

利用 OH 自由基特征发射谱测量正庚烷的点火延迟时间

谢伟, 李萍*, 张昌华, 牛娜, 聂晓飞, 李从善

四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065

摘要 在化学激波管中利用反射激波进行点火, 采用 OH 自由基在 306.4 nm 处特征发射谱线强度的急剧变化标志燃料的着火, 由光谱单色仪、光电倍增管、压力传感器和示波器组成测量系统, 测量了正庚烷/氧气的点火延迟时间, 点火压力(1.0±0.1)和(0.75±0.05) atm, 点火温度 1 170~1 730 K, 当量比 1.0, 得到了在此实验条件下正庚烷/氧气点火延迟时间随温度变化的关系式。研究结果表明正庚烷/氧气点火延迟时间随温度的增加呈指数减小, 点火压力为 0.75 atm 时, 随着点火温度的增加, 点火延迟时间的变化率要小于 1.0 atm 条件时。实验结果为建立正庚烷燃烧反应动力学模型, 验证正庚烷燃烧反应机理提供了实验依据。

关键词 发射光谱; 点火延迟时间; 正庚烷; 激波管

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0488-04

引言

高超声速飞行器是 21 世纪航空航天领域发展的重点, 其发动机燃烧室里燃料燃烧机理的研究是研究工作的关键点^[1]。在燃烧室中实现碳氢燃料的自点火与稳定高效燃烧是超声速燃烧中极其重要的研究问题, 而燃料的点火延时特性就是其中的主要问题之一。燃料点火延迟时间还是验证燃烧反应简化机理和化学动力学建模的重要依据^[2], 因此燃料的点火延时特性一直是国内外研究的热点。国内王苏等对煤油和 J-P10 燃料的点火延时进行了测量^[3]; 徐胜利等也对雾化煤油的点火延时进行了测量^[4]。然而因煤油组分的复杂性, 各组分性质又有很大差别, 其点火延迟时间的准确测定非常困难。因此有必要对单组分燃料的点火延时特性获得充分了解。正庚烷是汽油等复杂混合燃料的重要组分, 分析正庚烷等单组分燃料的点火特性对进一步了解多组分混合燃料的点火特性至关重要。国外对正庚烷的点火特性已有研究^[5-8], 但主要是对高于一个大气压条件下正庚烷点火延时的测量, 如 Hanson 研究组在 1~6 个大气压下测得了 1 250~1 750 K 范围内正庚烷/氧气的点火延迟时间^[6]。就我们所知, 还未见有低于一个大气压的正庚烷点火延时测量结果, 而国内对正庚烷的点火延时测量也未见有报道。本文对低压条件下正庚烷/氧气的点火延时进行了测量, 结果对完善正庚烷点火延时的实验数据, 建立我国自己的燃烧反应数据库, 发展我

国航空航天事业是非常有意义的。

对燃料燃烧反应的实验研究, 光谱方法是非常有效的实时在线测量手段。本文采用化学激波管、透紫外石英光纤、光谱单色仪和示波器等组成的测试系统, 通过对 OH 自由基特征发射谱的实时在线测量, 测得了正庚烷在点火压力(1.0±0.1)和(0.75±0.05) atm, 点火温度在 1 170~1 730 K 范围, 当量比为 1.0 的点火延迟时间。

1 实验方法

实验在长 4.45 m, 直径为 10 cm 的化学激波管上进行。激波管驱动段长 2 m, 实验段长 2.45 m, 由聚酯膜隔开。实验段靠近端壁处装有两个相距 20 cm 的压力传感器(PCB Piezotronics Model 113B24)。在紧靠端壁处那个压力传感器的同一横截面上插入信号光纤, 光纤始端嵌入遮光细镍管 6 cm 深处, 这可有效提高被测光信号出现时间的准确性。光纤末端接至光谱单色仪入射狭缝, 单色仪出射波长选在 OH 自由基($\cdot\text{OH}$)的特征辐射谱 306.4 nm($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$)处, 出射光经光电倍增管(PMT)转换为电信号放大后由示波器记录。实验装置如图 1 所示。

因 $\cdot\text{OH}$ 是正庚烷燃烧反应的重要中间产物, 点火过程中 $\cdot\text{OH}$ 的大量产生是燃料着火的标志。本实验通过监测 $\cdot\text{OH}$ 的瞬态特征辐射谱来判断 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 从而判断燃料是否被点燃准确可靠。

收稿日期: 2010-04-10, 修订日期: 2010-07-05

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目(91016002)资助

作者简介: 谢伟, 1984 年生, 四川大学原子与分子物理研究所硕士研究生 e-mail: xieweipx@163.com

* 通讯联系人 e-mail: lpscun@163.com

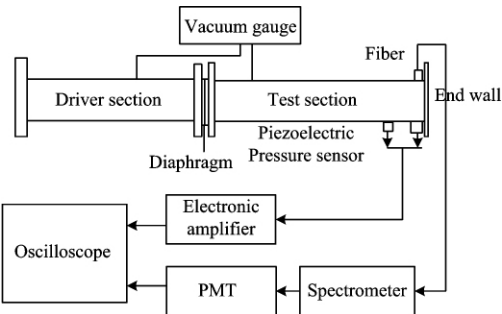


Fig 1 Experimental setup

实验时驱动段和实验段分别抽真空，驱动段充以较高压力的氦气做驱动气体，实验段针注定量的正庚烷，并充入化学计量比的氧气，静置 10 min，保证正庚烷完全挥发并达到与氧气混合均匀。然后加热电阻丝破膜，破膜产生的入射激波在低压端面反射后，由反射激波进行燃料点火。在反射激波后的靠近低压端面区域，由于受到入射激波和反射激波的两 次压缩，气体处于滞止状态，在此区域进行点火延迟时间测量。

点火延迟时间是表征燃料特性的一个重要参数，它定义为用反射激波点火至燃料着火所需的时间。本实验以压力传感器测到反射激波的起跳时刻为时间零点，·OH 发射光强度信号上升最快点所对应的时间即为点火延迟时间。实测压力信号和·OH 特征辐射信号曲线如图 2 所示。

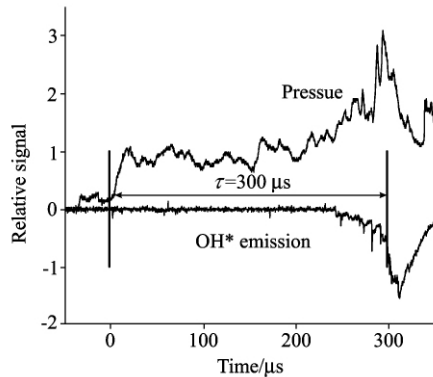


Fig 2 Pressure and ·OH emission profiles indicating ignition delay in a n-heptane/O₂ mixture

由入射激波经过两个压力传感器的时间差计算出入射激波速度，再利用一维正激波关系就可计算得到反射激波后的温度和压力。由此，点火的温度和压力就得以确定。通过调节实验段的初始压力和反应物浓度，以及调节驱动段和实验段的压力比可改变入射激波速度，从而可以控制实验的点火温度和压力。

2 实验结果及分析

实验中由示波器同时记录压力信号和·OH 自由基特征辐射信号曲线，由两信号出现的时间之差，按点火延时的定义即可确定点火延迟时间。实验测出的点火压力约一个大气

压、当量比为 1.0 的正庚烷/氧气点火延迟时间见表 1，结果之一见图 2。本结果与国外^[6,7]相同条件下测得的正庚烷点火延迟时间符合得非常好，见图 3(a)。从图 3 可知点火延迟时间随温度的增大而减小，温度对点火延时的影响显著。

Table 1 Data of ignition delay of n-heptane/O₂ mixture

T/K	P/atm	τ/μs
1 331	0.90	384
1 338	0.90	405
1 374	1.01	300
1 398	1.02	217
1 399	1.00	254
1 447	0.99	152
1 455	1.00	157
1 460	1.02	127
1 471	1.01	118
1 487	1.06	106
1 521	0.90	71

燃料点火延时与温度、压力、当量比和燃料浓度等因素有关。建立点火延时与这些因素的关系式对了解燃烧反应的规律、对反应动力学和燃烧室流场计算是重要的。

点火延时 τ 通常满足 Arrhenius 关系式^[9]

τ = A₀PⁿX_{O₂}^xφ^ke^{E/RT} (1)

式中，P 为点火压力，X_{O₂} 为氧气的摩尔分数，φ 为当量比，E 为反应活化能，R 为理想气体常数，T 为点火温度，n，x 和 k 为影响因子。因本实验中当量比均为 1.0，氧气的摩尔分数为常数，取压力等于 1.0 atm 时，采用式(1)对表 1 数据进行回归分析，得到点火延时与温度的近似关系(相关系数 0.9721)为

τ = 6.42 × 10⁻⁴e^{148 357/RT} (2)

式中 T 的单位为 K，活化能为 J·mol⁻¹，τ 为 μs。

本文测得的点火压力为(0.75 ± 0.05) atm 的正庚烷/氧气点火延迟时间见表 2 和图 3(b)。在当量比均为 1.0，氧气的摩尔分数为常数的条件下，压力等于 0.75 atm 时，用式(1)对表 2 数据进行回归分析，得到的点火延时与温度近似关系(相关系数 0.902 9)为

τ = 2.915e^{52 239/RT} (3)

式中单位同于式(2)。

Table 2 Data of ignition delay of n-heptane/O₂ mixture

T/K	P/atm	τ/μs
1 174	0.78	585
1 202	0.70	502
1 304	0.79	407
1 332	0.70	295
1 459	0.78	206
1 486	0.74	188
1 548	0.74	192
1 726	0.74	86

从式(2)和(3)可知,正庚烷/氧气点火延迟时间随温度的增加呈指数减小,点火压力等于 0.75 atm 时,正庚烷/氧气的反应活化能为 $52\,239\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$,它小于点火压力等于

1.0 atm 时的活化能 $148\,357\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这说明 0.75 atm 条件下的点火延迟时间对温度的敏感程度要比在 1.0 atm 条件下的敏感程度低。

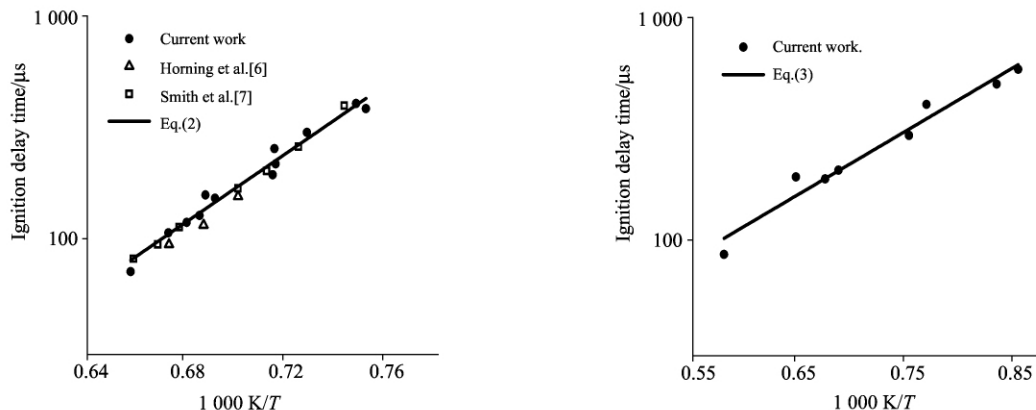


Fig. 3 Ignition delay times of n-heptane/O₂ mixture

(a): $\phi=1.0$, $P=1.0\text{ atm}$; (b): $\phi=1.0$, $P=0.75\text{ atm}$

3 结 论

本文利用 $\cdot\text{OH}$ 的特征发射光谱测得了正庚烷/氧气的点火延迟时间,点火压力为 (1.0 ± 0.1) 和 (0.75 ± 0.05) atm,点火温度为 $1\,170 \sim 1\,730\text{ K}$,当量比为 1.0,并给出了在此实验条件下点火延迟时间随温度变化的关系式。研究表明:正庚烷/氧气点火延迟时间随温度的增加呈指数减

小;点火压力为 0.75 atm 时,点火延迟时间对温度的敏感程度要低些,即随着点火温度的增加,点火延迟时间的变化率要小于 1.0 atm 条件时。

就我们所知,本工作首次测得了点火压力低于 1.0 atm 的正庚烷/氧气点火延迟时间。本文的研究结果为建立正庚烷燃烧反应动力学模型,验证正庚烷燃烧反应机理提供了实验依据。

References

- [1] PAN Yu, LIU Wei-dong, LIANG Jian-han, et al(潘 余, 刘卫东, 梁剑寒, 等). Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance (弹箭与制导学报), 2008, 28(1): 145.
- [2] Dagaut P. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4(11): 2079.
- [3] WANG Su, FAN Bing-cheng, HE Yu-zhong, et al(王 苏, 范秉承, 何宇中, 等). Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics (力学学报), 2007, 39(4): 460.
- [4] LIAO Qin, XU Sheng-li(廖 钦, 徐胜利). Journal of Experiments in Fluid Mechanics(实验流体力学), 2009, 23(3): 70.
- [5] Shen H-P S, Steinberg J, Vanderover J, et al. Energy & Fuels, 2009, 23: 2482.
- [6] Horning D C, Davidson D F, Hanson R K. In 23rd International Symposium on Shock Waves, 2001, Paper 5732.
- [7] Smith J M, Simmie J M, Curran H J. Int. J. Chem. Kinet., 2005, 37: 728.
- [8] Herzler J, Jerig L, Roth P, Proc. Combust. Inst., 2005, 30(1): 1147.
- [9] Davidson D F, Oehlschloeger M A, Herbon J T. Proc. Combust. Inst., 2002, 29: 1295.

Measurements of the Ignition Delay Times of n-Heptane by Using Characteristic Emission from OH Radical

XIE Wei, LI Ping*, ZHANG Chang-hua, NIU Na, NIE Xiao-fei, LI Cong-shan

Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract Using a measurement system consisting of a monochromator, a photomultiplier tube (PMT), piezoelectric pressure sensors and a digital oscilloscope, the ignition delay times of n-heptane/O₂ mixture were measured behind reflected shock waves in a chemical shock tube, the onset of ignition was indicated by the steepest rise of the characteristic emission from OH radical at 306.4 nm. The experimental conditions cover temperatures from 1 170 to 1 730 K, pressures at (1.0 ± 0.1) and (0.75 ± 0.05) atm, and equivalence ratio of 1.0. Under these experimental conditions, the correlation formulas of ignition delay time dependence on the temperature for n-heptane have been obtained. Present results indicate that the ignition delay times of n-heptane decreases exponentially with the increase in temperatures. While temperature increases, the change rate of ignition delay time of n-heptane under the pressure of 0.75 atm is less than that of 1.0 atm. Present ignition delay data are important for constructing the kinetic model of the combustion reaction and provide an experimental criterion for validating the combustion reaction mechanism of n-heptane.

Keywords Emission spectrum; Ignition delay time; n-Heptane; Shock tube

(Received Apr. 10, 2010; accepted Jul. 5, 2010)

* Corresponding author