研究简报

低稀释度条件下乙烯点火特性的激波管研究[1)]

梁金虎[*,†] 胡弘浩[*,†] 王 苏[†,2)] 张胜涛[*] 范秉诚[†] 崔季平[†]

[*] (重庆大学化学化工学院，重庆 400044)

[†](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 在激波管中利用反射激波后高温环境加热燃料，以燃料点火过程中氢氧自由基特征发射光谱强度的急剧变化作为点火发生的标志，在温度范围 800~1 650 K，压力 0.2 MPa, 0.7 MPa, 1.2 MPa，化学当量比为 0.5, 1, 2, O_2 浓度为空气含量 20% 的条件下，进行了 $C_2H_4/O_2/Ar$ 混合气在低稀释度条件下点火特性的实验研究. 获得了乙烯点火延时随温度、压力、化学当量比、燃料以及氧化剂浓度等参数变化的拟合关系式. 对乙烯点火转爆轰现象进行了初步观察，考察了初始温度对乙烯点火特性以及点火转爆轰的影响.

关键词 点火延时，乙烯，爆轰，激波管

中图分类号：O362 **文献标识码**：A doi：10.6052/0459-1879-13-027

引 言

在超燃发动机中，气体的高速流动状态导致其在燃烧室内的驻留时间通常只有几个毫秒，与驻留时间可比的碳氢燃料点火延时成为燃烧室工作状态非常重要的参数.

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，同时也是其他高碳数碳氢燃料热裂解过程中的重要小分子产物. 因此，乙烯一直是碳氢燃料点火特性及燃烧动力学研究中的模型燃料 [1-2]. 国外已进行的大量乙烯点火特性研究工作主要集中在高稀释度条件下 (惰性稀释气体含量大于 90%)，针对实际工程的低稀释度条件下 (氧化剂与惰性气体比例接近空气) 的研究相对较少 [3]. Brown 等 [4] 通过激波管实验研究了乙烯在 Ar 和 N_2 两种稀释环境中的点火特性，惰性气体比例为接近空气的 75%，实验压力 0.1~0.4 MPa、温度范围 1 200~2 200 K. Suzuki 等 [5] 在低稀释度 (稀释气 Ar 含量为 70%) 环境中测定了不同当量比乙烯的点火特性，温度范围为 900~1 250 K，压力范围为 0.1~0.32 MPa，结果显示乙烯的点火延时在低温区和高温区具有不同的点火活化能. Tereza 等 [6] 在激波管中测定了乙烯的点火延时，稀释气体 Ar 的浓度为 77% 和 65%，结果显示在给定的压力下乙烯点火延时与当量比无关. 上述研究稀释度为 70% 左右，接近空气中惰性气体 N_2 的浓度，但都是在不太高的压力下进行，温度范围也在 1 000 K 以上. 2010 年，Saxena 等 [7] 研究了较高压力 (0.2~1.8 MPa) 条件下乙烯点火特性，实验仍然是在 90% 以上的高稀释度条件下进行. 已发现碳氢燃料高压下点火延时实验数据与由常压下所建模型得到的模拟结果存在较大的差异，因此有必要对高压下碳氢燃料点火特性进行进一步研究.

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. 为了研究污染效应对点火及燃烧的影响，需要选择有代表性的碳氢燃料. 乙烯是高碳数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不仅为丰富碳氢燃料燃烧机理提供重要的基础数据，也为进一步研究污染效应奠定了基础.

本文选取发动机实际空气氧气浓度 (摩尔分数 20%) 的低稀释度条件 (惰性稀释气 Ar 摩尔分数 75%)，在较大压力范围 (0.2, 0.7, 1.2 MPa)、较宽温度区域 (800~1 650 K)，对乙烯点火特性进行激波管实验研究，同时考察实验初始温度对燃料点火特性和点火转爆轰特性的影响.

1 实验方法

实验在中科院力学所高温气体动力学国家重点实验室的高温高密度激波管上进行，激波管全长

2013–08–13 收到第 1 稿，2013–09–05 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金资助项目 (90916017).

2) 王苏，副研究员, 主要研究方向：高温气体特性的激波管实验. E-mail: suwang@imech.ac.cn

7.2 m，其中高压段长 3 m，低压段长为 4 m，中间双膜段 0.2 m，全管内径均为 0.1 m，采用双膜结构 [8]. 激波管低压室外壁用加热带和保温材料包覆，可以改变管壁温度使实验气体处于不同的初始温度. 低压室最大漏率在 1 Pa/min 以下. 激波速度由低压室侧壁和端盖处的 3 个压电传感器进行测量，它们之间的距离分别为 0.5 m，随激波运行方向 3 个传感器分别标记为 Probe1, Probe2, Probe3. 反射激波后 5 区压力由端盖处的 Probe3 记录. 靠近低压室端盖处开有一内径为 8 mm 的石英光学窗口，实验时通过此窗口由单色仪测定 OH 自由基在 306.5 nm 处发射光谱强度的变化，作为判定乙烯点火发生的依据. 压力传感器和单色仪通过 A/D 转换连接电脑.

通过 3 个压力传感器记录的激波速度，利用一维正激波关系获得反射激波后 5 区状态，本文采用 Gaseq 软件 [9] 计算 5 区的温度和压力. 实验中当测定的点火延时时间超过 3ms 时，采用缝合接触面运行，激波管实验时间可以扩展到 6~8 ms.

实验中选取 OH 自由基在 306.5 nm 处的特征发射光谱强度突越作为点火发生的时间. 点火延时即为从反射激波后 5 区平台形成到点火发生的这段时间. 图 1 是典型的激波管点火实验记录，t = 3.83 ms 时开始形成 5 区平台，t = 5.08 ms 时为 OH 自由基发射谱强度的突越点，二者之差 (1.25 ms) 即为此条件下乙烯的点火延时.

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. 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大约有 10%~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 [10].

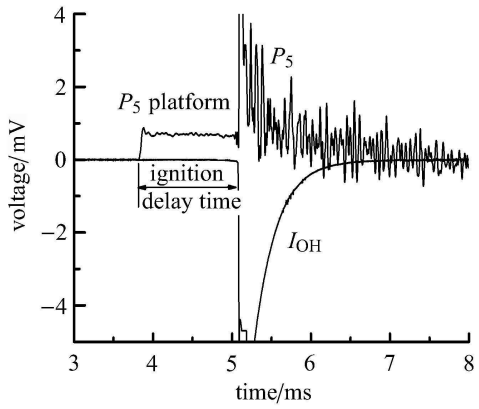


图 1 典型实验信号记录

Fig. 1 Typical signal records

2 实验结果与讨论

2.1 压力和当量比对乙烯点火延时的影响

通过激波管实验分别测量了初始温度 T_1 = 408 K，当量比 Φ = 0.5, 1, 2，压力 0.2, 0.7, 1.2 MPa 时乙烯点火延时时间. 点火延时随温度变化基本满足阿累尼乌丝 (Arrhenius) 关系，通常将点火延时时间的对数 $\lg t_{ign}$ 与温度的倒数 $1/T$ 作图，纵坐标取对数坐标，横坐标以 1 000 乘以温度的倒数，即 $1\,000/T$，结果如图 2 和图 3 所示. 图中显示，乙烯的点火延时分别随温度升高、压力升高以及当量比的降低而减小.

在压力较高时，相同压力不同当量比 Φ 之间的数据基本是平行的. 这说明在恒定压力下改变当量比，燃料的点火活化能基本上没有发生变化. 这是因为改变当量比实际上是改变了燃料混合物中燃料与氧化剂的相对浓度，而燃料和氧化剂的浓度的改变一般不会对点火发生前的基元化学反应的速率常数

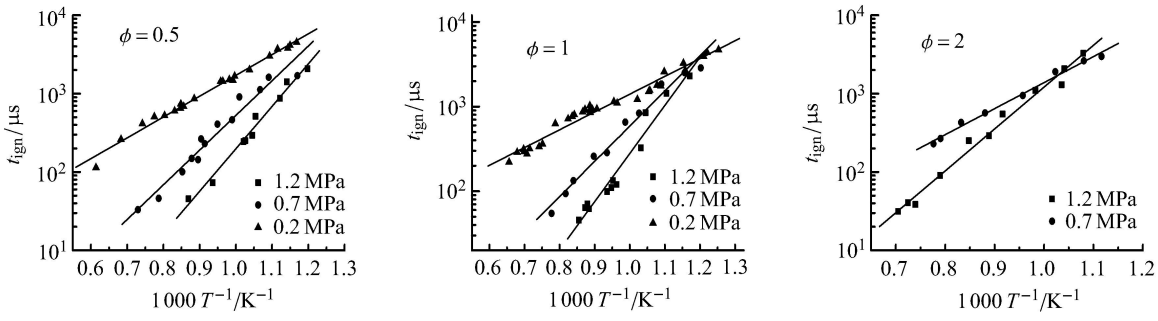


图 2 不同压力乙烯点火延时时间

Fig. 2 Ignition delay times with different pressures

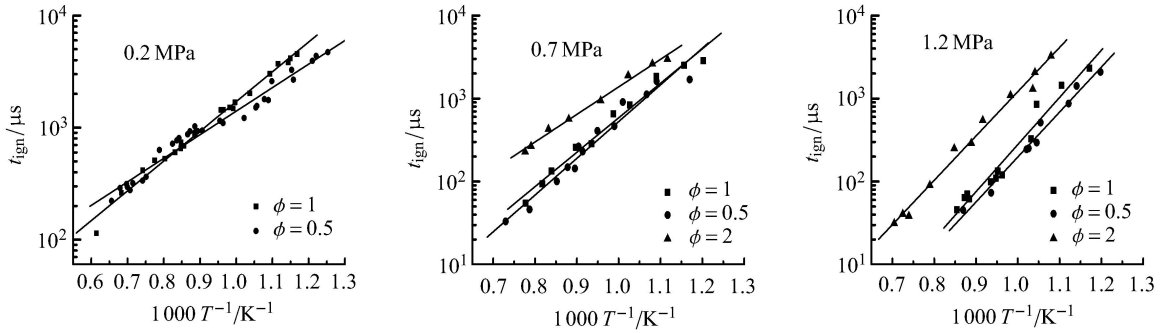


图 3 不同当量比乙烯点火延时时间

Fig. 3 Ignition delay times with different equivalence ratios

产生影响，因此基本上不会对点火活化能造成改变. 图 2 显示在相同当量比不同压力之间的点火数据呈现交叉现象，表现为乙烯点火活化能随压力的升高而增加. 这一现象在大多数碳氢燃料的研究中未被提及，但 Saxena 等 [7] 和 Horning[11] 在对乙烯点火的研究中也观察到了这一现象. 这一现象的发生与燃料前期裂解机制有关，Horning[11] 认为乙烯点火过程中初期裂解反应 $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_3+H+M$ 对乙烯的点火具有很大的影响. 这是一个第三体参与的乙烯脱氢反应，其反应速率常数与压力有密切的关系，此反应的速率常数对温度的敏感性在高压下要大于低压状态，这将导致乙烯点火延时在高压下对温度更加敏感，表现为乙烯在相同当量比下的点火活化能随着压力的升高而增加.

图 3 显示在当量比 Φ 较小时 (Φ = 0.5, 1)，乙烯点火延时与当量比的依赖性不高，这与 Tereza 等 [6] 实验结果类似. 但是，在本实验中当量比 Φ = 2 时乙烯点火时间完全不同于当量比 Φ 较小时 (Φ = 0.5, 1) 的点火时间，这一点不同于 Tereza 的实验结果.

燃料的点火延时与温度、压力、化学当量比、燃料和氧化剂的浓度等参数有关. 本文对乙烯点火延时与这些参数进行了两种阿累尼乌丝形式的拟合

$$t_{ign} = 2.61 \times 10^{-6}[C_2H_4]^{0.36}[O_2]^{-1.27}[Ar]^{-0.1}\cdot \exp[71\,726/(RT)] \quad (1)$$

$$t_{ign} = 4.98 \times 10^{-2} P^{-0.91}\phi^{0.37} X_{O_2}^{-0.97} \exp[62\,197/(RT)] \quad (2)$$

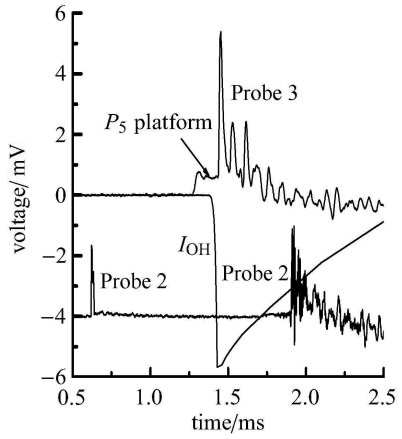
式中，点火延时时间的单位为 μs，[C_2 H_4], [O_2], [Ar] 分别为乙烯, 氧气, 氩气的摩尔浓度 (mol/cm^3)，P 为点火发生时的压力 (MPa)，Φ 为当量比，X_{O_2} 为氧化剂 O_2 的摩尔分数，R 为普适气体常数，T 为点火温度，点火活化能的单位为 J/mol.

2.2 初始温度对乙烯点火特性及点火转爆轰的影响

在本文进行的乙烯激波管点火实验中，采用了工程应用的低惰性气体稀释度条件. 由于燃料和氧化剂浓度较高，激波管点火实验中会观察到激波诱导的乙烯自点火转爆轰现象. 随着点火温度的升高，点火延时时间缩短，当温度升高到一个特定的临界温度后，在 lg t_{ign} 对 1/T 图上点火线出现转折，点火活化能急剧增加. 实验中表现为随温度升高，点火延时大幅缩短，这是进入激波诱导点火转爆轰过渡区的表现.

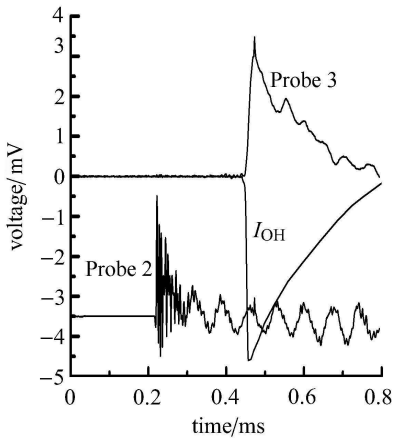
图 4(a) 是实验中观察到反射激波后 5 区发生乙烯点火转爆轰时的压力和光谱信号记录，实验状态为 T_1 = 408 K, Φ = 0.5, P_1 = 11.6 kPa、入射激波速度为 764 m/s. 图中 Probe2 表示沿入射激波运动方向第 2 个压力传感器记录的压力信号，t = 0.62 ms 时的第 1 个信号突越表示入射激波到达此传感器位置，t = 1.91 ms 时的第 2 个信号突越表示入射激波在低压室端盖反射形成反射激波再次传播到传感器 Probe2 的位置. Probe3 表示低压室端盖处的压力传感器记录的信号, t = 1.27 ms 时的突越表示开始形成 5 区平台. 从图 4(a) 中传感器 Probe2 和 Probe3 记录的压力曲线，不仅可以获得入射激波速度，而且可以获得激波在端盖反射后再次传播到 Probe2 处的速度为 782 m/s，此速度已远大于由激波关系预测的反射激波速度 470 m/s. 这预示在反射激波后 5 区由激波诱导乙烯点火后产生的燃烧反应波将加速并追赶和超越反射激波，形成在 2 区气体中传播的爆轰波. 入射激波后 2 区气体速度为 593 m/s，此爆轰波在 2 区气体的传播速度为 782+593=1 375 m/s. 在图 4(a) 的条件下，入射激波后 2 区气体温度为 781K、压力为 59 kPa，此状态下乙烯的 C-J (Chapman–Jouguet) 爆轰速度为 1 544 m/s. 测量的爆轰波的速度略低于 C-J 爆

轰速度，这是因为实验测量的是在端盖到 Probe2 距离内从点火形成燃烧波开始到追赶和超越反射激波后的平均速度，实际上在燃烧波超越反射激波后的瞬态速度是接近甚至大于 C-J 速度. 因此，可以判断在反射激波后 5 区发生了点火转爆轰现象.



(a) 5 区爆轰示意图

(a) The region behind the reflected shock



(b) 2 区爆轰示意图

(b) The region behind the incident shock

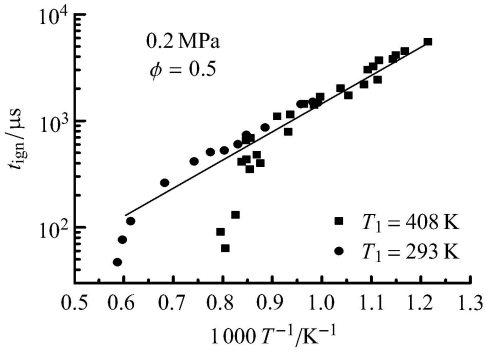
图 4 典型点火转爆轰实验信号记录

Fig. 4 Signal records of the transition of ignition to detonation

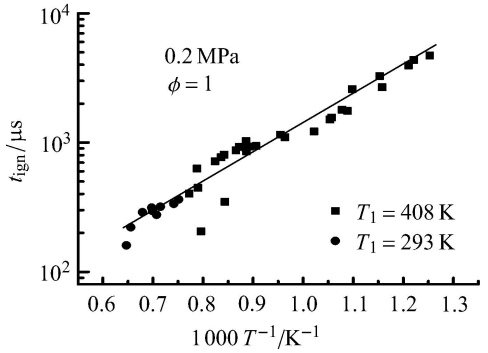
随着激波速度的升高，乙烯点火延时时间进一步缩短，导致在入射激波后 2 区就发生点火转爆轰过程，图 4(b) 给出了这种状态下的一个典型实验记录. 实验条件为 T_1 = 408 K, Φ = 0.5, P_1 = 10.8 kPa. 图 4(b) 显示，在端盖压力传感器 Probe3 处，入射激波几乎没有形成可观察的 5 区平台而直接产生了突越，同时 OH 自由基光谱信号也产生突越，表明在激波到达后立刻发生了点火. 由 Probe2 给出的压力记录，得出激波速度为 1 884 m/s，不仅远大于此时激波管高压驱动状态下能产生的激波速度，也大于此条件下预测的 C-J 爆轰速度 1 637 m/s. 因此，可以判定为过驱动的爆轰波，同时也预示在入射激波后 2 区就已经发生了点火转爆轰现象.

为了考察初始温度对点火转爆轰过程的影响，在初始温度 T_1 = 293 K 条件下进行了乙烯点火实验，并与 T_1 = 408 K 的数据进行对比，结果如图 5 所示. 图 5(a) 显示，Φ = 0.5, T_1 = 408 K，5 区温度为 1 260 K 时进入乙烯点火转爆轰的过渡区；T_1 = 293 K 时，5 区温度升高到 1 660 K 时才进入乙烯点火转爆轰的过渡区. 图 5(b) 显示，当 Φ = 1、初始温度 T_1 分别为 408 K 和 293 K 时，5 区温度分别在 1 310 K 和 1 540 K 时进入乙烯点火转爆轰的过渡区. 以上结果表明，降低初始温度将使进入点火转爆轰的临界温度向高温区移动.

图 5 还显示，在点火温度低于进入点火转爆轰过渡区的临界温度以前，不同初始温度 T_1 = 293 K



(a)



(b)

图 5 初始温度对点火转爆轰的影响

Fig. 5 Effect of initial temperatures on transition of ignition to detonation

和 408 K 所获得的乙烯点火延时的变化趋势是相同的，表明初始温度 T_1 对点火特性是没有影响的.

3 结 论

本文在 O_2 浓度为空气含量的低稀释度条件下，利用激波管实验考察了乙烯点火特性. 在压力分别为 0.2, 0.7, 1.2 MPa，化学当量比 Φ = 0.5, 1, 2，温度范围 800~1 650 K 条件下，测量了乙烯点火延时时间，获得了点火延时随温度、压力、化学当量比、燃料以及氧化剂浓度等参数的依赖关系.

本文通过乙烯点火转爆轰的激波管实验显示，实验初始温度升高，乙烯点火转爆轰临界温度向低温区移动. 通过测量不同初始温度条件乙烯点火延时发现，实验初始温度对乙烯点火特性没有影响.

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: 173-221

2 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. 物理化学学报, 2009, 25: 1618-1622 (Liu Weixiong, Yang Yang, Shao Juxiang, et al. Influence of H_2O and CO_2 contamination in air on the combustion properties of ethylene. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25: 1618-1622 (in Chinese))

3 Varatharajan B, Williams FA. Ethylene ignition and detonation chemistry, Part 1: Detailed modeling and experimental comparison. *Journal of Propulsion and Power*, 2002, 18: 344-3514

4 Brown CJ, Thomas GO. Experimental studies of shock-induced ignition and transition to detonation in ethylene and propane mixtures. *Combustion and Flame*, 1999, 117: 861-870

5 Suzuki M, Moriwaki T, Okuda T, et al. Oxidation of ethylene in shock-tube. *Astronautica Acta*, 1973, 18: 359-365

6 Tereza AM, Slutskii VG, Severin ES. Autoignition of ethylene in shock waves. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 4: 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 Liang JH, Wang S, Hu HH, et al. Shock tube study of kerosene ignition delay at high pressures. *Science China-Physics Mechanics Astronomy*, 2012, 55 (6): 947-954

9 Gaseq Chemical Equilibrium Program. Version 0.79, New York (Columbia University): Computerized Educational Systems, 2005. 01

10 Shen HP, Vanderover J, Oehlschlaeger MA. A shock tube study of iso-octane ignition at elevated pressures: The influence of diluent gases. *Combustion and Flame*, 2008, 155: 739-755

11 Horning DC. A study of the high-temperature autoignition and thermal decomposition of hydrocarbons. [PhD Thesis]. California: Stanford University, 2001. 87-89

(责任编辑：刘希国)

SHOCK TUBE STUDY OF ETHYLENE IGNITION DELAY CHARACTERISTICS AT LOW DILUTION [1)]

Liang Jinhu[*,†]　Hu Honghao[*,†]　Wang Su[†,2)]　Zhang Shengtao[*]　Fan Bingcheng[†]　Cui Jiping[†]

[*](*College of Chemistry and Chemical Engineering*，*Chongqing University*，*Chongqing* 400044，*China*)

[†](*State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics*，*Institute of Mechanics*，*Chinese Academy of Sciences*，*Beijing* 100190，*China*)

Abstract　Ignition delay characteristics of ethylene/O_2/Ar mixtures have been studied behind reflected shock waves in a shock tube by monitoring the steepest rise of the characteristic emission of OH radical at 306.5 nm. Experiments were conducted with low argon dilution, covering a temperature range of 800~1 650 K, at pressures of 0.2, 0.7 and 1.2 MPa, and with equivalence ratios of 0.5, 1 and 2. The oxygen content of the test mixtures was about 20%. The correlation formula of ignition delay dependence on temperature, pressure, equivalence ratios and fuel and oxygen mole fraction was obtained. The transition of ethylene ignition to detonation was observed with different initial temperatures, and the influence of initial temperature on ignition delay characteristics of ethylene was also discussed.

Key words　ignition delay, ethylene, detonation, shock tube

Received 13 August 2013, revised 5 September 2013.

1) The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (90916017).

2) Wang Su, associate professor, research interests: shock tube study of high-temperature gas characteristics. E-mail: suwang@imech.ac.cn