污染组分对乙烯点火特性的影响

胡弘浩 梁金虎 王苏 范秉诚 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 100190）

摘要 污染组分对碳氢燃料点火特性的影响一直是超燃研究中关注的问题。本实验选择乙烯作为研究对象，通过激波管实验考察污染组分 H_2O 对乙烯点火特性的影响。结果显示，随着水加入量的增加，点火时间增长。在 850K，加水 7.5%使乙烯点火延时时间从 2.2ms 增加到 2.6ms，加水 25%乙烯点火延时时间增加到 3.9ms。

关键词 点火延时，乙烯，污染效应，水蒸气

引 言

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研究中的重要问题。在发动机地面试验中，通常采用烧氢补氧（或烧甲烷补氧等）方式产生超声速来流，来流中残留有燃烧产物 H_2O 和 CO_2，这导致在地面和天空中燃料点火环境有差异，因此正确预测污染组分对碳氢燃料点火的影响具有重要意义。

已有不少关于 H_2O/CO_2 污染组分对燃料燃烧性能影响的研究，但主要集中在污染组分对 H_2 和 CH_4 燃烧的影响，对乙烯燃烧影响的研究还不太多[1-5]。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，也是碳氢燃料热裂解过程中燃烧性能优良的小分子产物，还是碳氢燃料氧化的重要中间体，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。目前关于乙烯点火延时具有较完善的数据[6-11]，本实验选择乙烯作为研究对象，在与已有数据对比的基础上。考察了污染组分 H_2O 对乙烯点火特性的影响。

1 实 验

本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高密度激波管中进行，激波管低压室长 4.0 米，高压室长 6.0 米，中间段 0.2 米，内径均为 100mm，采用双膜结构，以达到较大破膜压差。具体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，满足本实验对激波管气密性的要求。

破膜时中间段以一电磁阀放气，使其压力下降较为迅速，达到瞬间较大压差，以获得较好破膜效果，形成稳定激波。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 0Pa-101kPa，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。当管壁加热到 120℃以上时，容易造成压电传感器记录噪音大甚至损坏，采用包裹式金属水冷套解决了这一问题。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 306nm 处的发射信号，并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。

大多数激波管实验热浴气体使用的都是惰性气体 Ar，而不是空气中的 N_2，使用 Ar 等单原子气体作为热浴气体，不仅可以消除双原子振动能级对反射激波后温度带来的误差，还可以消除或降低激波管端盖附近反射激波波头的分叉现象[12,13]。

H_2O 是强极性分子，室温时在金属表面容易吸附，特别是在 H_2O 分压较高时。高温条件

下吸附程度会降低，但仍然不容忽视。

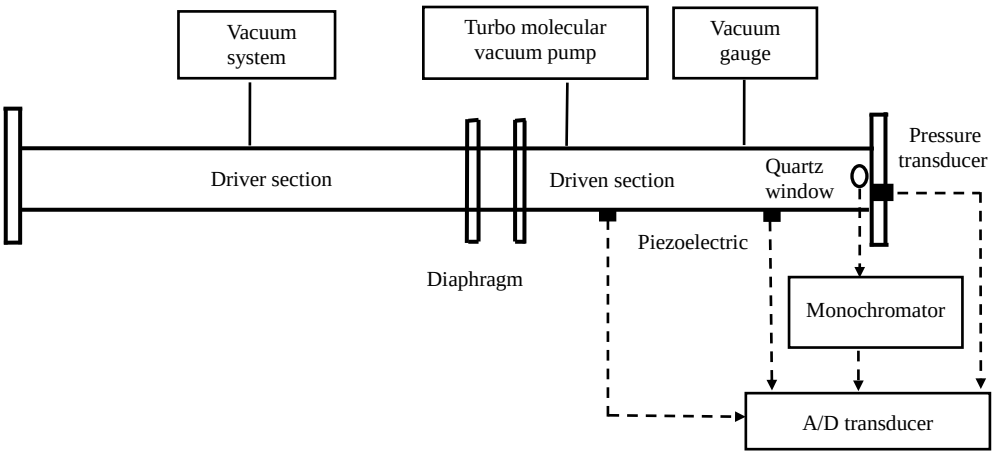

图 1 激波管示意图

为了衡量本次加水污染实验中 H_2O 吸附的程度，在激波管抽真空后，向激波管中注入定量的 H_2O，测量达到平衡后的压力值，通过与完全气化的理论计算值比较来确定 H_2O 的吸附程度。在温度 T、容积 V 的容器或反应器中，注入体积 L 的室温蒸馏水，完全气化后的理论压力为

$$P_{理论} = \frac{\rho LRT}{MV} \times 10^{-3} \quad (Pa)$$

其中 ρ、M 为 H_2O 室温的密度(g/cm^3)和分子量，L 为 H_2O 注入量(μL)，R 为摩尔气体常数，T 为激波管温度。

激波管恒温在 135℃时，抽真空后分别注入 0.2，1，2，5，10 mL H_2O，测量平衡压力和理论值的比较如表 1 所示。

表 1 激波管恒温 135℃时 H_2O 吸附程度

注入量 mL	0.2	1	2	5	10
理论值 kPa	1.2	6.0	12.0	30.0	60.0
测量值 kPa	0.88	4.52	5.05	6.52	10.28

从以上结果可以看出，水加到 2 mL 以上时吸附就比较严重了，因此在加水实验过程中，先通过进样管向激波管中注入所需的水，待其气相压力平衡再注入乙烯以及预先配好的 O_2/Ar 混合气体。低压段实验气体配好后，混合 10min 后开始破膜，进行点火实验。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 P_5 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，P_5 和 I_{OH} 的急剧变化。

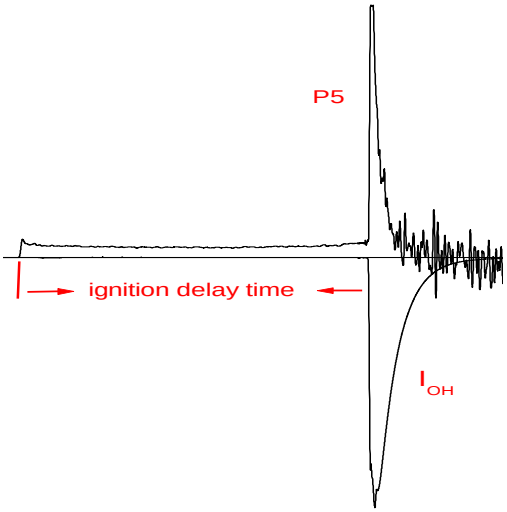

图 2 典型实验记录图
（加水 7.5%，T5=806K，P5=2.28atm，点火延时 4909μs）

2 结果与讨论

对乙烯进行了 2atm 以及加水实验后所得结果如图 3 所示。

从加水实验的结果可以看出，低温时加

水将增加乙烯点火延时时间，随着温度降低加水增加点火时间的效应更明显。加水7.5%，在1050K以下观察到乙烯点火时间的增加。在850K时，点火时间从2.2ms延长到2.6ms，增加了18%。增加点火环境中水含量到25%，在1200K以下观察到乙烯点火时间的增加。加水25%，在1000K时，乙烯点火延时时间从1.2ms增加到1.7ms，增加了40%；在更低温度850K，乙烯点火时间从2.2ms增加到3.9ms，增加了75%。随着加水量增加，对乙烯点火有影响的温度范围向高温区扩展。加水量从7.5%增加到25%，有影响的温度范围从低于1050K扩展到低于1200K。

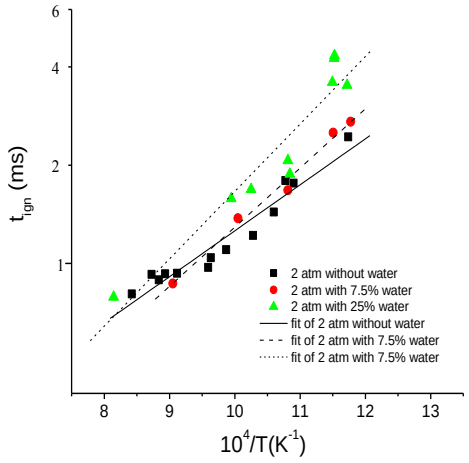

图3　2atm条件下加水实验结果

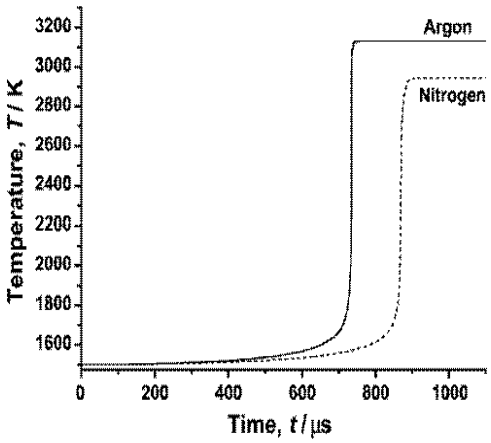

图4 稀释气体对点火延时的影响
（9.1% methane, 18.1% O_2 , 72.8% diluent at 1.8 atm and 1500 K）

燃料在H_2O污染的空气中燃烧时，可能有三个方面的原因影响燃料燃烧性能：加H_2O改变了混合物的热力学和输运特性；H_2O可能直接参与燃烧化学反应；H_2O的添加会造成热辐射传输特性的改变。本实验观察到加水对乙烯点火特性的影响，应是气体热容改变所致。Hanson[13]也讨论过热浴气体热容对实验测定点火延时的影响，热浴气体热容变大使燃料点火时间增长。本实验结果也与Würmel[12]等人关于稀释气体对点火延时影响的实验结果一致（见图4）。从图4可以看出，在同样的温度时及相同稀释度条件下，在热容较大的气体中点火延时较长，在1500K条件下燃料在N_2中的点火延时比在Ar中增加了大约20%，从0.7ms增加到0.85ms，而此温度条件下N_2的热容比Ar增加了70%。在本实验中，加水使气体的热容变大，850K时加水7.5%使稀释气体热容增加7%，点火延时增加18%；加水25%使稀释气体的热容增加了22%，点火延时增加了75%。

本实验结果与Chinitz[14]的模拟计算结果有较大差异。Chinitz的结果显示在图5中，在1200K以上，加水使点火延时有轻微减小；1200K以下加水将延长燃料点火延时时间，在1000K以下时，这种差异已经达到一个量级，在800K温度点火时间延长甚至达到2个量级。

加水实验表明，随着加水量增加，对点火延时的影响也增加。其原因应该是改变了实验气体的热容，而不是对反应的动力学机理造成明显改变。本实验结果与Chinitz的计算结果的差异，显示污染组分的影响效应还需要进一步的研究。下阶段将完善水污染对点火延时的影响实验结果，并继续考察另一污染物CO_2对乙烯点火延时的影响。

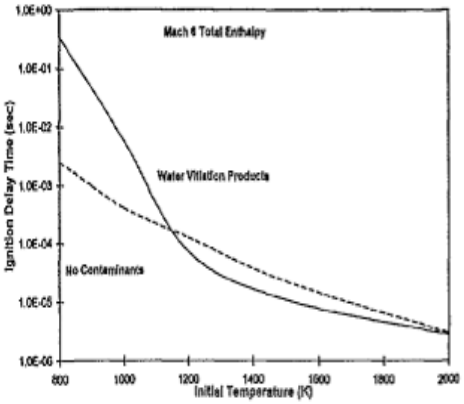

图 5　污染物对点火延时的影响模拟计算

参考文献

1 Pellett GL, Bruno C, and Chinitz W. Review of Air Vitiation Effects on Scramjet Ignition and Flameholding Combustion Processes, AIAA Paper 2002-3880

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 李军,邵菊香,刘存喜,饶含兵,李泽荣,李象远. 碳氢燃料热裂解机理及化学动力学模拟[J]. 化学学报, 2010 (03): 43-49

4 邵菊香,谈宁馨, 刘伟雄, 李象远. 空气污染组分 H_2O 和 CO_2 对乙烯燃烧性能的影响(Ⅱ)——反应机理和动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2010, 26(02): 270-276

5 刘伟雄,贺伟,李宏斌,李象远,乐嘉陵. 污染组分对氢燃料发动机燃烧动力学的影响[J]. 科学通报, 2008, 53(18): 2257-2260

6 Hidaka Y, Kataoka T, Suga M. A shock-tube investigation in ethylene-oxygen-argon mixtures .Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 49:2166-2170 .

7 Baker JA, Skinner GB. Shock-tube studies on the ignition of ethylene-oxygen-argon mixtures .Combustion and Flame, 1972, 19:347 .

8 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

9 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

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.

11 Suzuki M, Moriwaki T, Okuda T, Tanzawa T. Astronaut.Acta, 1973, 18:359 .

12 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

13 Davidson DF, Hanson RK. Interpreting Shock Tube Ignition Data. J. Chemical Kinetics 2004. 36:510–523.

14 Chinitz W, Erdos JI. Test facility contaminant and atmospheric ozone effects on hydrocarbon flames and nozzle expansions, AIAA Paper 96-2917

The contamination effect on the ignition delay of ethylene

Hu Honghao, Liang Jinhu, Wang Su, Fan Bingcheng, Cui Jiping

(State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

Abstract The contamination effect on ignition delay have always been the focus in the hypersonic research. The effect of contaminant H_2O on the ignition delay of ethylene was studied experimentally in a shock tube. With the proportion of water increase，the ignition delay times of ethylene increase，which raise at 850K from 2.2 to 2.6ms and 3.9ms with 7.5% and 25% water, respectively.

Key words ignition delay time，ethylene，contamination，water vapor