

УДК 541.126.2+539.196

## ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ИНДУКЦИИ РЕАКЦИИ $H_2 + O_2$ ИНИЦИИРОВАННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ

П.В. Козлов, С.А. Лосев, Ю.В. Романенко

*НИИ Механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*  
kozlov@imec.msu.ru

### Аннотация

На двухдиафрагменной ударной трубе исследовалось сгорание гремучей смеси в камере высокого давления. Определена зависимость времени индукции реакции  $H_2+O_2$  от начального давления смеси. Экспериментально измерена константа скорости и энергия активации реакции  $3O_2 \rightarrow 2O_3$ .

### TIME MEASUREMENT OF INDUCTION REACTION $H_2 + O_2$ IN THE DETONATION WAVE FORMATION IN A STOICHIOMETRIC MIXTURE

The combustion of detonating gas in the high-pressure chamber was investigated on the double diaphragm shock tube. The dependence of the  $H_2+O_2$  reaction induction time on the initial pressure of mixture is determined. The rate constant and the activation energy for the reaction  $3O_2 \rightarrow 2O_3$  were measured experimentally.

### Введение

Использование энергии горения смеси кислорода и водорода в камере высокого давления (КВД) ударной трубы позволяет увеличить температуру и давление исследуемого газа за ударной волной в камере низкого давления (КНД). В монографии [1] приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований горения и детонации смеси  $H_2+O_2$  полученных за время проведения этих исследований. Тем не менее, результаты этих исследований не дают возможности уверенно работать с КВД произвольной конструкции в широком диапазоне давлений. Последнее время ряд исследователей [2-4] отмечают, что при низких температурах самовоспламенение гремучей смеси, а также смесей легких углеводородных топлив с воздухом не описываются теорией. Для лучшего понимания процессов горения и оптимизации режимов работы КВД с использованием гремучего газа, были выполнены исследования режимов для конкретной установки.

Сейчас у исследователей, по сравнению с 60-ми годами XX столетия, появились новые возможности – это цифровые многоканальные осциллографы, имеющие динамический диапазон исследования входного сигнала 14-бит, позволяющие записывать сигнал с частотой оцифровки 2.5 МГц непосредственно в память компьютера в течение секунды и более. Это существенно облегчает проведение работ по исследованию режимов горения и детонации.

### Экспериментальная установка

На Рис. 1 представлена схема двухдиафрагменной ударной трубы. Труба состоит из трех секций исполненных трубами из нержавеющей стали с внутренним диаметром 50 мм. Для поджога гремучей смеси, в центре глухого фланца, закрывающего секцию КВД со стороны, противоположной диафрагме, расположен искровой промежуток (автомобильная свеча зажигания ФОРКАМ – 1), через который можно осуществить наносекундный разряд керамических высоковольтных конденсаторов КВИ-3. Наносекундные времена разряда обеспечиваются тем, что конденсаторы и искровой промежуток представляют собой мало-

индуктивный контур. Разряд в контуре возникает при самопробое искрового промежутка во время импульсного заряда (300-400 мкс) керамических конденсаторов.

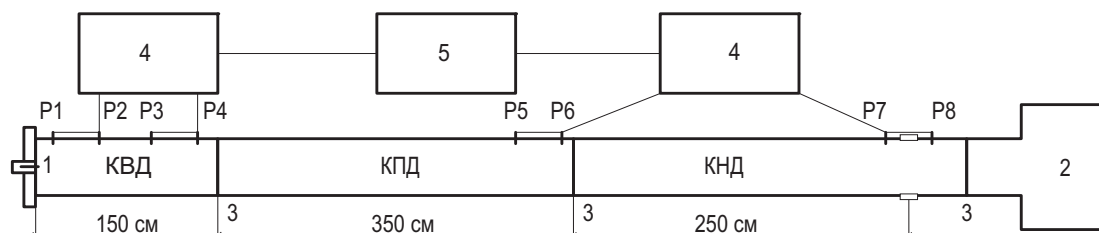


Рис. 1. Схема двухдиафрагменной ударной трубы. 1 - свеча зажигания; 2 - демпферный бак; 3 - медная или лавсановая диафрагмы; 4 - цифровой запоминающий осциллограф 14 бит 2.5 МГц (E20-10 фирмы L-CARD); 5 - ноутбук.

Вдоль камеры высокого давления располагаются две пары пьезоэлектрических датчиков давления P1-P4, изготовленные Сунцовым Г.Н. [5] (расстояние между датчиками в паре 100 мм). В конце камеры промежуточного давления (КПД) также располагается пара пьезоэлектрических датчиков P5-P6.

Диафрагма между КВД и КПД в описываемых ниже экспериментах не устанавливалась. Эти камеры заполнялись стехиометрической смесью водорода с кислородом в диапазоне давлений 0.4-2.3 атм. Наполнение осуществлялось поочередно мелкими порциями кислорода и водорода. Наполнение и перемешивание продолжалось не менее 2-х часов. После поджога и сгорания газа разрывалась диафрагма между секциями КПД и КНД, и газ истекал в демпферный бак.

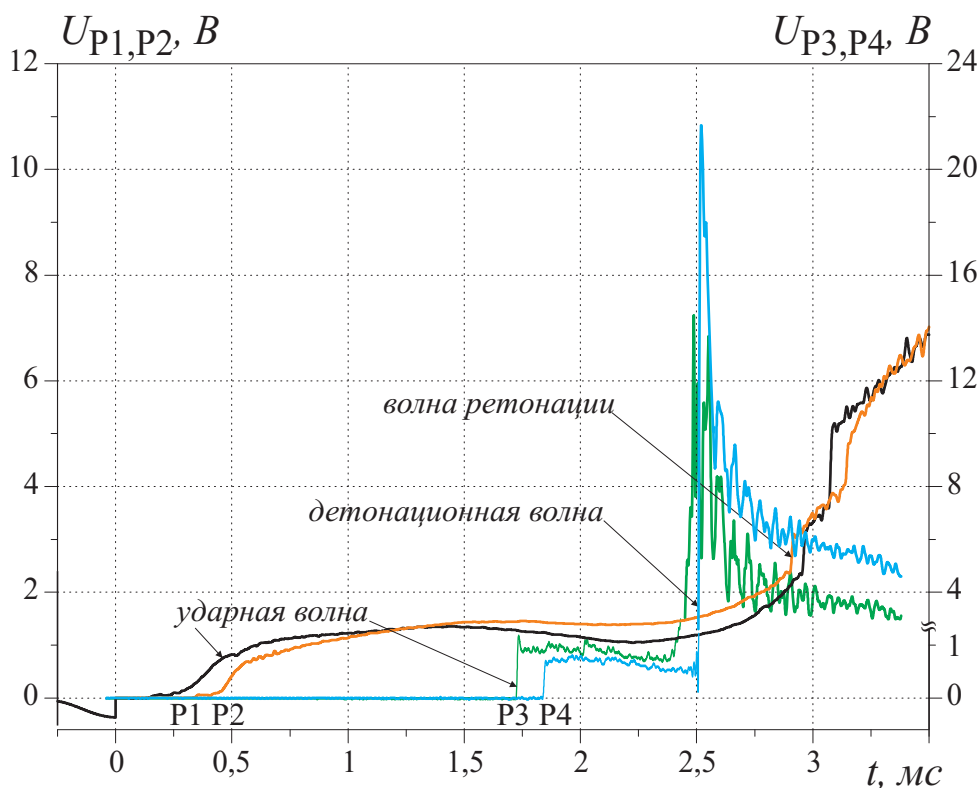


Рис. 2. Осциллограммы первых четырех датчиков давления P1-P4 для начального давления гремучей смеси 1.44 атм.

На Рис. 2 представлен пример осциллограмм с сигналов датчиков давления P1-P4 для начального давления гремучей смеси 1.44 атм. Начало развертки совпадает с началом зарядки высоковольтного накопительного конденсатора малоиндуктивного разрядного контура. На первый вход осциллографа кроме сигнала первого датчика давления подавался сигнал с электрического шупа, расположенного в области высоковольтного разрядного контура. Этот сигнал показывает процесс зарядки конденсатора и момент электрического пробоя разрядного промежутка свечи зажигания. Из осциллограмм видно, что в области первых двух датчиков P1, P2 волна сжатия холодного газа, вызванная горением смеси и увеличением объема продуктов сгорания в области поджога, еще не имеет скачкообразного фронта. На датчиках P3 и P4 мы видим уже сформированный фронт сверхзвуковой волны. Обработка такой осциллограммы позволяет построить  $x-t$  диаграмму распространения волн в КВД и КПД.

### Результаты исследований

На Рис. 3 показаны траектория ударной волны сжатия холодного газа, вызванной поджогом смеси, траектории детонационной и ретонационной волн и место начального взрыва смеси. Для определения траекторий использовались сигналы с датчиков давления P1-P6. Квадратики на графике обозначают время прихода волн на соответствующий датчик. Координата  $L=0$  соответствует месту расположения свечи зажигания. Траектория АВ обозначает движение молекул газа находившихся в сечении камеры А, в момент прохождения через него ударной волны сжатия холодного газа, до сечения камеры В в котором происходит тепловой взрыв и формируется детонационная волна, распространяющаяся в ту же сторону, что и ударная волна сжатия холодного газа.

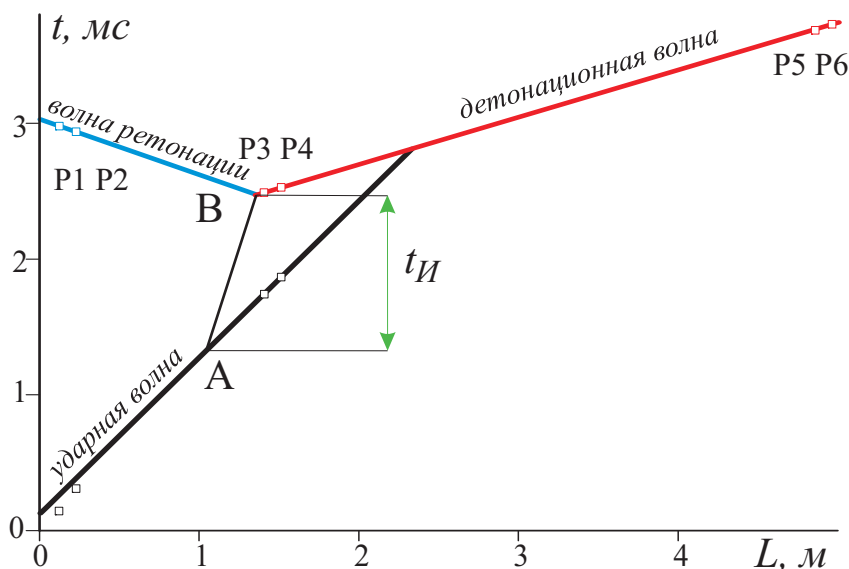


Рис. 3.  $x-t$  диаграмма процессов происходящих в камере высокого давления после поджога смеси.

По нашим измерениям в сечении камеры А число Маха ударной волны сжатия имеет значение 1.56-1.6. Мы считаем, что время  $t_{И}$  обозначенное на Рис. 3 – это время индукции реакции вызванной в смеси достижением ударной волной сжатия в сечении А указанного значения числа Маха. По-видимому, временем теплового взрыва и временем формирования детонации по сравнению со временем индукции можно пренебречь. Хорошо известно, что время теплового взрыва существенно меньше времени индукции. В работе [6] впервые бы-

ло показано, что в условиях пространственной неоднородности температуры или концентрации активных центров, детонация формируется очень быстро.

Отметим, что такой простой вид  $x-t$  диаграмма имеет, если число Маха ударной волны сжатия холодного газа превысит значение 1.56-1.6. При меньших значениях числа Маха картина качественно меняется. Детонация рождается либо в месте отражения ударной волны от диафрагмы, либо, при слабом горении, в месте столкновения отраженной от диафрагмы первой ударной волны сжатия холодного газа и исходящих от области горения второй или последующих ударных волн сжатия. Таким образом, мы можем констатировать, что ударная волна сжатия холодного газа, исходящая из области горения при числе  $M > 1.56-1.6$ , возбуждает в стехиометрической смеси кислорода с водородом процесс воспламенения. Отметим, что температура за фронтом ударной волны невысокая  $T_2 = 410$  К. Это означает, что смесь за ударной волной находится вне полуострова самовоспламенения в соответствии с классическими работами Льюиса и Эльбе [7]. Мы предполагаем, что при числе Маха ударной волны сжатия холодного газа большем величины 1.56-1.6, во фронте ударной волны возникает поступательная неравновесность, приводящая к существованию во фронте области, в которой возникает высокая «продольная» температура  $T_{пр}$ , превышающая равновесную температуру  $T_2$  за фронтом, что может приводить к образованию в этой горячей области центров инициирования реакции. Ранее в работе [8] мы экспериментально показали существование этого эффекта в аргоне (при числе  $M=6$  получили  $\langle T_{пр} \rangle = 1.7 \cdot T_2$ ). Теоретически этот эффект описан для многокомпонентных смесей в работах [9, 10]. В этих работах показывается, что для разных смесей «продольная» поступательная температура во фронте может превосходить равновесную температуру за фронтом в несколько раз.

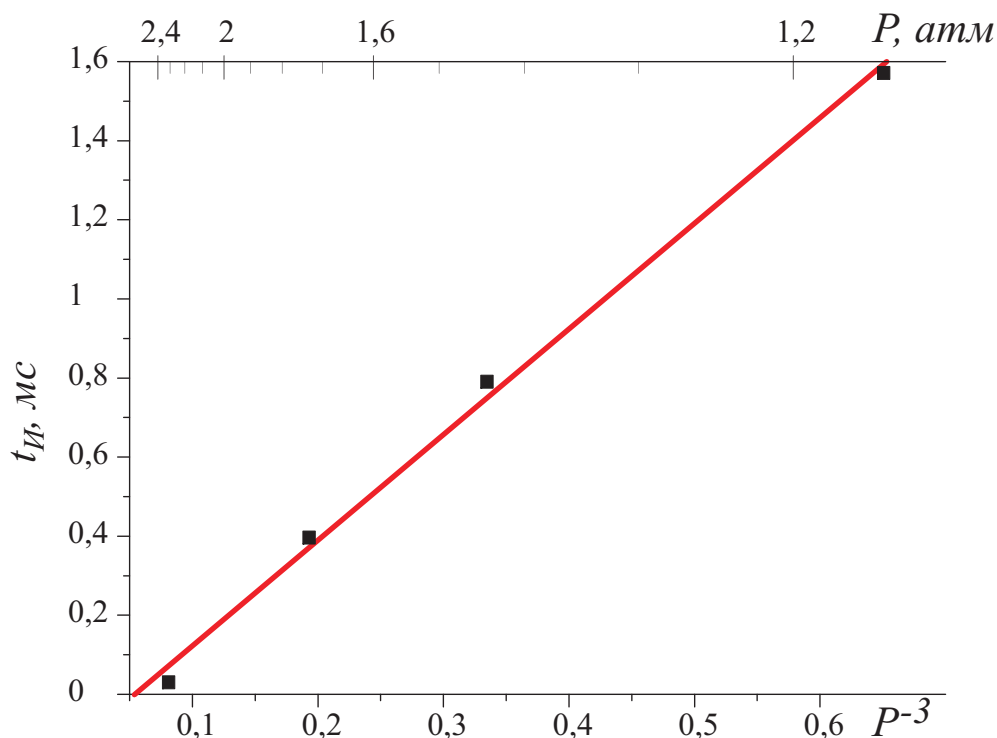


Рис. 4. Зависимость времени индукции реакции  $H_2+O_2$  от начального давления смеси.

На Рис. 4 приведена полученная в наших экспериментах зависимость времени задержки воспламенения  $t_{II}$  от куба начального давления смеси в диапазоне давлений 1.1-2.3 атм. Мы видим, эта зависимость практически линейна. Это может означать, что время индукции

теплового взрыва смеси определяется тримолекулярными реакциями. Мы можем предположить, что во фронте ударной волны образуются инициирующие центры в соответствии с реакцией



Т. е. образовавшиеся молекулы озона будут играть роль центров инициирования реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Далее возможен следующий цепной механизм с участием тримолекулярных реакций, поддерживающий медленное (в течение времени индукции) горение смеси вплоть до теплового взрыва.



Что касается реакции (3) то она известна, и константа ее в холодной смеси недавно уточнялась экспериментально [11]. Реакция (2) также не должна быть медленной, так как, по нашим оценкам, в единичном акте выделяется энергия  $E \approx 9.95$  эВ. Отметим, так как атом кислорода, получающийся в реакции (2), весьма энергичный ( $E_{\text{max}} \approx 6$  эВ), то он может инициировать диссоциацию кислорода



В данном случае с учетом реакций (2-4) мы получаем механизм разветвленной цепной химической реакции, происходящей в смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  во время периода индукции. Рис. 5 иллюстрирует выше сказанное.

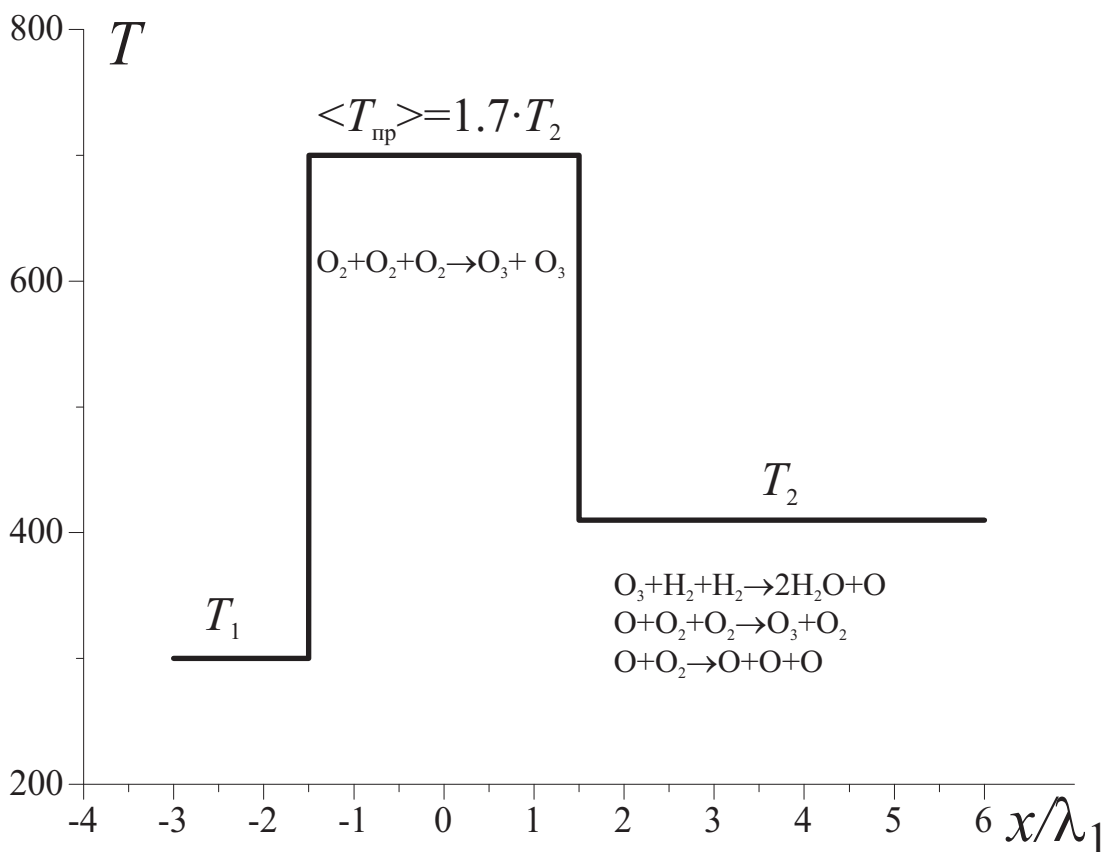


Рис. 5. Последовательность химических процессов происходящих в водород-кислородной смеси при прохождении через нее ударной волны с числом Маха 1.56-1.6, для давлений смеси 1-2.3 атм.

Фронт ударной волны представлен в соответствии с моделью Мотт-Смита.  $\lambda_1$  – длина свободного пробега молекул в холодном газе,  $x=0$  координата фронта ударной волны в со-

ответствии со стандартной теорией,  $T_1$  - начальная температура газа,  $T_2$  – температура газа за фронтом ударной волны,  $T_{пр}$  – средняя «продольная» температура во фронте ударной волны.

В связи с полученными результатами необходимо отметить следующее. По нашему мнению, проблема расхождения экспериментальных и теоретических времен задержки воспламенения горючих смесей при низких температурах, проводящихся на ударных трубах, с целью моделирования процессов, происходящих в двигателях внутреннего сгорания [3, 4], связана не с недостатками имеющихся теорий. Эти расхождения связаны с тем, что для исследований применяется нагрев рабочих смесей в отраженной волне в ударной трубе. Наши эксперименты показали, что область отраженной волны в ударной трубе не моделирует процесс адиабатического сжатия поршнем рабочего газа в цилиндре двигателя, так как поршень при сжатии движется с дозвуковой скоростью. В отраженной волне ударной трубы сжатый газ предварительно «проработан» фронтом падающей ударной волны, которая создает в нем центры инициирования химической реакции. Возможно, такой же процесс происходит и во фронте отраженной ударной волны. Это приводит к существенному уменьшению задержки воспламенения горючей смеси в отраженной ударной волне по сравнению с теорией.

Для проверки наших предположений был проведен следующий эксперимент. Выполнено исследование наличия озона за фронтом падающей ударной волны в чистом кислороде при температурах и давлениях соответствующих расчетным параметрам во фронте ударной волны сжатия в гремучей смеси, описанной выше. Начальное давление кислорода изменялось от 0.53-1 атм, температура за фронтом ударной волны выбиралась примерно равной средней «продольной» температуре во фронте при числе Маха  $\sim 1.56-1.6$  [8], что соответствует числу Маха падающей ударной волны  $\sim 2.7$  ( $T_2=685$  К). Для получения таких параметров ударная труба работала в двухдиафрагменном режиме. При этом давление смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{He}=2:1:3$  в КВД составляло 3.6-4.2 атм, а КПД наполнялась гелием при давлении 0.8 атм. КНД наполнялась кислородом особой чистоты ( $[\text{O}_2]=99.999\%$ ).

Для измерения концентрации озона была применена традиционная методика измерения поглощения излучения ртутной линии на длине волны 253.7 нм [13]. Оптическая схема (Рис. 6) обеспечивала пространственное разрешение не хуже 4.5 мм. Световой поток излучения ртутной лампы  $I_0$  проходящий через измерительный объем не превышал  $10^9$  фотонов в секунду.

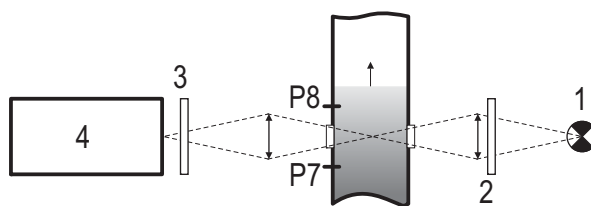


Рис. 6. Оптическая схема по измерению поглощения излучения ртутной лампы в измерительной секции ударной трубы. 1 - лампа ртутная ДРГС 12; 2 - фильтр УФС-1; 3 - интерференционный фильтр  $\lambda_0=254$  нм,  $\Delta\lambda=10$  нм; 4 - ФЭУ (Hamamatsu R6838).

Пример измеренного поглощения излучения  $I/I_0$  озном образовавшимся за фронтом ударной волны распространяющейся со скоростью 940 м/сек ( $M=2.86$ ) в кислороде при начальном давлении 0.67 атм, представлен на Рис. 7. На этом же рисунке показаны сигналы с датчиков давления P7 и P8.

Шлирен сигнал в момент времени  $t=0$  соответствует проходу фронта ударной волны через световой пучок в измерительной секции. После прохода фронта ударной волны на-

блюдается увеличение поглощения излучения ртутной лампы в течение 75 мкс, а затем уменьшение поглощения связанное, по-видимому, с включением реакций ведущих систему  $O_2:O_3:O$  к химическому равновесию.

В соответствии со стандартными методами измерений поглощение излучения ртутной линии 253.7 нм в кислороде приписывается молекулам озона. Измеренная таким образом концентрация озона в максимуме поглощения (Рис. 7) составила  $9.6 \cdot 10^{14}$  молекул/см<sup>3</sup>, что в  $6 \cdot 10^8$  раз превышает равновесную концентрацию озона при этой температуре [13]. Аналогичные кривые поглощения были измерены для других начальных давлений кислорода и скоростей ударной волны.

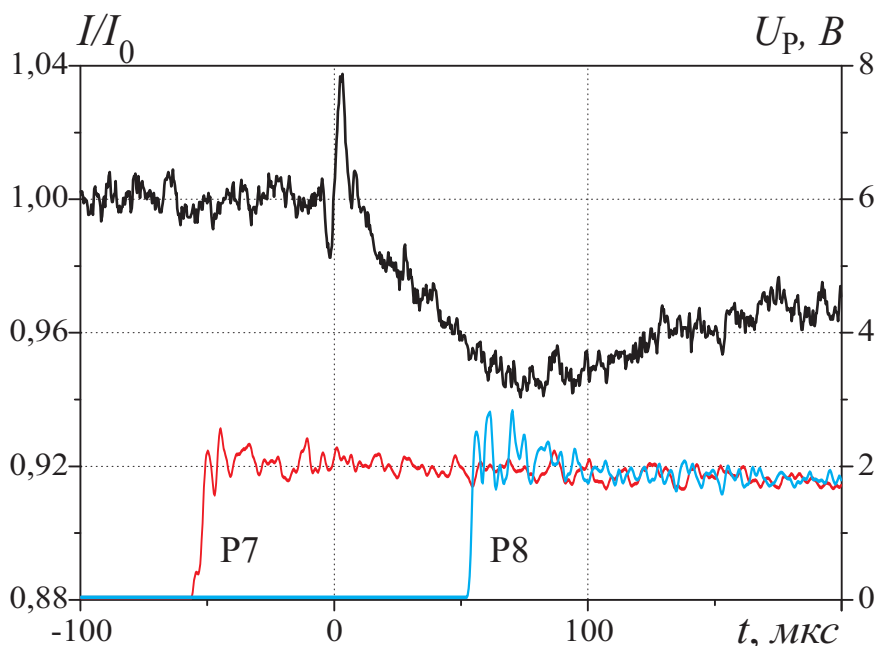


Рис. 7. Поглощение ртутной линии 253.7 нм за фронтом ударной волны в чистом кислороде.

Если предположить, что за фронтом ударной волны начинают происходить реакции  $O_2+O_2+O_2 \rightarrow O_3+O_3$  со скоростью  $k_1$  и  $O_3+O_3 \rightarrow O_2+O_2+O_2$  со скоростью  $k_2$  то для начального участка кривой поглощения справедливо следующее соотношение

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_2]^3 - k_2[O_3]^2.$$

В результате обработки экспериментальных данных были получены значения  $k_1=1.56 \cdot 10^{-42}$  см<sup>6</sup>/с при  $T=686$  К и  $k_1=9.1 \cdot 10^{-41}$  см<sup>6</sup>/с при  $T=760$  К. Энергия активации  $E_A$  реакции (1) рассчитанная для этих условий составила 2 эВ.

На основании полученной скорости реакции образования озона при температуре 686 К оценки показывают, что во фронте ударной волны сжатия при числе Маха 1.56-1.6 может нарабататься до  $\sim 10^7$  молекул озона в одном кубическом сантиметре гремучей смеси. Это по нашему мнению является достаточной величиной для инициирования описанного выше механизма (2-4) протекания периода индукции реакции  $H_2+O_2$ .

## Заключение

Проведены исследования горения водород-кислородной смеси в камере высокого давления двухдиафрагменной ударной трубы.

В диапазоне давлений 1.1-2.3 атм установлена кубическая зависимость времени индукции реакции от давления, при формировании детонации в гремучей смеси в трубе диа-

метром 50 мм при ее поджоге наносекундной электрической искрой. Предложен отличный от традиционного механизм индукционного периода реакции водород-кислородной смеси. Ведущую роль при этом играют эффекты поступательной неравновесности во фронте ударной волны и тримолекулярные реакции с участием озона.

Измерена неравновесная концентрация озона, образующаяся за фронтом ударной волны в кислороде в диапазоне начальных давлений 0.53-1 атм при числах Маха 2.7-2.9. Определена скорость реакции  $O_2+O_2+O_2\rightarrow O_3+O_3$  при температурах 686 К и 760 К, получена энергия активации этой реакции.

## Литература

1. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б. Водород: параметры горения и взрыва. –М.: Физматлит, 2008. 288 с.
2. Павлов В.А. // Некоторые особенности измерения и интерпретации времени индукции воспламенения водородо-кислородных смесей за фронтом ударной волны/ 2009. Том 8, www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-03-12-002.pdf.
3. G. A. Pang, D. F. Davidson, R. K. Hanson, //Experimental study and modeling of shock tube ignition delay times for hydrogen-oxygen-argon mixtures at low temperatures/ Proc. Combust. Inst. Volume 32, Issue 1, 2009, Pages 181-188.
4. K. A. Heufer H. Olivier// Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new high pressure shock tube/ Shock Waves 20 (2010) 307 316.
5. Сунцов Г.Н. Пьезоэлектрический датчик давления. // Информ. листок о научно-техническом достижении, 1982. ВИМИ. № 82-0281. 2 с.
6. Зельдович Я.Б., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М., Сивашинский Г.И. О возбуждении детонации в неравномерно нагретом газе // Прикладная механика и теоретическая физика.-1970.- №2.- 76-84.
7. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. - М.: Мир, 1968.
8. Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В./ Поступательная неравновесность во фронте ударной волны в аргоне// Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 1998, №5, стр.46-51.
9. Топчиян М.Е.//К энергетическим соотношениям в ударных и детонационных волнах/ Физико-химическая кинетика в газовой динамике 2005. Том 3, www.chemphys.edu.ru/media/files/2005-11-21-001.pdf.
10. Великодный В.Ю., Качармин С. В. /Структура ударных волн в трехкомпонентных газовых смесях //Физико-химическая кинетика в газовой динамике 2010. Том 10, www.chemphys.edu.ru/media/files/2010-01-21-001\_\_\_\_.pdf
11. Azyazov V.N., Mikheyev P.A., Postell D.J., Heaven M.C.// O2(a1Δ) quenching in the O/O2/O3 system. / Chem. Phys. Lett. - 2009. - V.482. - P.56-61.
12. Козлов П.В., Романенко Ю.В. // Экспериментальное исследование излучения ударно-нагретого воздуха на двухдиафрагменной ударной трубе/ 3-я Всероссийская Школа-семинар «Аэрофизика и физическая механика классических и квантовых систем»: Сборник научных трудов. – М. ИПМех РАН. 2010. С. 77-80.
13. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.//Физическая химия озона/ Изд-во. МГУ, 1998.

Статья поступила в редакцию 14 апреля 2011 г.