

激波管研究煤油/空气混合气的自着火特性

张英佳^①, 黄佐华^{①*}, 王金华^①, 徐胜利^②

① 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049;

② 中国科学技术大学近代力学系, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: zhhuang@mail.xjtu.edu.cn

2010-08-06 收稿, 2010-11-22 接受

国家自然科学基金资助项目(50876085, 50521604)

摘要 利用反射激波方法开展了煤油/空气混合气在温度为 1445~1650 K, 压力为 0.1 MPa, 当量比为 1.0 条件下的着火滞燃期研究. 采用拉瓦尔喷管雾化装置雾化煤油形成气溶胶, 入射激波促使煤油气溶胶快速蒸发和扩散, 反射激波诱导煤油/空气混合气着火. 利用 ICCD 冻结煤油/空气混合气着火流场, 进行着火特性的可视化分析. 初始温度增加, 煤油/空气混合气着火变强, 温度小于 1515 K 时, 在整个观察范围内, 火焰呈现连续但不规律形态. 温度大于 1560 K 时, 火焰呈平面但不连续形态. 实验结果表明: 煤油/空气混合气的着火滞燃期随初始温度的增加而缩短, 在整个研究范围内, 煤油/空气混合气的总活化能未发生变化. 实验结果与文献数据吻合很好. 本文提出了新的三组分(10% 甲苯/10% 乙苯/80% 正葵烷)煤油替代品, 并使用 Honnet 机理进行着火滞燃期的数值模拟, 在整个研究范围内, 计算值与实验值有较好的吻合性. 敏感性分析表明, 反应 $H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$ 对着火滞燃期的敏感性系数最高, 随着温度增加, 敏感性系数随之增加. CH_3 的消耗反应对整个链分支反应起促进作用, 正葵烷的脱氢反应对整个链反应起抑制作用. 基元反应速率(ROP)和瞬态放热率分析得出: $H+O_2 \rightleftharpoons OH+O$ 和 $O+H_2 \rightleftharpoons OH+H$ 是 OH 生成的主要基元反应, 同时也是着火过程中主要吸热反应, 链终止反应 R3 是着火过程中主要的放热反应. 火焰结构分析表明 CO 和 H_2O 出现在主燃之前, 并导致初始压力在显著着火之前略有升高.

关键词

激波管
着火滞燃期
煤油
敏感性分析

煤油作为典型的碳氢燃料被广泛地应用于社会的各个领域, 如航空动力、溶剂、灯等等. 特别是航空动力方面, 由于其具有稳定的热力学特性和较高的体积热值, 是超燃冲压发动机(scramjet)和脉冲爆燃发动机(PDE: pulsed detonation engine)的首选燃料.

煤油着火滞燃期的研究对改善燃料的燃烧效率、提高燃料热效率和减少污染物排放有重要参考价值. 对于航空发动机(超燃发动机和脉冲爆燃发动机)而言, 燃料在燃烧室内的驻留时间极短, 与着火滞燃期属同一量级. 因此, 在给定的燃烧室长度情况下, 着火滞燃期将直接影响燃料的放热效率. 煤油

着火滞燃期的控制是超燃冲压发动机设计燃烧室和组织高效燃烧所必须考虑的关键问题^[1].

由烷烃、烯烃、环烃和芳香烃等几十种甚至上百种组分组成的煤油燃料由于自身成分极其复杂, 直接对其研究将十分困难. 近年来, 众多学者集中在煤油及其替代品(surrogate)的数值模拟研究. 因此, 采用准确详细的化学动力学模型来描述煤油的化学反应过程显得十分重要. 通常煤油的反应机理包括上百种中间组分和上千个基元反应, 目前计算机对现有的 CFD 等数值计算软件还难以胜任直接快速的运算要求, 这就需要煤油的详细机理进行合理的分析和简化, 而着

火滞燃期是构建化学反应机理和验证其合理性的重要依据。因此,对煤油着火滞燃期的测量显得十分必要。此外,煤油着火滞燃期的数据为研究者寻找与煤油燃烧特性相近的替代品提供了实验依据,为进一步理解和掌握煤油的燃烧特性提供参照标准。

对于着火滞燃期的研究有很多手段和方法,如流反应器、快速压缩装置、激波管以及 HCCI 发动机等。激波管是高温条件下研究燃料着火特性最为理想的实验手段,它能在极短的时间内(毫秒级甚至更低)将实验混合气提升温度和压力(整个过程几乎绝热),实现温度和压力变化的准确控制,定义可靠的着火始点和着火滞燃期,且不受表面反应和运输问题的影响,实验可重复性高,是研究化学反应动力学的首选设备。目前激波管研究煤油燃烧特性多集中在煤油替代品的研究。Char 等人^[2]利用入射激波方法预测了 JP-8 燃料液滴的着火滞燃期,并提出影响着火滞燃期的一些因素,包括氧气的浓度,入射激波速度,液滴尺寸,空间分布以及液滴的初始温度。Vasu 等人^[3]利用带加热装置的高压激波管开展了温度为 874~1220 K,压力为 1.7~5.1 MPa 条件下气态 Jet 燃料的着火滞燃期,使用压力归一法分析了混合气当量比的影响以及负温度系数特性(NTC)。Ranzi 等人^[4]利用流反应器、预混和扩散火焰以及燃料液滴在微重力下的燃烧等大量数据分析了大分子碳氢燃料的反应过程,通过对现有正戊烷和正庚烷机理的拓展,提出了详细的大分子碳氢燃料的化学反应机理。Honnet^[5]利用逆流反应器开展了煤油以及煤油替代品——80%正癸烷和 20% 1,2,4 三甲基苯的淬熄临界条件、自着火特性以及碳烟体积分数测量的实验研究,并提出了简化的煤油反应机理。对于实际燃料如煤油、Jet 燃料等,其动力学模型构建受到限制,主要是因为缺乏可靠的实际燃料着火滞燃期实验数据。

本文利用带拉瓦尔喷管雾化系统的激波管实验装置开展了煤油/空气混合气在温度为 1400~1600 K,压力为 0.1 MPa,当量比为 1.0 条件下的着火过程研究。通过可视化分析,揭示了煤油高温自着火特性,测量了煤油/空气混合气的着火滞燃期,为煤油燃烧机理研究提供了可靠的实验依据。同时,本文提出了新的三组分替代品即 80%正癸烷(n-decane)/10%甲苯(toluene)/10%乙苯(ethylbenzene)来模拟实际煤油,利用 Honnet^[5]机理计算三组分替代品的着火滞燃期,计算结果与实验数据吻合很好。敏感性分析给出了

燃烧模型中影响着火滞燃期的主要基元反应,通过对 OH 的 ROP 分析配合瞬态放热率曲线,给出了煤油三组分替代品着火过程中的主要放热反应。

1 实验装置及方法

1.1 实验装置

实验在横截面为 130 mm × 110 mm 化学激波管实验装置上开展,管体由 2 m 长的矩形不锈钢钢管对接而成,25 μm 厚的 PVC 膜将激波管分成高低压段两部分,纯 He 作为高压驱动气,采用机械撞针破膜方式。实验装置如图 1 所示。

低压段沿着管子轴线方向安装 2 个高频响压力传感器 PCB113B26,用于测量入射激波速度并通过线性拟合外推至基线处确定入射激波马赫数。通过多次测量,入射激波速度衰减的典型值小于 3%。在距离低压段端面 20 mm 处安装 1 个带有加速补偿的电荷型压力传感器 PCB113B03,用于测量波后实验混合气的压力。与低压段端面压力传感器垂直相同位置处配有滤波片(中心波长为 307 nm,半带宽为 5 nm)和带有高压电源的光电倍增管(PMT, Hamamatsu CR115),用于测量混合气着火过程中 OH* 自发光信号。选择 OH* 信号上升沿触发数字延时脉冲发生器(Stanford DG535),再由 DG535 给出延时(10 μs)后的输出信号(TTL 电平)开始触发 ICCD(PI MAX 1KUV,最小门宽 2 ns)相机快门实现曝光,为了冻结燃烧流场,选择相机曝光时间为 1 μs,通过激波管端面的光学视窗观测混合气的着火过程,完成煤油/空气混合气着火过程的可视化。试验前,ZJP-70 型罗茨真空泵同时对高压段、低压段以及预混罐进行抽气,抽真空至 1.33×10^{-1} Pa,漏气率为 5×10^{-1} Pa/min。利用拉瓦尔喷管原理对煤油进行雾化,通过缓冲段与空气在预混罐中充分混合。

图 2 给出了着火滞燃期的定义。定义反射激波到达低压段端面测量位置与出现明显着火之间的时间间隔为着火滞燃期,其分别对应的诊断信号为低压段端面压力曲线第二次突增和 OH* 自发光曲线的最大值。CH1, CH2, CH3 分别对应于距离低压段端面 644.5, 237 和 20 mm 处的三个压力传感器测量的压力信号,CH4 对应于 OH* 自发光信号。PVC 膜片破裂以后,沿激波管轴线向低压段形成平面激波,同时沿激波管轴线向高压段形成膨胀稀疏波。当激波传播

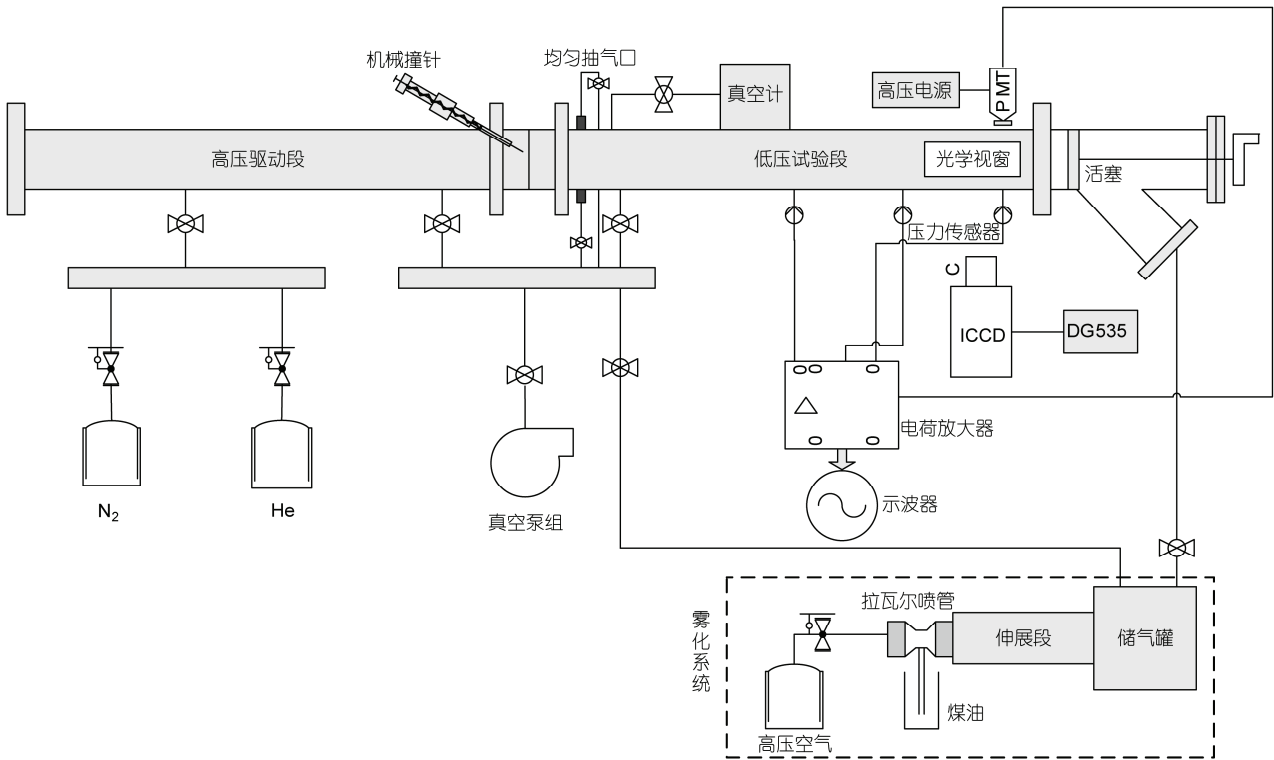


图 1 激波管实验装置

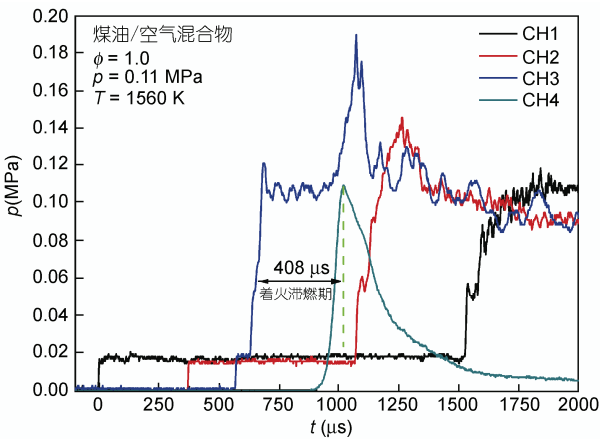


图 2 反射激波后煤油/空气混合气的着火滞燃期

至压力传感器时，由于实验混合气温度和压力的提升，呈现出第一次压力阶跃。入射激波在低压段端面发生固壁反射，形成反射激波再次提升实验混合气的温度和压力，此时出现压力的第二次阶跃，如图 2 中 CH3 曲线所示。由于每个实验工况所完成的时间在毫秒量级甚至更低，整个过程近乎绝热，此可以利

用一维理想正激波关系求得反射激波后实验混合气热力学状态，考虑煤油气溶胶的气化潜热以及入射激波衰减，计算温度误差为 ± 15 K。

1.2 煤油的雾化及混合

本文所使用的煤油为国产 RP-3 航空煤油(成分包括约 92%饱和碳氢化合物, 0.5%不饱和碳氢化合物和 7.5%芳香族化合物)。传统雾化低饱和蒸汽压燃料的方法是采用外部加热, 但由于燃料成分的复杂以及热解问题, 再加之充分雾化的温度难以控制, 因此这种方法存在诸多不利因素限制而逐渐被忽视。本文采用未预先加热的拉瓦尔喷管雾化系统产生的超声速气流将煤油雾化, 如图 1 所示。该雾化系统由拉瓦尔喷管、伸展缓冲段和预混罐三部分组成。由于喷管喉口处的压力为进口压力的 0.528 倍, 因此可以通过调整高压空气的进口压力来控制空气流速以及喷管喉口处的压力, 进而控制煤油从量筒中被吸入喷管的流速。本实验按照化学计量比预先计算煤油和空气的配比, 为了保证煤油充分雾化, 尽量保证量

筒中的煤油与高压空气能够同时进入到预混罐中或者空气略迟. 原因是如果压差过大, 煤油吸入速度过快, 超声速气流与煤油之间不能进行充分的动量及动能交换, 被破碎的煤油小液滴空间分布不均匀, 不能形成稳定的气溶胶状态, 不利于煤油小液滴在激波管中的进一步雾化; 相反, 如果压差过小, 煤油被吸入的速度过慢, 按照预先计算的空气已经完全进入预混罐中而煤油却仍有剩余, 结果将导致当量比出现偏差. 因此, 本实验选择进口压力为 0.17 MPa, 此时喉口处的压力为 0.09 MPa, 环境大气压与拉瓦尔喷管喉口处的压力差将煤油吸入到喷管中, 煤油和空气基本同时进入预混罐中. 喷管产生的超声速气流与吸进的煤油进行较为充分的动量和能量交换, 煤油液滴被破碎成细小的颗粒, 以较为均匀的气溶胶形态存储于预混罐中. 为了避免超声速气流将雾化的煤油小液滴喷射到预混罐的壁面而发生的吸附影响, 在拉瓦尔喷管和预混罐之间附加了伸展缓冲段.

考虑到燃料气溶胶能够均匀分布到整个低压实验段, 在靠近膜片的位置安置两个抽气口来保证气溶胶在实验段的均匀分布, 为进一步雾化提供良好的先决条件. 当入射激波经过煤油气溶胶时, 煤油小液滴被破碎成更为细小的颗粒, 并迅速地蒸发和扩散, 形成蒸汽态. 当反射激波到达实验混合气时, 温度和压力再次提高, 开始着火. 徐胜利小组^[6]利用基于 Mie 散射理论的分体式激光粒度仪和 PLIF 对激波管内的气溶胶粒径分布进行了可视化分析. 结果表明, 半小时以内气溶胶平均粒径维持 2~5 μm . 根据气溶胶理论, 粒径小于 10 μm 可形成稳定可悬浮的气溶胶. 这一结果对气溶胶在激波管中的进一步雾化是极为有利的. 本研究当量比的控制误差小于 2%. 另外 Davidson 等人^[7]认为, 气溶胶在激波管实验中被雾化的颗粒尺寸与燃料种类关系不大.

2 结果与分析

2.1 温度对煤油/空气混合气着火过程的影响

图 3 给出了相同 DG535 触发延时(10 μs)条件下煤油/空气混合气的自着火过程. 图 3(a)~(e)分别对应温度为 1445, 1515, 1560, 1575, 1650 K 5 种不同工况, 箭头所示为反射激波传播方向, 方框为实验段观察视窗范围. 从图中可以看出, 随着温度的增加, 着火发光强度增强. 温度在 1515 K 以下时, 着火发光强度较弱, 火焰在整个视窗范围内较为均匀连续. 这是由于入射激波速度相对较低, 实验混合气在反射激波到来之前有充足的时间蒸发和扩散并形成均匀体系, 当反射激波到达时, 对已形成的均匀混合气体系再次提高温度和压力, 部分化学反应开始进行, 形成一些孤立的火核. 王高峰等人^[8]利用激波管配合激光诱导荧光(PLIF)开展甲烷的燃烧场可视化分析时也观察到了类似的现象. 随后, 这些孤立的火核相互交织并逐渐扩散, 形成连续均匀但无规律的火焰形态. 此时没有观测到明显的火焰锋面, 这是由于低温条件下, 火焰发展较为缓慢, 火焰传播速度较低, 与反射激波锋面的传播速度相差较大. 此外, 反射激波已经脱离观察视窗向高压段传播, 而这恰恰也解释了低温条件下煤油/空气混合气的着火滞燃期较长的原因. 温度在 1560 K 以上时, 着火发光强度较强, 火焰形态呈现规律但不连续特征. 这是由于高温时, 较高的入射激波速度使得靠近端面的实验混合气没有充足的时间蒸发和扩散, 当反射激波到达后, 提升了未均匀的实验混合气的温度和压力, 造成混合好的位置火焰明显而混合差的位置火焰模糊的现象, 且混合较好的位置首先发生着火, 该处的混合气发生剧烈的化学反应, 使得其附近的未燃混合气温度升高, 这将导致混合气的着火滞燃期测量值略低于真实值. 而此时的火焰已经不再由一些孤立的火核交

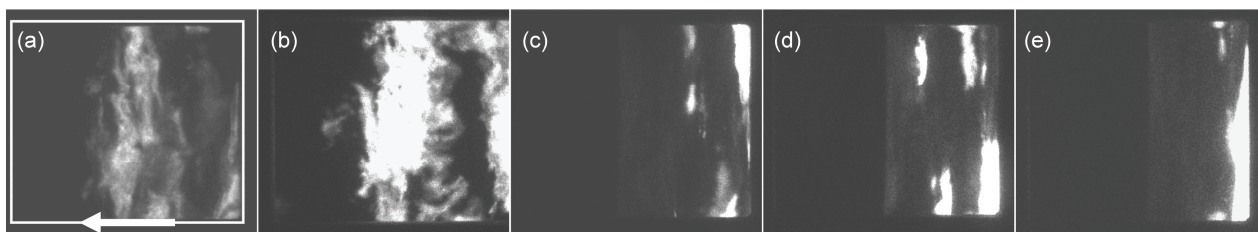


图 3 不同温度下, 相同触发延时(OH*自发光信号上升沿触发, DG535 延迟 10 μs)煤油/空气着火过程

织构成,而是在相同位置同时着火,形成强烈的平面火焰,并且火焰锋面以超声速向高压段传播追赶反射激波。

另外,对于图 3(a)和(b),由于点火温度较低,当 PMT 探测到较强的光信号和 DG535 触发电平对应时,燃料已经充分燃烧,即此时记录的火焰照片接近 OH*信号最大值,因此在图 3(a)和(b)中可以看到连续成片的火焰;但对于图 3(c)~(e),由于点火温度较高,早期火核产生的 OH*光信号可触发 DG535, ICCD 拍摄的可能仅是点火初期的不连续近似平面的火焰。

图中可以看到一个很有趣的特征,无论是强着火还是弱着火,在距离低压段端面一定距离的位置都没有发现明显的着火现象。原因可能是这部分的实验混合气首先被消耗,然后在其两边才出现较为明显的着火。距离低压段端面越近,实验混合气充分蒸发扩散可利用的时间越短,雾化和混合效果越差,因此,这部分混合气着火滞燃期增加,着火延迟。而在距离低压段端面较远的位置,由于边界层效应的影响使得激波强度衰减,此时混合气温度和压力已达不到反射激波上游混合气的热力学状态,这部分混合气着火滞燃期也会增加,着火延迟。

2.2 煤油/空气混合气的着火滞燃期

反射激波后的混合气的热力学状态由一维理想正激波关系计算获得。在实际激波管流动中,由于空气中的氧气和氮气存在振动松弛现象,利用激波关系求得的混合气热力学状态与实际有一定的偏差。本文忽略气体振动松弛的影响,原因是整个实验研究的温度较高,入射激波和反射激波与实验混合气作用时间极短,气体松弛速度小于激波速度,导致空气中的氧气和氮气在微秒量级的时间间隔内处于振动平衡状态。表 1 给出了反射激波后压力的计算值与测量值的比较,可以看出,计算值与测量值之间的偏差小于 3.7%,因此以上的假设可以应用于本实验的研究。

图 4 给出了煤油/空气混合气着火滞燃期与初始温度的关系以及实验结果与 Horning 等人^[9]和 Vasudevan 等人^[10]提及的煤油替代品正葵烷和甲苯的着火滞燃期数据比较。本实验是在反射激波后 $T = 1445 \sim 1650 \text{ K}$, $p = 0.11 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$ 的条件下完成的。可以看出,随着初始温度的增加,煤油/空气混合气的着火滞燃期缩短。在整个研究温度范围内,着火滞

表 1 反射波后压力 p (MPa) 计算值与测量值的比较

计算值 p_{cal}	测量值 p_{measu}	偏差(%)
0.111	0.109	-1.8
0.110	0.107	-2.8
0.107	0.106	-0.9
0.104	0.108	3.7
0.112	0.108	-3.7

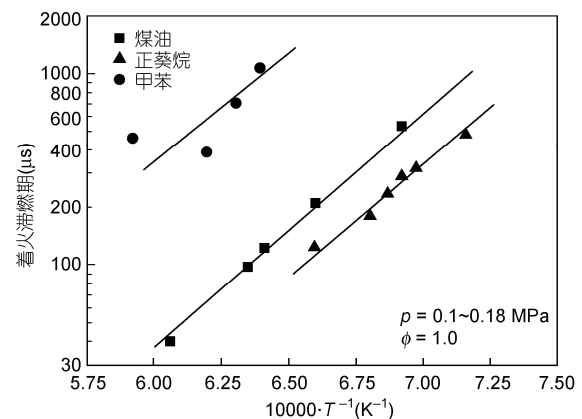


图 4 在 $p = 0.1 \sim 0.18 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$ 条件下,煤油与正葵烷^[9]和甲苯^[10]着火滞燃期的比较

燃期对数与温度倒数呈线性关系,这与着火滞燃期的 Arrhenius 形式的关系式相符。在当前实验条件下,煤油/空气混合气的总活化能基本一致。由于实验温度较高,入射激波较强,有效实验时间很短,一些非理想流动的影响如入射激波的衰减、边界层增厚以及反射激波同边界层的相互作用可被忽略。温度较高时,反射激波后的压力在明显着火之前略有增加,原因是煤油中少量大分子组分在主燃发生之前缓慢热解,同时伴随有热量释放,这将导致所测量的着火滞燃期比真实值略小,通常称此现象为预着火(pre-ignition)。

结果显示,相同条件下,正葵烷的着火滞燃期最短,而甲苯的着火滞燃期最长,煤油居中。另外,从图中也可以看出煤油的着火滞燃期与正葵烷较为接近。值得注意的是,3 种燃料着火滞燃期的斜率基本相同,这意味着在整个研究的实验工况下,煤油、正葵烷和甲苯具有近似的活化能,而正葵烷和芳香族化合物是煤油中最为重要的两种组分,因此,利用不同比例的正葵烷和芳香族化合物的混合可以模拟实际煤油的着火特性,为煤油反应机理的研究和化学动力学模型的简化提供数据。当然,还需要对煤油、正

萘烷以及芳香族化合物在更宽广的条件下开展详细的实验研究.

3 动力学模型的分析与讨论

煤油的成分包括烷烃、芳香烃以及其他不饱和烃, 其中正萘烷和芳香族化合物所占比例最大. Dagaut 和 Cathonnet^[11]利用详细的正萘烷反应机理模拟喷射搅动流反应器中煤油的氧化实验. Patterson 等人^[12]利用一定比例的正萘烷(n-decane)和甲苯(toluene)模拟煤油的成分, 开展了煤油化学动力学机理的研究. Edwards T 和 Maurice LQ^[13]利用 C1-C10 的混合气模拟实际航空燃料, 设计火箭发动机的喷射器和推进燃烧室. 本文利用一种新的三组分煤油替代品 10%甲苯/10%乙苯/80%正萘烷配合 Honnet 模型模拟煤油着火过程.

3.1 计算过程及分析

由于激波管装置能提供实验混合气在着火之前近乎理想的均质、绝热条件, 因此本文利用大型气相化学动力学软件 CHEMKIN II 中的 Senkin 模块开展激波管条件下煤油三组分替代品的着火滞燃期的数值模拟. 求解器为 DASAC(Differential Algebraic Sensitivity Analysis Code)程序, 采用 BDF 格式进行时间积分和一阶敏感性分析, 求解描述温度和各物质质量分数的非线性常微分方程和描述温度一阶敏感性系数以及各反应速率有关的物质组成的线性微分方程. 激波管产生的均质混合气在着火之前接近理想定容反应条件, 因此计算过程中选择定容反应条件限制用于计算混合气的着火滞燃期. 为了保证计算结果与实验结果良好对比, 计算中定义 OH* 摩尔分数曲线最大值处为着火始点即着火滞燃期的终点, 计算的初始温度步长为 10 K.

Honnet^[5]机理是在正萘烷和 1,2,4-三甲苯的完整机理基础上进行修正, 详细机理包括 120 个组分的 900 个基元反应. 在这个机理中, 基元反应速率常数 k_i 的计算关系式为

$$k_i = B_i T^{\alpha_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right),$$

其中 T 是温度, E_i 是第 i 个基元反应的活化能, B_i 和 α_i 分别是频率因子和温度指数, R 是通用气体常数. 另外, Honnet 机理对基元反应 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ 的

速率系数进行了修正.

本文使用 Honnet^[5]机理开展 $p = 0.11 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$ 条件下煤油中主要成分如正萘烷、甲苯和乙苯的数值计算并与实验结果对比, 如图 5 所示. 结果表明, Honnet^[5]机理预测 3 种组分的活化能略有差异, 其中正萘烷最小, 乙苯最大, 甲苯居中, 这与图 4 的结果略有差异. 同时从计算值与实验值的比较中发现, 煤油的活化能与乙苯最为接近, 与 Dagaut 和 Cathonnet^[11]预测的正萘烷与煤油的活化能的结论有所不同. 图中显示煤油的着火滞燃期介于芳香族与烷烃之间, 这与 Patterson 等人^[12]的结果是一致的. 并且发现在较高温度条件下, 煤油的着火滞燃期更靠近甲苯和正萘烷之间的区域, 这与上面讨论的结果是一致的. 因此, 本文利用 Honnet^[5]机理对 10%甲苯/10%乙苯/80%正萘烷三组分混合气模拟实际煤油进行着火滞燃期的计算, 并与实验结果进行比较, 结果如图 5 中实线所示, 新三组分替代品与煤油着火滞燃期表现为高度吻合.

3.2 敏感性分析以及 OH 生成速率的讨论

目前计算机使用详细化学反应机理对实际燃料的 CFD 数值模拟仍然十分困难, 因此选择合适的简化方法对详细机理的合理性简化十分必要. 敏感性分析、反应速度分析(ROP)和准稳态近似等都是合理可靠的详细反应机理简化手段^[14,15]. 敏感性系数的定义为

$$S_i(F, k_i) = \left\{ \frac{dF(t)}{dk_i} \right\} \left\{ \frac{k_i}{F(t)} \right\},$$

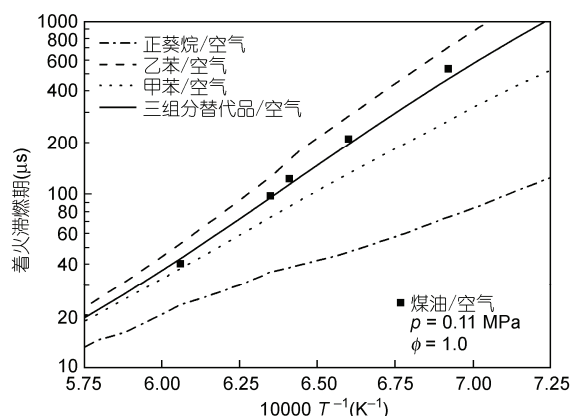


图 5 利用 Honnet 机理^[5]对煤油中主要成分正萘烷、甲苯和乙苯以及煤油三组分替代品着火滞燃期数值模拟并与实验结果对比

其中 $F(t)$ 为反应过程中特定参数的控制方程, k_i 为第 i 个基元反应的反应速率. 本文选择着火滞燃期 $\tau(t)$ 为控制方程 F .

动力学模型的构建特别是大分子燃料都是基于这样一个标准^[16]: 反应首先由一些大分子的热解开始, 与 O_2 发生氧化反应, 通过小分子中间基脱氢反应、大分子中间基的异构化反应, 形成一系列连锁式的基元反应, 进一步拓展和延伸形成复杂的动力学模型. 本文的煤油替代品采用 10% 甲苯/10% 乙苯/80% 正葵烷三组分混合物, 其中正葵烷为主要组分.

着火滞燃期的敏感性分析对于理解和掌握大分子复杂燃料的燃烧机理至关重要, 通过敏感性分析可以揭示动力学模型中的一些控制因素, 简化机理. 图 6 给出了 $p = 0.11$ MPa, $\phi = 1.0$, 1445, 1515, 1560 K 三种不同温度条件下, 煤油三组分替代品反应过程中主要基元反应的着火滞燃期的敏感性分析. 分析表明, Honne^[5] 机理中影响着火的主要基元反应共有 7 个, 分别为 R1, R34, R69, R71, R138, R141 和 R329. 参与这些反应的主要组分共有 13 个, 分别为 O, H, OH, HO_2 , HCO, H_2 , CO, CH_3 , CH_2O , CH_3O , C_2H_3 , C_2H_4 和 C_2H_5 . 从图中可以看出, Honnet^[5] 机理给出着火过程中主要的化学反应都是围绕着 H 和 OH 中间基的形成和消耗进行的. R329 和 R34 抑制反应进行, 减缓反应速率, 增加着火滞燃期. R1, R69, R71, R138 和 R141 促进反应进行, 提高反应速率, 缩短着火滞燃期, 特别是 R1. 另外, 随着温度的增加, R1 的敏感性系数增加, R34 和 R239 的敏感性系数降低, R1 在着

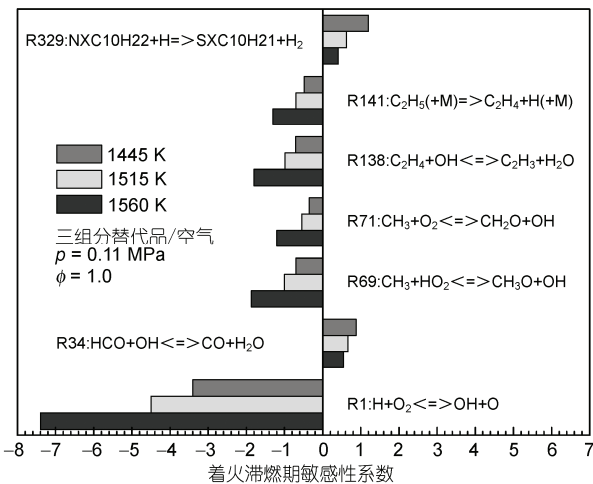


图 6 不同温度下煤油三组分替代品基元反应的敏感性分析

火过程中的控制地位更加明显, 因此, 着火滞燃期也会随之缩短, 这与前面的分析结论一致. 此外, 一些小分子中间基的反应也是很重要的, 如 R69 和 R71 中 CH_3 分别与 O_2 和 HO_2 的消除反应. 正葵烷脱氢反应在较低温度范围内对增加着火滞燃期是非常重要的. Shen 等人^[17]指出, 对于一些大分子碳氢化合物, HO_2 的生成和消耗反应对于整个链反应尤为重要, 对 HO_2 浓度的测定是优化大分子碳氢化合物化学反应机理必要途径.

在碳氢化合物燃烧过程中, 基元反应 R1 尤为重要, OH 浓度直接反映了着火滞燃期以及着火特性. 图 7 给出了 $T = 1445$ K, $p = 0.11$ MPa, $\phi = 1.0$ 条件下 Honnet^[5] 机理计算煤油三组分替代品着火过程中间基 OH 的 ROP 分析以及瞬态放热率曲线. 可以看出, 影响 OH 的主要基元反应分别是 R1, R2, R3, R4, R20 和 R34, OH 总反应速率的顶点对应着火始点. OH 的生成主要由基元反应 R1 和 R2 控制, OH 的消耗主要由 R3 和 R20 控制. 与瞬态放热率曲线峰值对应的时刻比较发现, 在放热率达到最大值时对应的基元反应为链终止反应 R3, 即煤油三组分替代品着火过

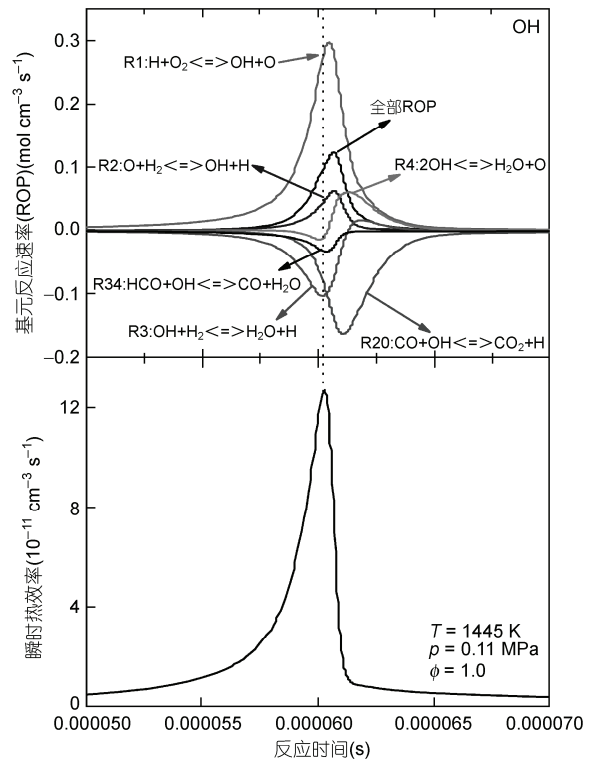


图 7 三组分替代品着火过程中 OH 生成与消耗的 ROP 分析

程中热量释放主要的控制反应. Curran 等人^[18]指出, 烷烃基 β 键断裂反应是影响着火滞燃期最主要的反应.

3.3 火焰结构分析

图 8 给出了 $T = 1445 \text{ K}$, $p = 0.11 \text{ MPa}$, $\phi = 1.0$ 条件下, 煤油三组分替代品着火过程中主要组分和反应温度随反应时间的关系. 图中很清楚地看到反应物 O_2 的消耗、中间基 OH 和 CO 的形成以及稳定产物 H_2O 和 CO_2 的产生过程. 随着 O_2 的消耗, 反应温度增加, H_2O 和 CO 在着火初期已经开始出现. 由于 O_2 氧化的原因, CO 摩尔分数达到最大值后出现明显下降同时生成 CO_2 , 这也是 CO_2 达到最大值要迟后 CO 的主要原因. OH 的出现标志着明显着火的开始, 从图中可以看出, CO 和 H_2O 在主燃发生之前就已经缓慢增加, 原因是在入射激波和反射激波对实验混合气提高温度和压力之后, 混合气中少量大分子组分开始发生缓慢的热解和氧化反应并形成 CO 和 H_2O 等稳定产物, 同时这些反应也会伴随着部分热量释放, 改变未燃实验混合气热力学状态, 这也是图 2 中

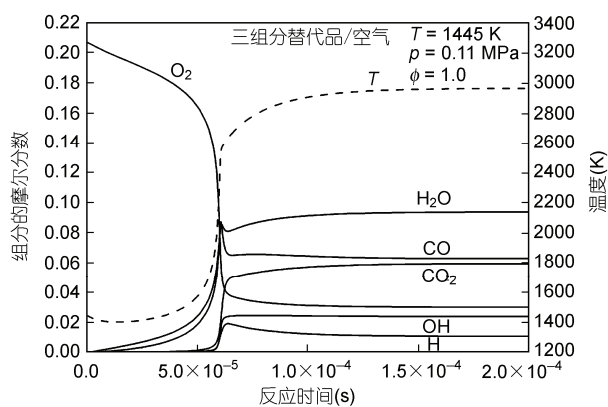


图 8 三组分替代品着火过程主要中间基摩尔分数随反应温度的变化

在强烈着火之前出现压力略微升高的主要原因.

4 结论

本文利用带有拉瓦尔喷管雾化系统的激波管实验装置开展了反射激波后温度为 $1445\sim 1650 \text{ K}$, 压力为 0.11 MPa , 当量比为 1.0 条件下煤油着火滞燃期的研究, 得到如下结论:

(1) 通过对煤油/空气着火过程的可视化分析, 温度小于 1515 K 时, 煤油/空气混合气火焰主要由一些预先发生化学反应孤立的火核相互交织并逐渐扩散形成, 火焰分布连续但无明显规律. 温度大于 1560 K 时, 相同位置的煤油/空气混合气基本同时着火, 形成明亮的平面火焰沿激波管轴线向高压驱动段传播.

(2) 反射激波后混合气的热力学状态由一维理想正激波关系计算是合理的. 随着混合气初始温度的增加, 煤油着火滞燃期缩短. 在整个实验范围内未观测到煤油/空气混合气活化能明显变化, 这与高温时碳氢燃料的着火特性一致.

(3) 提出新的三组分替代品—— 10% 甲苯/ 10% 乙苯/ 80% 正癸烷混合气作为模拟实际煤油化学反应机理研究的替代物, 利用 Honnet^[5] 机理对该替代品进行着火滞燃期的计算, 与实验结果吻合较好.

(4) 对煤油三组分替代品敏感性分析指出, 反应 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ 对着火滞燃期的敏感性系数最高, 随着温度增加, 敏感性系数随之增加. CH_3 的消耗反应即 R69 和 R71, 对链分支反应起加速作用, 导致着火滞燃期缩短. 正癸烷的脱氢反应对整个链反应起抑制作用. ROP 分析分析得出 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$ 和 $\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$ 是 OH 生成的主要基元反应同时也是着火过程中主要吸热反应. 通过瞬态放热率分析, 链终止反应 R3 是主要的放热反应. 火焰结构分析指出在主着火发生之前出现的 CO 和 H_2O 基元反应是导致初始压力在显著着火之前略有升高的主要原因.

参考文献

- 1 Curran E T. Scramjet engines: The first forty years. *J Propul Power*, 2001, 17: 1138–1148
- 2 Char J M, Liou W J, Yeh J H, et al. Ignition and combustion study of JP-8 fuel in a supersonic flow field. *Shock Waves*, 1996, 6: 259–266
- 3 Vasu S S, Davidson D F, Hanson R K. Jet fuel ignition delay times: Shock tube experiments over wide conditions and surrogate model predictions. *Combust Flame*, 2008, 152: 125–143
- 4 Ranzi E, Frassoldati A, Granata B, et al. Wide range kinetic modeling study of the pyrolysis, partial oxidation, and combustion of heavy n-alkanes. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 5170–5183
- 5 Honnet S, Seshadri K, Niemann U, et al. A surrogate fuel for kerosene. *P Combust Inst*, 2009, 32: 485–492

- 6 廖钦, 徐胜利. 雾化激波管研制和煤油点火延时测量. 实验流体力学, 2009, 23: 70–74
- 7 Davidson D F, Haylett D R, Hanson R K. Development of an aerosol shock tube for kinetic studies of low vapor pressure fuels. *Combust Flame*, 2008, 155: 108–117
- 8 王高峰, 马成飏, 王宝源, 等. 激波诱导甲烷点火化学反应区的可视化实验研究. 科学通报, 2008, 53: 2371–2378
- 9 Horning D C, Davidson D F, Hanson R K. Study of the high temperature autoignition of n-alkane/O₂/Ar mixtures. *J Propul Power*, 2002, 18: 363–371
- 10 Vasudevan V, Davidson D F, Hanson R K. Shock tube measurements of toluene ignition times and OH concentration time histories. *P Combust Inst*, 2005, 30: 1155–1163
- 11 Dagaut P, Cathonnet M. The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling. *Prog Energy Combust Sci*, 2006, 32: 48–92
- 12 Patterson P M, Kyne A G, Pourkashanian M, et al. Combustion of kerosene in counterflow diffusion flames. *J Propul Power*, 2001, 17: 453–460
- 13 Edwards T, Maurice L Q. Surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels. *J Propul Power*, 2001, 17: 461–466
- 14 Turanyi T. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry. *Reliab Eng Syst Safety*, 1997, 57: 41–48
- 15 Turanyi T, Tomlin A S, Pilling M J. On the error of the quasi steady state approximation. *J Phys Chem*, 1993, 97: 163–172
- 16 Dagaut P. On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 2079–2094
- 17 Shen H P S, Vanderover J, Oehlschlaeger M A. A shock tube study of iso-octane ignition at elevated pressures: The influence of diluent gases. *Combust Flame*, 2008, 115: 739–755
- 18 Curran H J, Gaffuri P, Pitz W J. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combust Flame*, 2002, 129: 253–280