

硅烷对 JP10 和煤油点火特性影响的激波管研究¹⁾

王 苏²⁾ 范秉诚 何宇中 崔季平

(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 JP10 和煤油点火特性激波管实验的基础上, 实验研究了硅烷对这两种典型高碳数碳氢燃料点火特性的影响. 在预加热到 70°C 的激波管上, 采用缝合运行条件获得了近 7 ms 的实验时间, 将实验延伸至低温区. 采用气相色谱分析和高精度真空仪直接测定压力相结合的方法, 确定了燃料气相浓度, 解决了高碳数碳氢燃料点火激波管实验时由于管壁吸附影响燃料气相浓度确定的困难. 实验记录了点火过程中 OH 自由基发射强度变化, 并作为判断点火发生的标志. 实验温度范围 880~1800 K, 压力范围 0.16~0.53 MPa. 当硅烷加入量约为燃料的 10%~15%(摩尔比), 质量比为 2%~3%, 观测到明显的点火促进作用. 该研究对超燃研究中发动机设计、燃料选择等方面具有直接的工程意义, 也可用于检验燃烧化学动力学模型的合理性.

关键词 点火延时, 促进剂, 硅烷, JP10, 煤油, 激波管

中图分类号: O643.2, O354.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0459-1879(2007)04-0460-06

引 言

硅烷的氧化和点火在超声速燃烧和材料制备领域都是重要的研究问题. 由于具有自燃性, 在超燃吸气发动机中使用硅烷作为点火促进剂受到重视, 特别是在以碳氢化合物为燃料的超声速燃烧中. 在超燃发动机中, 燃烧室高速流动状态导致燃料的驻留时间与其燃烧化学反应的特征时间可比, 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. 硅烷还是材料制备中硅的主要来源, 在半导体材料领域得到广泛应用.

有关硅烷氧化和点火的研究也取得了一些进展, 实验测定了硅烷自身燃烧和添加硅烷对氢气燃烧点火特性的影响^[1,2], 提出了硅烷氧化和点火的化学动力学机理, 并对硅烷燃烧过程进行了数值模拟研究^[3~6]. McLain 等人在激波管中利用点火后 5 区压力突升作为点火标志, 实验测定了添加硅烷对氢气燃烧点火的影响^[1]. 近年来, Petersen 等人在激波管中采用记录 OH 和 CH 自由基发射光强度变化, 对硅烷自身的高温热解和氧化, 以及在氢、甲烷、乙炔燃烧时添加硅烷对点火的促进效果进行了实验研究, 并在此基础上进行了数值模拟, 以评估添加硅烷对氢、甲烷燃烧点火促进机理的详细化学

动力学模型^[7,8]. 但是, 这些实验和数值模拟研究都是以硅烷对氢气和低碳数碳氢化合物甲烷、乙炔燃烧的点火促进作用为研究对象, 缺乏在超燃研究中更为关注的高碳数碳氢燃料在添加硅烷后的点火特性研究. 本文采用激波管实验研究硅烷对超燃中典型高碳数碳氢燃料 JP10 和煤油的点火促进作用. 这些实验结果对超燃研究中发动机设计、燃料选择等方面具有直接的工程意义, 同时也提供了基本的燃烧实验数据可用于检验燃烧化学动力学模型的合理性.

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需求, 其点火延时时间范围在 10 μ s 到 10 ms 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.

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的化学激波管中进行, 激波管低压室长 1.8 m, 高压室长 2.0 m, 内径均为 4.4 cm^[9]. 采用涡轮

2006-09-20 收到第 1 稿, 2007-01-22 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金资助项目 (90305021).

2) E-mail: suwang@imech.ac.cn

分子泵使实验系统极限真空度达到 0.013 Pa, 系统漏率小于 6×10^{-3} Pa/min. 激波管低压段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. 低压段实验样品的进样方式, 采用先注入硅烷 SiH_4 和燃料, 再充入氧化剂 O_2 和稀释剂 Ar , 在激波管中实现燃料与氧化剂的混合. 反射激波后 5 区条件由测定的激波速度根据一维激波关系确定, 并且考虑了少量燃料和 SiH_4 对混合气体比热比和声速的贡献, 其中煤油以替代物 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 计算. 在低压段尾部紧靠后端盖的侧壁上开有直径 6 mm 的石英光学观察窗口, 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. 由于点火后燃烧波的压缩效应, 光学观察窗口与低压段尾盖有距离时将影响点火延时时间的观测值, 特别是在点火延时时间小于 1 ms 时需要燃烧波的压缩效应进行修正^[10]. 在本实验中光学窗口紧靠尾盖, 可以不考虑燃烧波的压缩效应. 在低压段尾部装有采样口连接气相色谱仪, 可以采样对实验气体进行组分分析. 压力传感器和光信号输入瞬态 A/D 转换器记录和处理, 实验装置如图 1 所示.

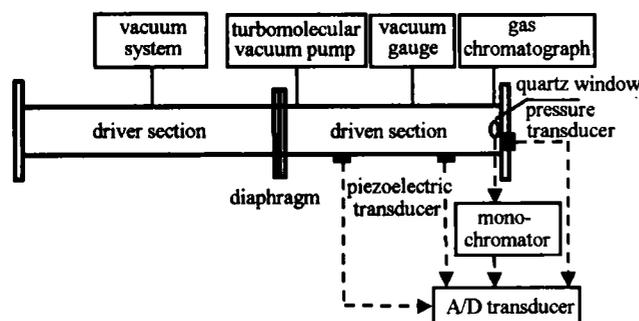


图 1 实验激波管装置图

Fig.1 Schematic of experimental shock tube

在较低温度条件下, 高碳数碳氢燃料的点火特性对超燃研究更为重要. 但在低温条件下燃料点火延时增长, 需要更长的实验观测时间. 本实验采用激波管缝合运行条件, 获得达 7ms 的实验观测时间, 将实验推至低温区. 具体措施是采用一定比例的 N_2 与 He 的混合气体代替纯 He 作为高压室驱动气体, 以降低激波管 3 区声速满足缝合条件. 为了使充入的 N_2 气和 He 气混合均匀, 采用了分段混合配气的方法, 即先向激波管高压段充入 He 气至一定的压力, 然后充入要求量的 N_2 气, 再充入 He 气至最后要求的值. 这样分 3 次充气有利于 N_2 和 He 在高压段的混合, 实验证明这种充气方式可以避免高压段气体

混合不均造成激波运动速度不稳定的情况出现.

由于高碳数碳氢燃料室温下蒸气压较低, 在激波管壁存在严重的吸附, 燃料气相浓度的不确定性成为液态燃料点火延时激波管实验测量误差的主要来源^[11]. 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(内装氩气和氧气混合气体作为稀释气)预热并在实验过程中恒定在 70°C . 在达到极限真空条件下, 向低压段注入燃料样品 10 min 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 区压力和 OH 自由基在 306.5 nm 处发射强度的变化, 并作为判断燃料点火的标志. 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段中燃料吸附平衡时蒸气压力, 以确定其气相浓度. 薄膜真空计的测量范围为 $1.3 \sim 10^5$ Pa, 在 1000 Pa 以下的测量精度为 0.1 Pa. 选择注入燃料样品 10 min 后破膜是为了确保 JP10 和煤油在激波管壁达到吸附平衡并达到气相组分的完全混合.

本文采用激波管实验方法, 研究添加促进剂硅烷 SiH_4 对 JP10 和煤油点火特性的影响. 以不添加促进剂 SiH_4 时纯 JP10 和煤油点火延时特性的实验为基础^[12,13], 在燃料中添加硅烷后, 在激波管上进行点火延时的对比实验, 并选取化学当量比 $\phi = 0.5$ 的点火条件进行对比实验. 在添加硅烷后, 化学当量比仍然只由碳氢燃料和氧气的摩尔比决定.

1.1 硅烷对 JP10 点火的促进作用

经色谱检验, 实验所用 JP10 样品纯度为 98.5%. JP10 在激波管壁存在明显的吸附, 在激波管恒温于 70°C 时约 5 min 达到吸附平衡^[14]. 由于存在管壁吸附并对燃料气相浓度的确定产生影响, 实验没有采用在配气罐中预混燃料与氧化剂, 而采用直接向激波管中注入纯 SiH_4 和 JP10 的进样方式, 然后再充入氧化剂 O_2 和稀释剂 Ar , 在激波管中实现燃料与氧化剂的混合. 实验首先注入 SiH_4 , 测量压力后再注入 JP10, 混合 5 min 后 JP10 达到吸附平衡, 真空计读出 JP10 和 SiH_4 的总蒸气压值, 减去 SiH_4 的分压就可以得到 JP10 气相的实际浓度.

激波管恒温于 70°C , 低压段真空度至 0.013 Pa, 充入适量的 SiH_4 气体(纯度 99.99%), 再注入 JP10 样品 10 μl , 在 JP10 蒸发、吸附并与 SiH_4 混合 5 min 后充入稀释气(6.72% O_2 +93.28% Ar)至 13.33 kPa, 再混合 5 min 后破膜. 为了验证燃料蒸气与充入的氩氧稀释气预混 5 min 后已达到混合均匀, 把混合时间由

5 min 延长至 30 min, 其它实验条件不变, 实验获得的点火延时时间相同, 证明预混 5 min 已达到混合均匀. 破膜激波产生后, 由压力传感器和光电倍增管记录下反射激波后 5 区压力 P_5 和 OH 自由基发射谱信号. 典型的实验记录如图 2 所示, P_5 线代表反射激波产生和 5 区压力的变化, I_{OH} 为 OH 自由基在 306.5 nm 处发射强度的变化. 由图可见, 光信号突升与压力突升几乎同步, 并明确可分辨出点火发生的时间. 以一直线拟合反射激波后 OH 自由基发射强度急剧上升段, 并外推与基线相交所对应的时间与激波跃变的时间差就是点火延时时间 τ_{ig} . 并且, 采用自由基发射信号辨别点火的发生比采用压力突升更灵敏和准确. 通过多组实验确定, 当 SiH_4 加入量为 JP10 的 10%~15% (摩尔比), 质量比为 2%~3%, 观测到明显的促进效果. 在实验 5 区温度范围 1065~1800 K, 压力范围 0.18~0.53 MPa, 所有的点火延时时间作为温度倒数的函数呈现出良好的相关性, 结果如图 3 所示. 由图可以看到, SiH_4 对 JP10 点火的促进效

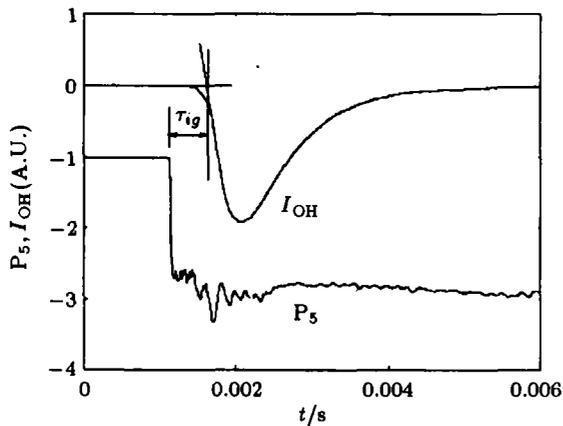


图 2 典型的 P_5 和 OH 发射信号实验记录

Fig.2 Typical experimental measurement of P_5 and OH signal
(0.05% SiH_4 +0.38%JP10+6.7% O_2 +93%Ar, $T_5=1230$ K)

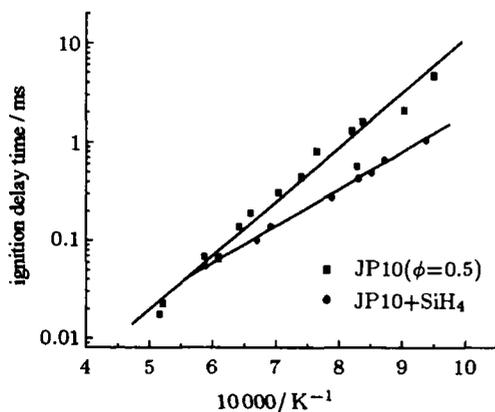


图 3 SiH_4 对 JP10 点火延时的影响

Fig.3 Effect of SiH_4 on ignition of JP10

果明显, 温度愈低促进效果愈强, 有效温度区为 1800 K 以下. 在 1100 K, 加入 SiH_4 后 JP10 的点火延时时间从 3.7 ms 缩短为 0.87 ms, 降低了 76%. 在 1500 K, JP10 的点火延时时间则从 0.17 ms 缩短到 0.10 ms, 降低了 41%.

1.2 硅烷对煤油点火的促进作用

实验用样品煤油为经过馏份分割除去芳烃的改进煤油, 成分相当复杂, 主要是高碳数碳氢化合物的混合物, 碳数分布从 9 到 12, 其色谱图如图 4 所示. 经过标定, 图中保留时间为 17.733, 21.993, 25.967, 30.016, 33.780 的色谱峰分别为含碳数 9, 10, 11, 12, 13 的正烷烃, 其余的小峰为各种支链和饱和态的同分异构体和衍生物.

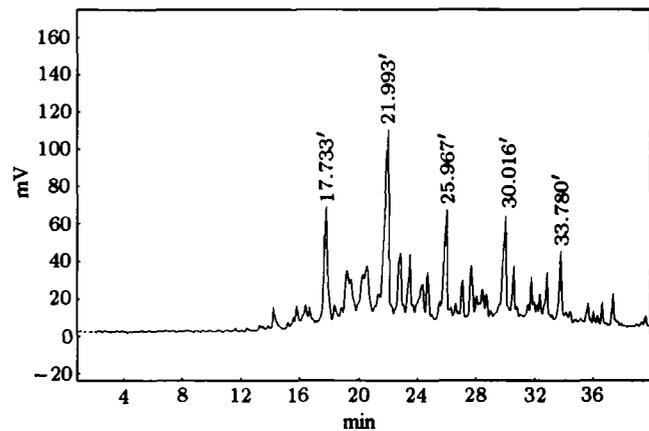


图 4 实验煤油色谱图

Fig.4 Chromatogram of kerosene

煤油在激波管壁也存在严重的吸附, 按照它们的平均分子量计算 (通常以 $C_{10}H_{22}$ 作为混合物的替代物), 注入 20 μ l 的煤油, 理论上的蒸气压值应该为 90 Pa, 但是实验获得的最高气压值约为 50 Pa. 由于不同碳数的碳氢化合物在管壁吸附程度不同, 导致激波管中煤油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. 为了确保激波管中煤油的气相成分和原始液相基本相同, 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: 2 ml 煤油 + 0.2 ml 正癸烷 + 0.6 ml 正十一烷 + 2 ml 正十二烷, 这种实验配制煤油在激波管中的吸附曲线如图 5 所示. 从图中可知, 煤油在激波管壁达到吸附平衡

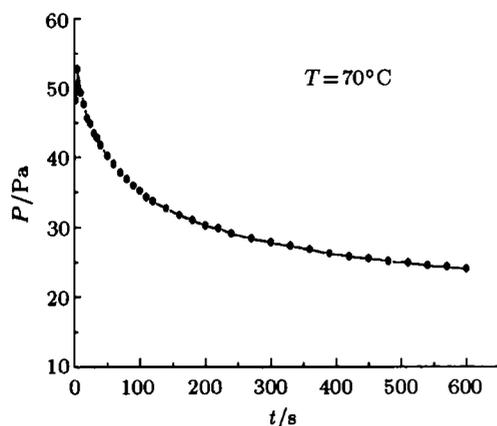
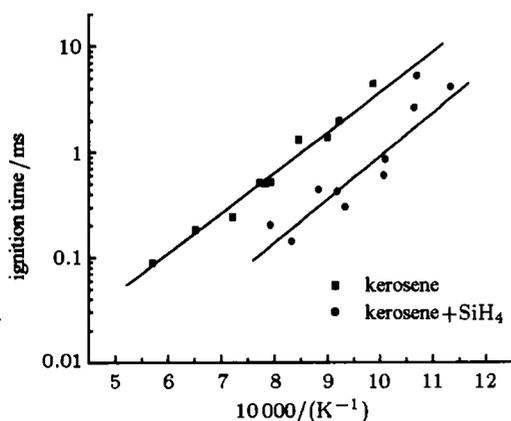


图 5 配制煤油在激波管内的吸附曲线

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

较慢, 10 min 基本达到吸附平衡.

在煤油中添加促进剂的点火实验中, 稀释气的配制方式与 JP10 实验相同, 只是配气组分为: 10%O₂+90%Ar. 不添加 SiH₄ 时的纯煤油点火基线采用原有 $\phi = 0.25$ 煤油点火实验数据^[13]. 本次实验煤油的进样方式采用将液体煤油直接注入处于真空状态的激波管低压段中. 原有纯煤油实验采用气相色谱法进行煤油气相浓度的确定, 但经过采用本次实验所用高精度真空仪直接测定针注煤油的蒸气压, 并以 C₁₀H₂₂ 作为煤油替代物计算煤油气相浓度, 原有实验的数据应为 $\phi = 0.5$ 时的结果. 采用与 JP10 完全相同的实验方法进行 SiH₄ 对煤油点火促进效果的激波管实验, 首先将 SiH₄ 充入激波管中, 再注入配制煤油, 然后充入的稀释气为 10%O₂+90%Ar. SiH₄ 的加入量为煤油的 10%~15%(摩尔比), 相应的质量比约为 2%~3% 时, 实验观测到明显的点火促进作用. 实验 5 区温度范围 880~1260 K, 压力范围 0.16~0.28 MPa. 将测定的点火延时时间作为温度倒数的函数表示 SiH₄ 对煤油点火的促进效果如图 6

图 6 SiH₄ 对煤油点火延时的影响Fig.6 Effect of SiH₄ on ignition of kerosene

所示, SiH₄ 促进效果明显. 与对 JP10 点火的促进作用存在有效温度区间不同, 在整个实验温度范围 SiH₄ 对煤油点火都有明显的促进作用. 加入 SiH₄ 使煤油点火延时在 1000 K 从 3.6 ms 缩短到 0.91 ms, 降低了 75%. 在 1220 K 则从 0.75 ms 缩短到 0.16 ms, 降低了 79%.

2 结 论

在预加热的激波管上, 采用缝合运行条件获得了近 7ms 的实验时间, 将实验推至低温区, 实验温度下限达 880 K. 采用高精度真空仪直接测定注入激波管中 JP10 蒸气压, 获得了 JP10 气相浓度. 采用气相色谱分析和高精度真空仪测定压力相结合的方法, 确定了煤油气相浓度, 解决了高碳数碳氢燃料激波管实验时管壁吸附影响燃料气相浓度确定的困难. 为了顾及煤油中不同成分吸附程度的不同, 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, 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. 采用压力传感器、单色仪和光电倍增管记录得到了完整的点火过程引起的压力变化和 OH 自由基发射谱强度变化, 并以 OH 自由基在 306.5 nm 处发射谱强度变化作为判断点火发生的标志.

在纯 JP10 和煤油点火特性激波管实验的基础上, 进行了添加 SiH₄ 对这两种典型的高碳数碳氢燃料点火特性影响的实验, 实验温度范围 880~1800 K, 压力范围 0.16~0.53 MPa. 当 SiH₄ 加入量约为 JP10 的 10%~15%(摩尔比), 质量比为 2%~3%, 实验观测到明显的点火促进作用, 有效温度范围为低于 1800 K. 在 1100 K 时, 加入 SiH₄ 后 JP10 的点火延时时间从 3.7 ms 缩短为 0.87 ms, 缩短了 76%. 当 SiH₄ 的加入量为煤油的 10%~15%(摩尔比), 相应的质量比约为 2%~3%, 对煤油点火有明显的促进作用, 而且在实验温度范围内都观测到 SiH₄ 对煤油点火的促进作用. 在 1000 K 时, 加入 SiH₄ 使煤油点火延时时间从 3.6 ms 缩短到 0.91 ms, 缩短了 75%.

参 考 文 献

- 1 McLain AG, Jachimowski CJ, Rogers RC. Ignition of SiH₄-H₂-O₂-N₂ behind reflected shock waves. NASA Technical Paper 2114, 1983
- 2 Kondo S, Tokuhashi K, Nagai H, et al. Experimental study of spontaneous ignition limit of oxygen-lean silane mixtures. *Combustion and Flame*, 1994, 97: 296~300

- 3 Lewis MJ, Chang JS. Joint Jet-A/Silane/Hydrogen reaction mechanism. *J Prop Power*, 2000, 16(2): 365~367
- 4 Jachimowski CJ, McLain AG. A chemical kinetics mechanism for the ignition of Silane/Hydrogen mixtures. NASA Technical Paper 2129, 1983
- 5 Britten JA, Tong J, Westbrook CK. A numerical study of silane combustion. *Proc Comb Inst*, 1990, 23: 195~202
- 6 Golovitchev VI, Bruno C. Numerical study of the ignition of Silane/Hydrogen mixtures. *J Prop Power*, 1998, 15(1): 92~96
- 7 Petersen EL, Kalitan DM, Rickard MJA. Reflected-shock ignition of SiH₄/H₂/O₂/Ar and SiH₄/CH₄/O₂/Ar mixture. *J Prop Power*, 2004, 20 (4): 665~675
- 8 Kalitan DM, Hall JM, Petersen EL. Ignition and oxidation of ethylene-oxygen-diluent mixtures with and without silane. *J Prop Power*, 2005, 21(6): 1045~1056
- 9 范秉诚, 崔季平. 魔洞型单脉冲激波管. 气动实验与测量控制, 1990, 4(3): 58~62 (Fan Bingcheng, Cui Jiping. Single-pulse shock tube with a magic hole. *Aerodynamic Experiment and Measurement and Control*, 1990, 4(3): 58~62 (in Chinese))
- 10 Petersen EL, Davidson DF, Hanson RK. Ignition delay times of ram accelerator CH₄/O₂/diluent mixtures. *J Prop Power*, 1999, 15(1): 82~91
- 11 Davidson DF, Horning DC, Hanson RK. Shock tube ignition time measurements for N-heptane/O₂/Ar and JP-10/O₂/Ar mixtures. AIAA Paper 99-2216, 1999
- 12 Wang S, Gou HJ, Fan BC, et al. Shock tube study of JP-10 ignition delay time. *Chin J Chem Phys*, 2007, 20(1): 48~52
- 13 王苏, 范秉诚, 何宇中等. 激波管中煤油点火延时的测量. 第 11 届全国激波与激波管学术讨论会论文集, 四川, 绵阳, 2004.9, 254 (Wang Su, Fan Bingcheng, He Yuzhong, et al. Shock tube ignition time measurements for kerosene. In: Proc. of 11th Chinese Symposium on Shock Waves, China, Mi- anyang, 2004.9, 254 (in Chinese))
- 14 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, 2006, 20(4): 69~72 (Gou Huajie, Wang Su, Fan Bingcheng, et al. Experimental studies of the adsorption in shock tube measurements of the JP-10 ignition delay time. *J Experiments in Fluid Mechanics*, 2006, 20(4): 69~72 (in Chinese))

EFFECT OF SILANE ON IGNITION CHARACTERISTICS OF JP10 AND KEROSENE AS SHOWN IN SHOCK TUBE STUDY¹⁾

Wang Su²⁾ Fan Bingcheng He Yuzhong Cui Jiping

(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 JP10 and kerosene, experiments were carried out to study the effect of silane addition on ignition characteristics of these two typical heavy hydrocarbon fuels behind reflected shock waves over the temperature range of 880~1 800 K and pressure range of 0.16~0.53 MPa.

A longer observation time is required as the ignition time increases at the lower temperature region. The shock tube worked under conditions for a tailored interface, resulting in an observation time of about 7 ms, and the lower temperature bound of experiments was extended in the current study. The uncertainty in the concentration of the fuel vapor due to the adsorption of the fuel vapor on the shock tube wall is one of the largest sources of errors in ignition time measurements of heavy hydrocarbon fuels, thus the gaseous concentrations of JP10 and kerosene were determined in the shock tube by measuring the gas pressure with a high-precision vacuum gauge combined with gas chromatography. Since kerosene is a complex mixture of many hydrocarbon components, the adsorption content of different components differs, so the gas composition different from the liquid composition. In the present study, a simulant modified fuel for kerosene was prepared by adding some heavy hydrocarbon components into the original kerosene in proportion to the adsorption content to compensate the loss in the gas phase through the adsorption. To minimize the degree of adsorption and increase the test

Received 20 September 2006, revised 22 January 2007.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (90305021).

2) E-mail: suwang@imech.ac.cn

fuel vapor pressure, the shock tube was preheated and maintained at 70°C throughout the experiments. The conditions behind the reflected shock were calculated from the incident shock speed using the one-dimensional shock relations. A quartz window was installed on the sidewall very close to the endplate of the driven section to monitor the emission from the ignition process in the reflected shock region. The emission focused through a lens was detected by using a photomultiplier after passing through a monochromator centered at the emission line of OH radical at 306.5 nm as a marker to identify the instant of ignition.

When the molar ratio of the added silane with the fuel was in the range of 10%~15%, the corresponding mass ratio was 2%~3%, a significant reduction in the ignition delay time was observed experimentally. An increase of the addition of silane shortened the ignition delay for JP10 at the lower end of temperature range studied. Specifically, the ignition time for JP10 decreased from 3.7 to 0.87 ms at 1100 K and from 0.17 to 0.10 ms at 1500 K. By contrast, the addition of silane shortened the ignition delay for kerosene throughout the temperature range considered. Specifically, the ignition time for kerosene decreased from 3.6 to 0.91 ms at 1000 K and from 0.75 to 0.16 ms at 1220 K. The results presented herein are useful for the engine design and fuel selection in supersonic combustion researches, and also can be used to validate chemical kinetics models of heavy hydrocarbon fuel combustion with silane addition.

Key words ignition delay time, enhancer, silane, JP10, kerosene, shock tube