

DOI: 10.11883/bzycj-2019-0402

## 点火准则和稀释气体对乙烯点火延时的影响\*

刘二伟<sup>1</sup>, 徐胜利<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学近代力学系, 安徽 合肥 230026;

2. 清华大学航天航空学院, 北京 100084)

**摘要:** 利用矩形截面激波管研究点火准则和稀释气体对乙烯点火延时的影响。采用压电传感器记录测点压力时间历程, 采用光谱仪和光电倍增管记录自发光强时间历程, 以压力、总自发光强与·OH和·CH自由基特定能级发射光强等信号判定是否发生自点火, 给出自点火过程的时间起始点和终止点, 得到了不同点火准则和稀释气体对应的乙烯/氧气/氮气和乙烯/氧气/氩气点火延时。结果表明: 相同工况的乙烯点火延时测量数据相对误差约为 15%, 数据验证了本文实验和测量方法可靠性。针对当量比为 1.0、压力为 0.2 MPa, 得到了温度范围为 905~1 489 K, 稀释气体的摩尔分数为 75% 氮气和 75% 氩气时的乙烯点火延时, 给出点火延时和温度拟合的 Arrhenius 型表达式。不同点火准则会影响所测点火延时数据, 但多次测量结果确定的点火延时和温度变化规律近似相同。不同稀释气体对激波管自点火流场的影响表现为和流场均匀性以及混合物比热相关。相同工况的乙烯/氧气/氩气点火延时大于乙烯/氧气/氮气点火延时。高温区和低温区的乙烯/氧气/氩气点火延时与温度的拟合关系不同, 转折温度约为 1 121 K。

**关键词:** 点火延时; 激波管; 点火准则; 稀释气体; 乙烯

中图分类号: O381; O362

国标学科代码: 13035; 1302541

文献标志码: A

## Influence of ignition criterion and dilution gas on ignition delay of ethylene

LIU Erwei<sup>1</sup>, XU Shengli<sup>2</sup>

(1. Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

2. School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Ignition delay of ethylene ( $C_2H_4$ ) are measured under different temperatures in a rectangle shock tube to recognize the effects from diluent gases (nitrogen or argon) and criteria which is identified by pressure, bulk and radical chemiluminescences of OH and CH at specified wavelengths. Pressures were recorded by piezoelectric sensors (PCBs), and bulk chemiluminescence was detected by a photomultiplier (PMT) and an optical fiber. The chemiluminescences of OH and CH radicals were grated by spectrometer first, and then recorded by the PMT. The ignition delay is determined from the pressure and intensity histories of bulk and radical chemiluminescences at the points which share the same distances from the close end. Ignition delay database was built for mixture of  $C_2H_4/O_2/N_2$  and  $C_2H_4/O_2/Ar$ . Measurement and methodology are verified by the repeated experimental data under the same conditions. In the case of stoichiometric equivalence and pressure at 0.2 MPa, ignition delays were obtained and fitted with temperature as Arrhenius formula for mixtures of  $C_2H_4/O_2/N_2$  and  $C_2H_4/O_2/Ar$  at temperature ranging from 905 K to 1 489 K. Results show that the relative error of ignition delays is about 15%. Based on pressure, bulk and radical chemiluminescences, the relationships between the ignition delay and temperature remain the same although the ignition delay from single measurement is a bit different. Basically, the ignition delay of  $C_2H_4/O_2/N_2$  is greater than that of  $C_2H_4/O_2/Ar$ . The fitting relationship between ignition delay and temperature of  $C_2H_4/O_2/Ar$  in high temperature zone and low temperature zone is different, and the turning temperature is about 1 121 K.

**Keywords:** ignition delay; shock tube; ignition criteria; dilute gas; ethylene

\* 收稿日期: 2019-10-21; 修回日期: 2019-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(11372306)

第一作者: 刘二伟(1988—), 男, 博士研究生, 386770733@qq.com

通信作者: 徐胜利(1965—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, slxu@mail.tsinghua.edu.cn

燃料点火延时( $\Delta t$ )是验证化学动力学机理的重要数据之一。点火准则本质是根据所选物理量变化值( $\Delta q$ )或时间变化率( $\Delta q/\Delta t$ )判断燃料/氧化剂自点火是否发生的判据。当指定点火准则,点火延时对应点火起始和结束时刻的时间差<sup>[1]</sup>。点火准则所选定的物理量包括压力、温度和组元分子数密度等,最常用的物理量是和光强对应的组元的分子数密度。在点火阶段的基元反应中,自由基的分子数密度随时间增大而增大,对应特征发射(或吸收)光强也随时间增大。在激波管点火延时测量实验中,通常选择自由基特征发射(或吸收)光强随时间变化历程的拐点或峰值等特征作为判断点火发生的依据。显然,当燃料、稀释气体和压力、温度、当量比等参数相同,选择不同自由基作为判断依据,其光强随时间变化历程也存在差别,对应点火延时也不相同。不同文献也会选择不同自由基特征光谱作为点火准则,如·OH和·CH<sup>[2-3]</sup>、CO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>或NO<sup>[5]</sup>。因此,有必要研究不同点火准则对燃料点火延时的影响。

点火基元反应是燃烧化学动力学机理的重要部分,和燃烧环境气体密切相关。在通常燃烧温度范围内,稀释气体(如空气中的氮气)作为惰性气体,也称浴气,不参与燃烧反应,但会影响燃料和氧化剂有效碰撞效率(即第三体系数),从而影响燃烧反应速率。激波管点火延时测量通常采用氩气或氮气作为稀释气体。相对来说,氩气可改善激波管流场品质,减小入射激波引起的边界层厚度,降低反射激波和边界层相互作用,同时氩气达到热力学平衡的特征时间也较小。但对空气中的燃烧,如吸气式发动机等,氮气为稀释气体,测量氮气环境的燃料点火延时更具实际意义。因此,有必要评估不同稀释气体对点火延时的影响。

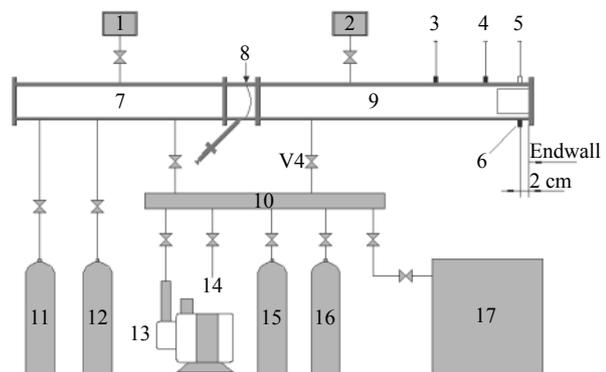
乙烯是高碳数碳氢燃料催化裂解产物之一,分子结构简单并包含不饱和键(C=C键),是研究碳氢燃料点火延时和化学动力学机理的常用气体燃料<sup>[6]</sup>,已有文献数据涵盖参数范围较广。针对当量比0.13~2、乙烯的摩尔分数为0.25%~2%、压力0.3~1.2 MPa、温度1 050~1 550 K, Barker等<sup>[7]</sup>测量了乙烯/氧气/氩气点火延时。针对温度800~1 400 K, Suzuki等<sup>[8]</sup>测量了乙烯/氧气/氩气点火延时,发现高温和低温燃烧反应活化能不同。针对当量比1.0、稀释气体的摩尔分数为75%和96%、压力0.13~0.5 MPa、温度1 073~2 211 K, Brown等<sup>[9]</sup>测量了乙烯/氧气/氩气和乙烯/氧气/氮气点火延时,分析了不同稀释气体对乙烯点火延时的影响,还研究了乙烯点火过程的爆燃转爆轰(deflagration to detonation transition, DDT)现象。针对当量比1和1.5、压力0.2~0.6 MPa、温度800~1 620 K, Cadman等<sup>[10]</sup>测量了乙烯/氧气/氮气点火延时。针对当量比1和3、稀释气体的摩尔分数为93%~98%、压力0.2~1.8 MPa、温度1 000~1 650 K, Saxena等<sup>[11]</sup>测量了乙烯/氧气/氩气点火延时,得到了适用范围较宽的乙烯点火延时拟合公式。胡宏浩等<sup>[6,12]</sup>和 Deng等<sup>[13]</sup>考察了污染物H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O等对乙烯点火延时的影响,并比较了不同化学动力学机理的预测结果。

本文选择乙烯作为验证燃料,便于点火延时数据对比,验证激波管实验方法和测量精度,研究基于压力、总自发光、·OH和·CH自发光强等物理量得到的点火延时差别,最后考察稀释气体氮气和氩气对乙烯点火延时的影响,为不同实验条件下点火延时对比提供参考依据。

## 1 实验装置和测量方法

### 1.1 激波管

图1给出矩形激波管和气路系统示意图,详见文献[14]。激波管高、低压段长度分别为2.0、2.6 m,内截面尺寸为130 mm(高)×80 mm(宽),内壁圆弧倒角半径为10 mm。低压段末端装有120 mm(长)×80 mm(宽)的熔融石英(紫外级



1. Pressure gauge; 2. Vacuum gauge; 3. PCB1; 4. PCB2; 5. Fiber; 6. PCB3; 7. Driver section; 8. Diaphragm section; 9. Driven section; 10. Gas distribution section; 11. He; 12. N<sub>2</sub>; 13. Vacuum pump; 14. Exhausting exit; 15. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 16. Dilute gas; 17. Premixing tank

图1 激波管和气路系统示意图

Fig. 1 Sketch of shock tube and gas distribution

JGS1, 透射波段 185~2 500 nm)玻璃视窗, 视窗右侧和反射端面重合。夹膜段采用弹簧驱动针刺破膜方式, 膜片采用厚度 100  $\mu\text{m}$  的双向拉伸聚丙烯 (biaxially oriented polypropylene, BOPP) 薄膜。激波管各部分之间连接气路由球阀控制开闭。

高压段充入氦气/氮气混合气体, 采用精密数字压力变送器(量程 0~1 MPa, 精度 0.05%)测量驱动气体压力。低压段充入化学计量比的乙烯/氧气/氮气或乙烯/氧气/氦气预混气, 采用电容薄膜式真空计(量程 0~10 kPa, 精度 1 Pa)测量实验气体压力。采用 3 个压电传感器(PCB pressure transducer, 记为 PCB1、PCB2 和 PCB3)测量当地压力信号。氦气、氮气、乙烯和稀释气体等采用纯度 99.999% 的高压气源。配制预混气的稀释气体(氧气/氮气或氧气/氦气)摩尔比均为 0.21 : 0.79。根据 Dalton 分压定律, 预混气在容积约 0.29  $\text{m}^3$  的混气罐中配置, 然后静置 12 h 以混合均匀。真空泵组由旋片泵和罗茨泵组成, 激波管极限真空余压约 60 Pa, 漏气速率约 10 Pa/min。

## 1.2 测量系统

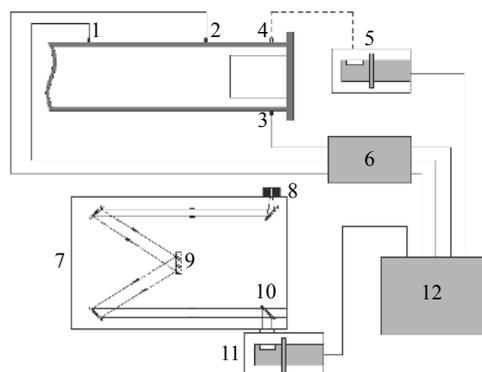
图 2 给出点火延时测量系统示意图。PCB1、PCB2、PCB3 和低压段反射端面距离分别为 672、237 和 20 mm。传感器输出电信号经电荷放大器放大后送入示波器, 得到测点压力时间曲线。点火自发光信号经光纤(波长范围 200~1 100 nm, 芯径 0.6 mm)传输至侧窗型光电倍增管(photomultiplier tube, 记为 PMT1 和 PMT2, 波长范围 180~900 nm), 转换为电压信号再送入示波器, 得到总自发光强时间曲线。类似地, 自发光经入口狭缝(14 mm $\times$ 3 mm)进入光谱仪(波长范围 190 nm~10  $\mu\text{m}$ , 分辨率 0.03 nm), 再经光栅(6 001/mm)分光, 根据自由基特征发射光谱选择特定波长范围输出, 经半透半反镜片反射到另一个光电倍增管, 得到·OH 或·CH 自由基自发光强时间曲线。其中, 针对·OH 自由基, 光谱仪波长范围设置为 291~320 nm, 采集波长 307 nm 的荧光; 针对·CH 自由基, 光谱仪波长范围设置为 415~443 nm, 采集波长 431 nm 的荧光。

要说明的是: 光纤直径和入口狭缝尺寸不同, 但两者和反射端面的距离相同(20 mm), 考虑到火焰自发光主要分布于观察窗中心流场, 即光纤和入口狭缝测量区域的重叠区域, 因此, 不同进光通量会造成 PMT1 和 PMT2 测量信号幅值存在量级差别, 但不会影响确定点火延时的时间判读。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 点火延时定义

根据图 2 测量系统, 在点火延时测点处, 通过 PCB3、PMT1 和 PMT2 等测量设备, 每次实验可得到压力、总自发光和·OH(或·CH)自由基自发光等信号对应的电压时间曲线。图 3 给出激波管点火延时测量实验得到的典型信号时间曲线。图 3 表明: 入射激波和反射激波先后到达 PCB3 测点, 依次出现入射激波后 2 区和反射激波后 5 区的压力平台, 5 区流场即为自点火实验流场。从图 3 看出, 5 区压力平台波动较小, 表明已建立静止均匀流场。反射激波到达测点后约 1.3 ms, ·OH 自发光信号显著增大, 表明大量生成·OH 自由基。对应地, 总自发光信号先缓慢上升, 持续约 0.3 ms 后快速增大。和·OH 自发光信号相比, 总自发光信号起始点更早, 但峰值滞后。原因是总自发光包含·OH、·CH 等所有自由基发射光以及高温光辐射。当·OH 自发光信号达到峰值, 总自发光信号仍持续增大。同样地, 点火燃烧使压力信号产生第 3 次上升, 但其峰值滞后总自发光和·OH 自发光信号, 表明点火阶段后的燃烧基元反应释放热量导致



1. PCB1; 2. PCB2; 3. PCB3; 4. Fiber; 5. PMT1; 6. Charge amplifier; 7. Spectroscopy; 8. Entrance slit; 9. Optical grating; 10. Semi-reflecting mirror; 11. PMT2; 12. Oscilloscope

图 2 点火延时测量系统示意图

Fig. 2 Sketch of ignition delay measurement system

当地压力上升。以热量释放为特征的燃烧阶段发生在点火结束后,局部温度急剧上升(也称局部爆炸)导致当地压力上升,出现向周围传播的当地激波。当地激波在反射激波阵面和反射端面之间不断反射,导致压力信号后期出现周期性振荡,但无法区分为 PCB3 测点处还是下游火焰面局部爆炸产生的当地激波。

要说明的是:为提高信噪比,测量总自发光和·OH 自发光信号的光电倍增管分别采用-500 V 和-800 V 偏置电压,同时图 3 还采用不同显示量程,实际上,·OH(以及·CH)自发光信号电压幅值远小于总自发光信号。

由于图 3 各信号存在明显的多峰特征,难以根据峰值准确计算点火时刻,本文统一采用信号最大斜率起始点作为点火特征时刻。将反射激波到达 PCB3 测点时刻设为点火起始时刻,分别以压力第 3 次上升、总自发光和·OH(或·CH)自发光信号最大斜率起始时刻作为点火终止时刻,从而得到对应点火准则确定的燃料点火延时(分别记为 $\Delta t_p$ 、 $\Delta t_1$ 、 $\Delta t_2$ 和 $\Delta t_3$ )。以图 3 为例,测得入射激波速度( $u_s$ )为 979 m/s,对应激波马赫数( $M_s$ )为 2.83,计算得到 5 区压力( $p_5$ )和温度( $T_5$ )分别为 211 kPa 和 1251 K,由压力、总自发光和·OH 自发光信号确定的点火延时 $\Delta t_p$ 、 $\Delta t_1$ 和 $\Delta t_2$ 分别为 1 513、1 498 和 1 388  $\mu\text{s}$ 。显然,选择不同物理量作为点火判据,得到的点火延时是有差别的。

## 2.2 点火延时重复性

针对乙烯/氧气/氩气,在相同工况下进行 7 次点火延时重复测量实验。表 1 给出根据实验测得信号计算得到的 $u_s$ 、 $M_s$ 、 $p_5$ 、 $T_5$ 和 $\Delta t_1$ 。表 1 表明:当初始参数相同, $M_s$ 、 $p_5$ 和 $T_5$ 相对误差分别为 1.2%、2.1%和 2.3%,表明激波管运行工况重复性较好,但 $\Delta t_1$ 偏差较大,如实验 2 和实验 3, $p_5$ 和 $T_5$ 相差仅 0.001 MPa 和 2 K,但 $\Delta t_1$ 相差 49  $\mu\text{s}$ ,相对误差为 15.1%。主要原因可能是:(1)采用针刺破膜方式,膜片破裂过程存在偏差,导致 $M_s$ 也会出现偏差,造成相同初始参数对应的 $p_5$ 和 $T_5$ 难以相同。(2)根据无粘流理论,5 区气流是静止的,相当于准定常流动,但实际反射激波后流场仍存在反射激波和入射激波诱导边界层相互作用,使点火区流场出现非均匀性并诱导湍流,导致湍流和化学反应相互作用,即平均速度为零的反应区本质上仍为湍流燃烧。这些因素影响着点火延时数据的重复性,导致相同工况实验测得的点火延时偏差较大。

表 1 乙烯/氧气/氩气点火延时重复性

Table 1 Repeatability of ignition delay of  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$

实验	$u_s/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$M_s$	$p_5/\text{MPa}$	$T_5/\text{K}$	$\Delta t_1/\mu\text{s}$
1	802.8	2.510	0.192	1 321	427
2	799.6	2.503	0.192	1 311	390
3	800.3	2.506	0.191	1 313	439
4	805.8	2.523	0.194	1 328	337
5	803.4	2.508	0.191	1 323	382
6	796.6	2.479	0.188	1 304	383
7	813.1	2.530	0.195	1 352	325
平均值	803.1±10.0	2.508±0.029	0.192±0.004	1 322±30	383±58

## 2.3 点火准则影响

选择总自发光、·OH 和·CH 自由基自发光等作为点火特征信号,考察不同点火准则对点火延时的影

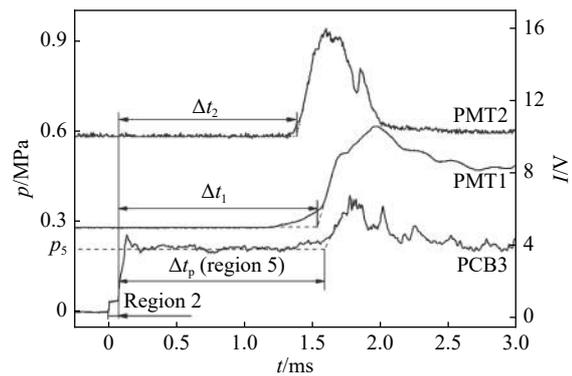


图 3 点火延时定义示意图

Fig. 3 Definition of ignition delay

响。对化学计量比乙烯/氧气/氮气预混气,图4给出点火延时测量实验中总自发光、·OH和·CH自发光等信号的对比。图4(a)对应 $p_5$ 和 $T_5$ 分别为0.197 MPa和1 318 K。图4(a)表明:当反射激波到达测点,经过约0.35 ms,压力、总自发光和·OH自发光等信号同时缓慢上升,这是由反射端面附近自点火产生的燃烧波传播引起的。各信号随后快速上升,·OH自发光和压力信号波峰较为“合拍”,表明燃烧基元反应剧烈,大量生成·OH自由基,在测点处点火完成。随后·OH自发光信号出现3个较明显波峰,分别与压力相对应,表明燃烧过程·OH自由基的分子数密度增加伴随着当地压力上升。总自发光信号仅观测到单一波峰,其起始时刻和压力、·OH自发光信号近似相同,波峰最大值时刻和压力、·OH自发光信号的第3个波峰相近,表明·OH自由基的分子数密度降低,总体燃烧反应仍持续增强。随后压力和·OH自发光信号出现振荡,且时间“相位”对应,表明燃烧基元反应对应的当地反应速度快,引起多地局部爆炸,产生多个压力波系,压力波反射和相互作用产生压力振荡。此时总自发光信号单调下降,持续时间较长,直至接近于0,表明当地燃烧反应已经结束。对应的点火延时 $\Delta t_p$ 、 $\Delta t_1$ 和 $\Delta t_2$ 分别为420、414和409  $\mu\text{s}$ 。图4(b)对应 $p_5$ 和 $T_5$ 分别为0.203 MPa和1 266 K。图4(b)表明:·CH自发光信号和·OH自发光信号类似,总自发光波峰时刻和压力符合较好,但达到波峰后就快速减弱乃至消失。类似地,得到对应点火延时 $\Delta t_p$ 、 $\Delta t_1$ 和 $\Delta t_3$ 分别为856、840和835  $\mu\text{s}$ 。

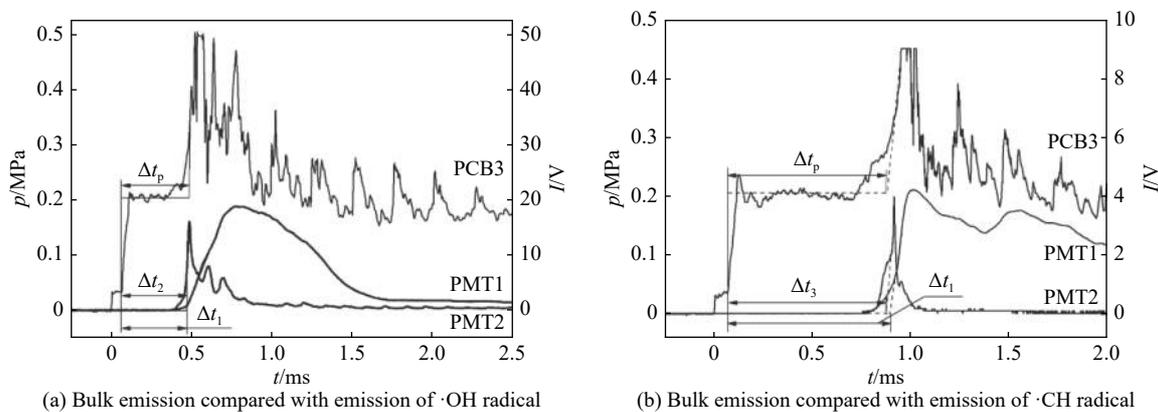


图4 总自发光、·OH和·CH自发光等信号时间曲线对比

Fig. 4 Histories of light intensity of emission, ·OH and ·CH radicals

综上所述,压力、总自发光和·OH(或·CH)自发光等信号幅值在点火阶段显著增大,均可作为点火准则判断点火发生和结束,不同点火准则得到的点火延时有所差别。考虑到激波管流场波系较复杂,导致压力信号波动较多,同时高温工况下压力信号难以区分反射激波和火焰,因此,压力信号不适合作为点火准则。相对而言,总自发光信号信噪比较高,曲线特征相对简单,但上升时间较长,包含高温光辐射,也不适合作为点火准则。·OH和·CH自发光信号上升时间短,响应速度快,易于验证化学动力学机理,较适合作为点火准则。

鉴于单次激波管实验测得点火延时偏差较大,应以多次测量结果分布确定燃料点火延时变化规律。针对当量比为1.0, $p_5$ 为0.2 MPa,测量 $T_5$ 为1 143~1 489 K的乙烯/氧气/氮气点火延时,图5比较了本文所测点火延时和文献[15]数

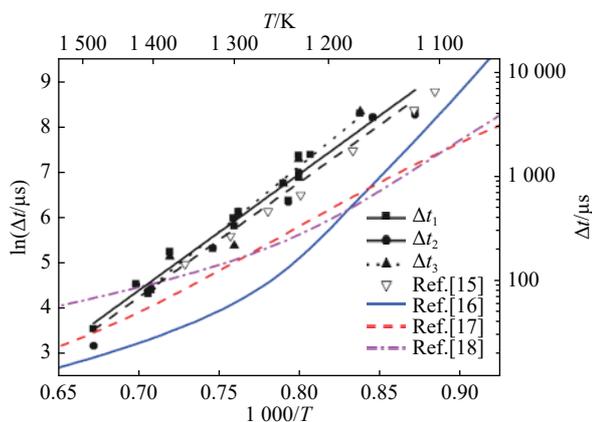


图5 不同点火准则得到的乙烯/氧气/氮气点火延时以及和文献[15]数据、反应动力学机理<sup>[16-18]</sup>计算结果对比  
Fig. 5 Ignition delays of  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  at different criteria compared with data from reference [15] and results of chemical kinetics mechanism<sup>[16-18]</sup>

据,并分别选取3种反应机理<sup>[16-18]</sup>(依次记为机理1、机理2和机理3),采用Chemkin软件闭式均匀序列反应器(closed homogeneous batch reactor)模型,取燃烧温度最大值作为点火结束时刻,计算乙烯点火延时,结果如图5所示。图5表明:当压力、温度和当量比相同,本文得到的点火延时数据和Penyazkov等<sup>[15]</sup>测得数据较接近,这表明本文实验和测量方法是可靠的。比较不同点火准则对应的点火延时数据,可以看到相同工况下单次实验测得点火延时存在差别,但由多次测量数据得到的点火延时变化规律几乎相同。不同点火准则对应点火延时的拟合直线在高温区更接近,在低温区则偏差较大。图5还表明:针对乙烯/氧气/氮气,点火延时的对数值随温度近似呈线性变化,并随温度升高而急剧下降。不同反应动力学机理得到的点火延时计算结果差别也较大。在高温(>1450 K)区,机理2计算结果和实验数据符合较好,但随着温度降低,两者差别也变大。当温度范围为1350~1450 K,机理3计算结果和实验数据符合较好。随着温度降低,机理2和机理3计算结果互相趋近,但都和实验数据差别增大。机理1计算结果和实验数据差别较大,两者在中间温度(约1300 K)相差约5倍,但在高温和低温区互相接近。

将拟合直线转化为Arrhenius形式表达式,结果如下:

$$\Delta t_1 = 1.195 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{25\,755 \pm 1\,248}{T}\right) \quad R^2 = 0.964 \quad (1)$$

$$\Delta t_2 = 1.314 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{25\,402 \pm 1\,529}{T}\right) \quad R^2 = 0.972 \quad (2)$$

$$\Delta t_3 = 1.544 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{28\,891 \pm 2\,863}{T}\right) \quad R^2 = 0.944 \quad (3)$$

式(1)~(3)表明: $\Delta t_1$ 和 $\Delta t_2$ 指前因子和活化能近似相等,决定系数( $R^2$ )都较高。与前两者相比, $\Delta t_3$ 指前因子偏小,活化能偏大,决定系数偏低。

## 2.4 稀释气体影响

激波管点火延时测量通常采用氮气或氩气作为稀释气体。从化学动力学机理看,稀释气体为惰性气体,不参与点火和燃烧化学反应。但是,改变稀释气体和燃料/氧化剂混合比例,会改变分子间无效碰撞效率,影响燃料/氧化剂化学反应速率。已有文献[2-5]点火延时测量研究大都采用氩气作为稀释气体。和氮气相比,采用氩气具有以下优点:(1)氩气比氮气更容易达到热力学平衡。氩气是单原子分子,达到振动热力学平衡特征时间短。氮气是双原子分子,达到振动热力学平衡特征时间较长。当氮气振动平衡特征时间大于或等于点火延时,稀释气体和燃料/氧化剂的混合物未达到热力学平衡,这会影响到点火阶段和温度相关的基元反应速率,从而导致点火延时出现误差。(2)氩气可抑制激波和边界层相互作用。入射激波诱导的边界层和反射激波相互作用,导致反射激波在壁面附近分叉,出现“ $\lambda$ ”波,使平面反射激波产生的单次压力跃迁变为两次压力跃迁,稀释气体为氮气时较明显,如图6(a)所示。当 $T_5$ 越高,对应 $M_5$ 也越大,低压段初始状态1区气体密度越低,导致入射激波后2区边界层显著增厚,激波分叉现象变得严重,壁面附近的分叉激波两次温升小于平面激波单次温升,从而影响点火延时测量精度。另外,对高温工况,燃料在近壁面区第1道分叉激波下游已开始预反应,点火起始时刻是从压力时间曲线中反射激波到达壁面测点开始,而分叉激波会造成点火起始时刻判读误差。和氮气相比,氩气相对分子量较大,对应的混合物密度较大,则对应边界层厚度较小。因此,氩气可抑制激波分叉,优化5区流场均匀性,如图6(b)所示。采用氩气作为稀释气体,更适合点火延时测量研究和化学动力学机理验证。

针对原分子层次的基元反应,稀释气体表现为和压力温度相关、影响基元反应速率常数的第三体系数,这就和燃料化学动力学机理的骨架基元反应密切相关。此外,根据多组元局部热力学平衡假设,稀释气体会影响混合物的焓和比热,导致点火延时测量结果产生偏差。已有文献[9, 19-20]研究不同稀释气体对点火延时的影响。Davidson等<sup>[19]</sup>得到稀释气体为氩气和氮气的多种燃料点火延时。结果表明:相同条件下,和氩气相比,氮气是双原子分子且热容更大,对应的 $T_5$ 变低,化学反应速率变慢、燃料点火延时增大。Wurmel等<sup>[20]</sup>认为:当氩气和氮气摩尔分数小于74%,混合物热容随氧化剂和异辛烷摩尔分

数增大而增大, 稀释气体对点火延时影响变弱, 氮气和氩气得到的点火延时近似相同。Brown 等<sup>[9]</sup>发现: 当其他参数相同, 氮气和氩气摩尔分数为 75%, 乙烯/氧气/氮气点火延时略小于乙烯/氧气/氩气点火延时, 而丙烷/氧气/氮气点火延时和丙烷/氧气/氩气点火延时近似相同。综合上述文献可知, 稀释气体对不同燃料点火延时的影响尚无一致结论。

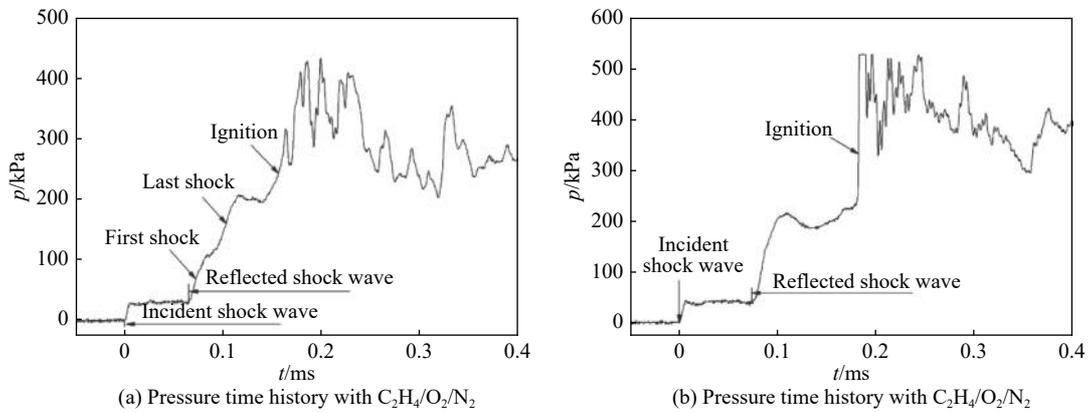


图 6 不同稀释气体对激波分叉现象的影响

Fig. 6 Impacts on shock bifurcation induced by dilute gases  $N_2$  and Ar

针对当量比为 1.0,  $p_5$  为 0.2 MPa, 本文测量  $T_5$  为 905~1 437 K 的乙烯/氧气/氩气点火延时。图 7 比较了乙烯/氧气/氮气和乙烯/氧气/氩气点火延时。图 7 表明: 当温度、压力和当量比相同, 乙烯/氧气/氩气点火延时普遍大于乙烯/氧气/氮气点火延时, 这和 Davidson 等<sup>[19]</sup>得到的结论是一致的。

从图 7 看出, 当稀释气体为氩气, 高温区和低温区点火延时拟合直线斜率不同, 即对应不同的活化能, 其 Arrhenius 形式表达式为

当  $T_5 \leq 1 121$  K:

$$\Delta t = 3.058 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{24 964 \pm 1879}{T}\right) \quad R^2 = 0.926 \quad (4)$$

当  $T_5 > 1 121$  K:

$$\Delta t = 1.075 \times 10^1 \exp\left(\frac{5 476 \pm 618}{T}\right) \quad R^2 = 0.928 \quad (5)$$

方程 (4) 和 (5) 表明: 当  $T_5 \leq 1121$  K, 稀释气体为氮气和氩气时, 对应的活化能近似相同。当  $T_5 > 1 121$  K, 稀释气体为氩气时, 对应的活化能显著减小。原因可能是: 高温点火以氧化反应为主, 低温点火以具有多个并行竞争反应通道特征的裂解反应为主, 主导基元反应的机制不同, 导致不同  $T_5$  对应不同的活化能。Suzuki 等<sup>[8]</sup>在乙烯点火延时测量实验中也发现乙烯在低温区和高温区存在不同的点火活化能, 其转折温度约 1 100 K, 这和本文得到的转折温度是接近的。

针对乙烯/氧气/氩气, 图 8 比较了本文测得点火延时、文献 [6] 数据和反应动力学机理计算结果。图 8 表明: 在高温区 ( $> 1 200$  K), 本文测得点火延时和文献 [6] 数据偏差较小。随着温度降低, 两者互相趋近。在转折温度 (1 121 K) 附近, 两者近似相同。在低温区 ( $< 1 100$  K), 两者偏差增大。由于图 8 显示的是点火延时的对数, 就点火延时而言, 低温区两者偏差不大。原因可能是: (1) 激波管构型的影响。本文采用截面尺寸为 130 mm×80 mm 的矩形激波管, 而文献 [6] 采用直径 100 mm 的圆形截面激波管。从流动角度看, 矩形激波管的反射激波和边界层相互作用更复杂。随温度增大, 入射激波马赫数增大, 边界层厚度增大, 相邻截面的非均匀边界层也要发生相互作用, 更加剧了 5 区流场非均匀性, 增强湍流和燃烧相互作用, 导致高温区本文点火延时减小。(2) 低压段初始温度的影响。不同初始温度对乙烯燃烧转爆轰过程有较大影响<sup>[6]</sup>, 初始温度越高, 高温区点火延时越小。

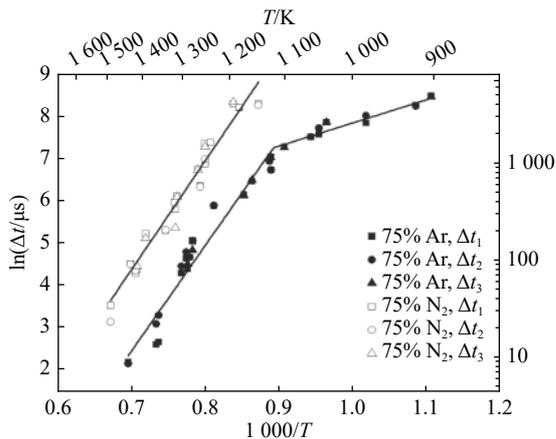


图7 乙烯/氧气/氮气和乙烯/氧气/氩气点火延时对比

Fig. 7 Comparison of ignition delays between mixtures of  $C_2H_4/O_2/N_2$  and  $C_2H_4/O_2/Ar$

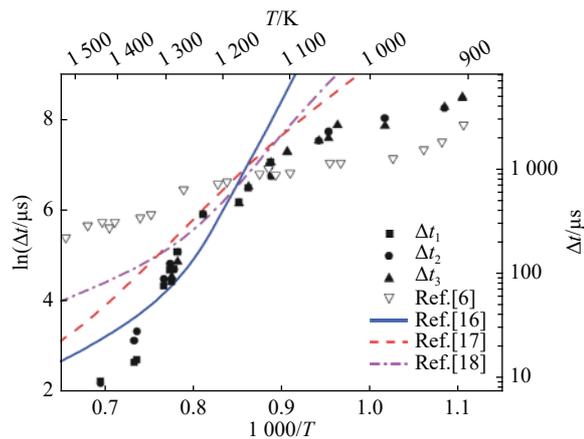


图8 乙烯/氧气/氩气点火延时和文献[6]数据、反应动力学机理计算结果对比

Fig. 8 Comparison of ignition delay of  $C_2H_4/O_2/Ar$  among this study, reference [6] and chemical kinetics

针对乙烯/氧气/氩气,比较各机理计算结果和实验数据可知:当点火温度大于转折温度,机理1计算结果和实验数据偏差较小,机理3计算结果则偏差较大。在转折温度附近,3种机理计算结果和实验数据符合较好。随着点火温度降低,机理2计算结果偏差减小,而机理1计算结果偏差增大。综合乙烯/氧气/氮气和乙烯/氧气/氩气点火延时实验数据和机理计算结果来看,机理2较适合用于计算乙烯点火延时。

### 3 结论

在矩形截面激波管中,针对不同点火准则(总自发光、 $\cdot OH$ 和 $\cdot CH$ 自发光等信号)和不同稀释气体(氩气和氮气),测量了当量比1.0、压力0.2 MPa和温度905~1489 K条件下乙烯点火延时。通过比较不同工况点火延时数据,得到以下结论:

(1)重复工况的入射激波马赫数以及反射激波后气流压力和温度偏差小于3%,得到的乙烯点火延时相对误差约为15%,主要原因是“静止”点火区仍属于非定常湍流燃烧。

(2)选择总自发光、 $\cdot OH$ 和 $\cdot CH$ 自发光等信号判断燃料自点火,对应点火延时在单次实验测量中存在偏差,但由多次测量数据拟合得到的点火延时变化规律近似相同。

(3)当其他参数相同,乙烯/氧气/氮气点火延时普遍大于乙烯/氧气/氩气点火延时。针对乙烯/氧气/氩气,在高温区和低温区的点火延时与温度拟合直线为分段线性,即具有不同的活化能,转折温度约为1121 K。

### 参考文献:

- [1] KUO K K. Principles of combustion [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1986.
- [2] HANSON R K, DAVIDSON D F. Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2014, 44(5): 103–114.
- [3] BARARI G, PRYOR O, KOROGLU B, et al. High temperature shock tube experiments and kinetic modeling study of diisopropyl ketone ignition and pyrolysis [J]. Combustion and Flame, 2017, 177: 207–218. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.12.003.
- [4] REN W, DAVIDSON D F, HANSON R K. IR laser absorption diagnostic for  $C_2H_4$  in shock tube kinetics studies [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2012, 44(6): 423. DOI: 10.1002/kin.20599.
- [5] ROOSE T R, HANSON R K, KRUGER C H. A shock tube study of the decomposition of NO in the presence of  $NH_3$  [C] //

- Symposium (International) on Combustion, 1981, 18(1): 853-862.
- [6] 胡弘浩. 乙烯点火特性及其污染效应的激波管研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.  
HU H H. A shock tube study of ignition delay characteristics of ethylene and contamination effect [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [7] BAKER J A, SKINNER G B. Shock-tube studies on the ignition of ethylene-oxygen-argon mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 1972, 19(3): 347-350. DOI: 10.1016/0010-2180(72)90004-1.
- [8] SUZUKI M, MORIWAKI T, OKAZAKI S, et al. Oxidation of ethylene in shock tube [J]. *Astronautica Acta*, 1973, 18(5): 359-365.
- [9] BROWN C J, THOMAS G O. Experimental studies of shock-induced ignition and transition to detonation in ethylene and propane mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117(4): 861-870. DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00133-3.
- [10] CADMAN P, BAMBREY R J, BOX S K, et al. Ethylene combustion studied over a wide temperature range in high-temperature shock waves [J]. *Combustion Science and Technology*, 2002, 174(11-2): 111-127.
- [11] SAXENA S, KAHANDAWALA M S P, SIDHU S S. A shock tube study of ignition delay in the combustion of ethylene [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(6): 1019-1031. DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.10.011.
- [12] 梁金虎. 煤油点火延时特性及其污染效应的激波管研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2011.  
LIANG J H. Ignition delay characteristics study of kerosene and contaminated kerosene in shock tube [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [13] DENG F Q, PAN Y S, SUM W C, et al. Comparative study of the effects of nitrous oxide and oxygen on ethylene ignition [J]. *Energy and Fuels*, 2017, 31(12): 14116-14128. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01425.
- [14] 廖钦. 煤油及其裂解产物自点火现象的初步实验研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.  
LIAO Q. Experimental studies on auto-ignition phenomena of kerosene and cracked kerosene in a shock tube [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009.
- [15] PENYAZKOV O G, SEVROUK K L, TANGIRALA V, et al. High-pressure ethylene oxidation behind reflected shock waves [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(2): 2421-2428. DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.194.
- [16] SMITH G P, GOLDEN D M, FRENKLACH M, et al. An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion: PB-96-137054/XAB[R]. SRI International, 1995.
- [17] SARATHY S M, WESTBROOK C K, MEHL M, et al. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C<sub>7</sub> to C<sub>20</sub> [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158: 2338-2357. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.05.007.
- [18] JOSHI A, YOU X Q, BARCKHOLTZ T A, et al. Thermal decomposition of ethylene oxide: potential energy surface, master equation analysis, and detailed kinetic modeling [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(35): 8016-8027. DOI: 10.1021/jp0516442..
- [19] DAVIDSON D F, HANSON R K. Interpreting shock tube ignition data [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2004, 36(9): 510-523. DOI: 10.1002/kin.20024.
- [20] WURMEL J, SILKE E J, CURRAN H J, et al. 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. DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.06.010.

(责任编辑 王易难)