的研究内容。相比于其他的点火促进方案,如热气体引导(hot gas piloting)、激光或等离子增强点火、异相催化等,使用均相燃烧点火促进剂(添加剂)具有其自身的优势。点火促进剂可以混合在燃油中,无需其他的特别设备。已有实验显示,在正庚烷中添加 4.5%(摩尔比)的 2-甲基醚后已经能够观测到点火延时时间的缩短<sup>[4]</sup>,在 JP-7 和 JP-8 中加入 1%(体积比)的 2-乙基己基硝酸酯后点火延时时间可降低 20%<sup>[5]</sup>。

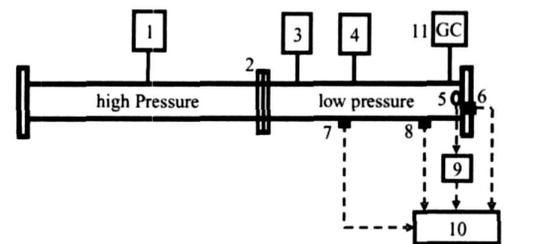
目前碳氢燃料点火延时的实验研究手段主要是激波管方法,其温度与压力范围可以满足目前的工程应用要求,其点火延时适用范围在 10 $\mu$ s 到 10ms 之间。在燃烧室中燃料的燃烧行为同时受到燃料雾化、混合、流动等物理、力学因素和化学动力学因素的耦合影响,比较复杂。在激波管中由于是简单的一维均匀流动,在采用预混气体样品后,可以实现对燃烧过程中化学动力学过程的单独研究,激波管是目前国外研究碳氢燃料点火延时的首选实验设备。

采用激波管实验方法,研究几种点火促进剂对高碳数典型碳氢燃料 JP-10 和煤油点火性能的影响。在研究了纯 JP-10 和煤油点火延时特性的基础上<sup>[6,7]</sup>,在燃料中添加点火促进剂后,在激波管上进行点火延时的对比实验,研究促进剂对碳氢燃料点火延时的影响规律。有效的促进剂可以在含量很低的情况下明显缩短燃料的点火延时时间。根据碳氢燃料的燃烧机理,点火促进剂的选择原则应是能快速生成强活性自由基的物质,以促进链支化发展。实验选取了硝基化合物和无机氯化物两类促进剂:硝基甲烷 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>、二氯甲烷 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。

## 1 实验

实验在中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室化学激波管中进行<sup>[8]</sup>,激波管低压室长 1.8m,高压室长 2.0m,内径均为 4.4cm。采用涡轮分子泵使实验系统极限真空度达到 4 $\times$ 10<sup>-2</sup>Pa,系统漏率小于 6 $\times$ 10<sup>-3</sup>Pa/min。低压室装有两个测量激波速度的压电传感器,在尾盖上装有记录反射激波后 5 区

压力变化的压力传感器。在尾部紧靠后端盖的侧壁上开有石英光学观察窗口,通过此窗口反射激波后 5 区发射的光信号经透镜聚焦于单色仪的入射狭缝上,经单色仪分光后进入光电倍增管。在低压室尾部装有采样口连接气相色谱仪。压力传感器和光电倍增管信号输入瞬态 A/D 转换器记录和处理,实验装置如图 1 所示。由于在低温条件下燃料点火延时时间增加,需要更长的实验观测时间。采用激波管缝合运行条件,获得达 7ms 的实验观测时间。具体措施是采用一定比例的 N<sub>2</sub> 与 He 的混合气体代替纯 He 作为高压室驱动气体,降低激波管 3 区声速满足缝合条件。为了减少激波管壁对高碳数碳氢燃料的吸附并提高气相中燃料的含量,将激波管以及配气罐(内装氩氧混合气体作为稀释气)预热并恒定在 70 $^{\circ}$ C。在达到极限真空条件的低压室注入燃料样品 10min 后针刺破膜产生激波,由压力传感器、光电倍增管记录下反射激波后 5 区压力及其 OH 自由基在 306.5nm 处发射强度的变化作为判断燃料点火的标志。由于高碳数碳氢燃料和选用的促进剂在激波管壁有严重的吸附,实验采用北京真空仪表厂生产的 ZDM-1 薄膜真空计直接测定注入低压室中燃料蒸气压力来确定其气相浓度,薄膜真空计的测量范围为 1.3 $\sim$ 10<sup>5</sup>Pa,在 1000Pa 以下的测量精度为 0.1Pa。选择注入燃料样品 10min 后破膜是由于 JP-10 和煤油在激波管壁达到吸附平衡需要 10min<sup>[9]</sup>。



1 真空泵 2 膜片 3 涡轮分子泵 4 真空仪 5 光学窗口 6, 7, 8 压力传感器 9 单色仪 10 数据采集处理器 11 色谱仪

图 1 实验激波管装置图

Fig. 1 Sketch of experimental shock tube

对比实验以纯碳氢燃料的点火延时特性为基础,即以不添加促进剂时纯碳氢燃料的点火延时时间数据为基准,与相同条件下添加了少量促进剂的碳氢燃料的点火延时时间数据相比较。实验选取化学当量比  $\phi=0.5$  的点火条件进行对比实验。

### 1.1 硝基甲烷对 JP-10 点火的影响

实验所用 JP-10 样品由天津大学提供,经色谱测

量纯度为 98.5%。硝基甲烷  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  是一种液体,极性很强与 JP-10 不互溶,因此没有采用把它和液态的 JP-10 预混后注入激波管低压室的进样方式,而是先注入  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  后再注入 JP-10。 $\text{CH}_3\text{NO}_2$  在激波管壁也有很强的吸附,注入 1.5 $\mu\text{L}$  的  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  在激波管内的吸附曲线如图 2 所示。从吸附曲线得知,注入后约 2min 基本达到吸附平衡。由于  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  在激波管内的吸附速度要远大于 JP-10,在注入  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  后很短的时间内其吸附就可以达到平衡,测量平衡压力后再注入 JP-10,破膜前真空仪读出的就是 JP-10 和  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的总蒸气压值,从中减去  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的分压就可以得到 JP-10 的浓度。

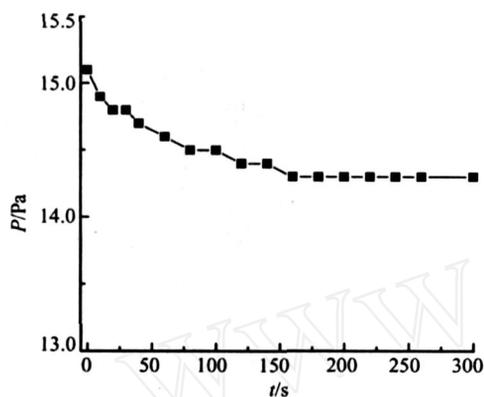


图2  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  在激波管内的吸附曲线

Fig.2 Adsorption curve of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  in the shock tube

激波管恒温于 70, 低压室抽真空至  $4 \times 10^{-2}$  Pa, 先注入适量的  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 2min 后  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  基本达到吸附平衡, 立即注入 10 $\mu\text{L}$  的 JP-10, JP-10 在管壁吸附并与  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  混合 5min 后充入稀释气 (6.72%  $\text{O}_2$  + 93.28% Ar) 至 13.33kPa, 再混合 5min 后破膜。为了寻找  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  具有点火促进作用的有效浓度, 进行了多组实验。其中  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  加入量分别为 JP-10 的 10%、20% (摩尔比) 的两组实验显示出明显的促进作用, 结果如图 3 所示。图中可以看出, 促进剂在实验的低温区具有明显的点火促进作用, 温度愈低促进效果愈强, 有效温度区为 1400K 以下。10% 和 20% 的  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  对 JP-10 点火促进效果基本相同, 所以可以认定 10% 的  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  对促进 JP-10 点火就已经有很好的效果了, 此时  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  占 JP-10 的质量比约为 4.5%。在 1100K, 加入促进剂后 JP-10 的点火延时时间从 3.7ms 缩短为 1.1ms。进一步的实验还表明  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  加入量低于 10%, 点火促进效果不明显。

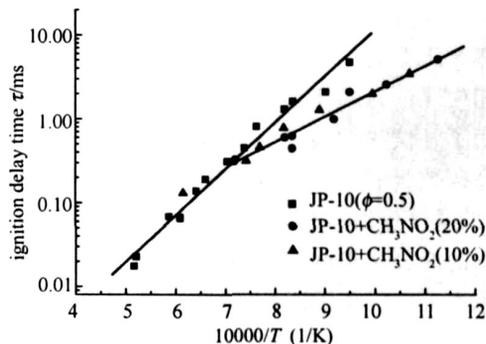


图3  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  对 JP-10 点火延时的影响

Fig.3 Effect of  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  on ignition of JP-10

## 1.2 二氯甲烷对 JP-10 点火的影响

二氯甲烷  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  相似, 都是强极性分子, 在激波管壁的吸附量很大, 但能很快达到吸附平衡。对于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的实验方法和  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  相同, 都是先注入促进剂后再注射 JP-10。经过多组实验确认当  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  加入量为 JP-10 的 15% ~ 20% (摩尔比), 质量比为 9% ~ 12% 时, 对 JP-10 点火有促进作用, 有效温度区为 1350K 以下, 促进效果如图 4 所示。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  加入量为 10% (摩尔比) 时, 促进效果不明显。

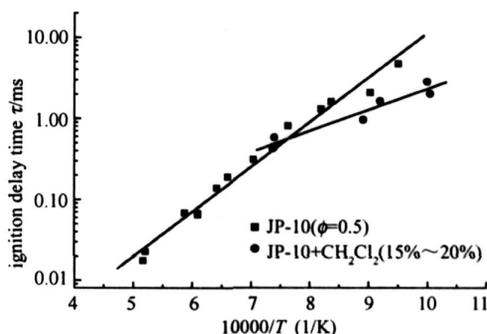


图4  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  对 JP-10 点火延时的影响

Fig.4 Effect of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on ignition of JP-10

## 1.3 硝基甲烷对煤油点火的影响

实验用样品煤油为经过馏份分割除去芳烃的改进煤油, 由天津大学提供。色谱分析显示, 成分相当复杂, 主要是高碳数烷烃的混合物, 碳数分布从 9 到 12<sup>[7]</sup>。煤油在激波管壁的吸附也很严重, 按照它们的平均分子量计算 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  可以作为混合物的替代物), 注入 20 $\mu\text{L}$  的煤油, 理论上的蒸气压值应该为 90Pa, 但是实际上最高气压值为 50Pa 左右。由于不同碳数的碳氢化合物在管壁吸附程度不同, 导致激波管中气相成分不同于原始液相成分。煤油中含碳数愈高的

碳氢化合物,在激波管壁上吸附愈严重,因为它们的饱和蒸气压更低。为了实验的准确性必须确保激波管气相中煤油的成分和原始液相基本相同,所以本实验采用了补偿法,即通过在原始煤油样品中加入不同量的高碳数碳氢化合物以补偿因管壁吸附而损失的量,目的是使煤油样品被吸附后的气相成分与原始煤油液态的成分基本相同。经过在激波管中多次采样进行色谱分析确定了这种样品的配比为<sup>[7]</sup>:2mL 煤油 + 0.2mL 正癸烷 + 0.6mL 正十一烷 + 2mL 正十二烷,注入 20mL 这种实验配制煤油的吸附曲线如图 5 所示。从图中可知,煤油在激波管壁达到吸附平衡较慢,10min 基本达到吸附平衡。

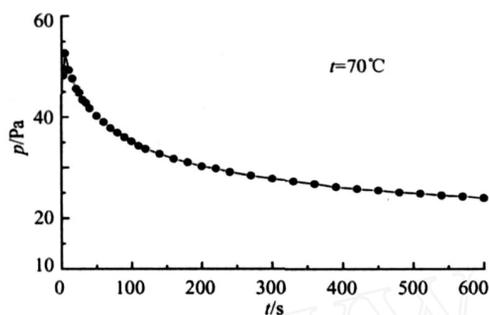


图 5 配制煤油在激波管内的吸附曲线

Fig. 5 Adsorption curve of the modified kerosene in the shock tube

煤油促进剂点火实验中,稀释气的配制方式与 JP-10 实验相同,只是配气组分为:10%O<sub>2</sub> + 90%Ar。煤油点火基线采用原  $\phi = 0.25$  煤油点火实验数据<sup>[7]</sup>,实验的煤油进样方式与原实验保持一致,即采用将液体煤油直接针注入处于极限真空状态的激波管低压室中。原实验采用气相色谱法进行煤油气相浓度的确定,但经过采用实验所用真空仪直接测定针注煤油的蒸气压,并以 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> 作为煤油替代物计算煤油气相浓度,原有实验的数据为  $\phi = 0.5$  时的结果。采用与 JP-10 实验完全相同的进样方式,即在激波管恒温于 70 °C,抽真空至  $4 \times 10^{-2}$  Pa,注射一定量的 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 2min 后基本达到吸附平衡,记录平衡蒸气压后立即注射 20 $\mu$ L 的配制煤油,使其在管壁吸附并与 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 混合 5min,然后充入稀释气(10%O<sub>2</sub> + 90%Ar),再预混 5min 破膜。促进剂的加入量控制在占煤油的 10% ~ 15% (摩尔比) 的范围内,相应的质量比为 4% ~ 6%。CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 对煤油点火的促进效果如图 6 所示,图中显示出在 1000K 时,加入 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 使煤油点火延时时间从 3.6ms 缩短到 1.7ms。

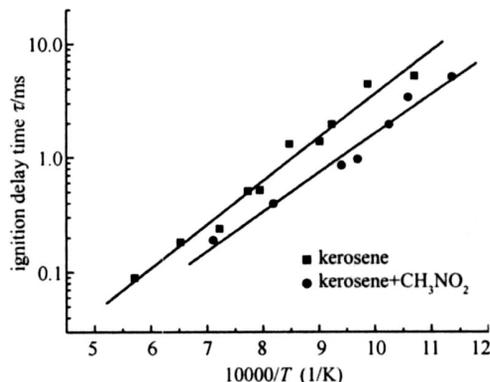


图 6 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 对煤油点火延时的影响

Fig. 6 Effect of CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> on ignition of kerosene

## 2 结 论

在 JP-10 和煤油点火特性激波管实验的基础上,进行了点火促进剂硝基甲烷 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>、二氯甲烷 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 对典型的高碳数碳氢燃料 JP-10 和煤油点火特性影响的实验。当促进剂加入量约为 JP-10 的 10% ~ 20% (摩尔比),质量比为 5% ~ 12% 时,实验观测到明显的点火促进作用。在 1100K 时,添加 10% (摩尔比) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 使 JP-10 的点火延时时间缩短了 70%。对 JP-10 的点火促进效率是:CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,有效温度区范围 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,高效的促进剂有效温度范围向高温延伸。当 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 的加入量占煤油的 10% ~ 15% (摩尔比),质量比约为 5% 时,对煤油点火有明显的促进作用,在 1000K 时使煤油点火延时时间缩短了 50%。

### 参考文献:

- [1] TISHKOFF J M, DRUMMOND J P, EDWARDS T, and NEJAD A S. Future direction of supersonic combustion research [R]. Air Force/NASA Workshop on Supersonic Combustion, AIAA 97-1017, 1997.
- [2] NORTHAM GB ed., Workshop Report: Combustion in supersonic flow [C]. 22nd JANNAF Combustion Meeting Proceedings, CPIA Publication 432, Vol. 1, 1985.
- [3] BEACH HL. Supersonic combustion status and issues, in major topics in combustion [C]. Hussaini, Kumar and Voigt, eds., Springer Verlag, NY, 1992.

(下转第 45 页)

值大于外翼相同迎角下的压力系数  $C_p$  值, 内翼占主导地位, 小迎角时外翼压力系数  $C_p$  值大于内翼相同迎角下的压力系数  $C_p$  值, 外翼占主导地位, 尤其是在跨声速流中更为突出, 兼顾了大小迎角之间的矛盾;

(3) 超声速时, 内、外翼压力系数  $C_p$  随迎角变化规律优于亚、跨声速, 兼顾了亚、跨、超声速气动特性;

(4) 在亚声速流动中, 外翼压力分布规律性好, 曲线平均斜率大, 气动力特性优于内翼。

#### 参考文献:

- [1] 方宝瑞等. 飞机气动布局设计[M]. 北京: 航空工业出版社, 1977.
- [2] KULFAN R M. Wing geometr effects on leading edge vortices [R]. AIAA Paper, 1979, 79-7872.
- [3] 冯亚南, 郑波, 权少平. 双三角翼的翼面压力分布与空间涡态相关分析[J]. 空气动力学学报, 1999, 17(2): 150-154.
- [4] THOMPSONSA. The unsteady aerodynamics of a delta wing undergoing case amplitude pitching motion [R]. AD-A251843. 1999, 285-289.
- [5] DAVIDSON D F, HORNING D C, HANSON R K and HITCH B. Shock tube ignition time measurements for n-Heptane/O<sub>2</sub>/Ar mixtures with and without additives [C]. Proceedings of 22nd International Symposium on Shock Waves, Imperial College, London, UK, 1999, 191-194.
- [6] WANG S, GOU H J, FAN B C, HE Y Z, ZHANG S T, CUI J P. Shock tube study of JP-10 ignition delay time [J]. Chinese Journal of Chemical physics, 2007, 20(1): 60-64.
- [7] 王苏, 范秉诚, 何宇中, 等. 激波管中煤油点火延时的测量 [C]. 第 11 届全国激波与激波管学术讨论会论文集 [A]. 四川, 绵阳, 2004.
- [8] 范秉诚, 崔季平. 魔洞型单脉冲激波管, 气动实验与测量控制 [J]. 1990, 4(3): 58-62.
- [9] 勾华杰, 王苏, 范秉诚, 等. 激波管中测量 JP-10 点火延时的吸附问题研究, 实验流体力学 [J]. 2006, 20(4): 69-72.

#### (上接第 28 页)

- [4] DAVIDSON D F, HORNING D C, HANSON R K and HITCH B. Shock tube ignition time measurements for n-Heptane/O<sub>2</sub>/Ar mixtures with and without additives [C]. Proceedings of 22nd International Symposium on Shock Waves, Imperial College, London, UK, 1999, 191-194.
- [5] SIDHU S S, GRAHAM J L, KIRK D C and MAURICE L Q. Investigation of effect of additives on ignition characteristics of jet fuels: JP-7 and JP-8 [C]. Proceedings of 22nd International Symposium on Shock Waves, Imperial College, London, UK,

- [6] WANG S, GOU H J, FAN B C, HE Y Z, ZHANG S T, CUI J P. Shock tube study of JP-10 ignition delay time [J]. Chinese Journal of Chemical physics, 2007, 20(1): 60-64.
- [7] 王苏, 范秉诚, 何宇中, 等. 激波管中煤油点火延时的测量 [C]. 第 11 届全国激波与激波管学术讨论会论文集 [A]. 四川, 绵阳, 2004.
- [8] 范秉诚, 崔季平. 魔洞型单脉冲激波管, 气动实验与测量控制 [J]. 1990, 4(3): 58-62.
- [9] 勾华杰, 王苏, 范秉诚, 等. 激波管中测量 JP-10 点火延时的吸附问题研究, 实验流体力学 [J]. 2006, 20(4): 69-72.