

УДК 541.126.2+539.196

## ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ИХ НАЧАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Смехов Г.Д.

*Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.  
г. Москва*

*smekhov@imec.msu.ru*

### Аннотация

С помощью разработанной ранее методики математического моделирования воспламенения водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, проведены расчёты для выяснения зависимостей времени задержки воспламенения данных смесей от начальных параметров реагирующего газа. Считалось, что реакционный процесс происходит в режиме с заданными значениями температуры и давления. Рассчитываемое время задержки воспламенения соответствует его измерениям методом эмиссионной спектроскопии. Найденные закономерности использованы для получения из известных экспериментальных данных универсальной зависимости времени задержки воспламенения от температуры для одного, заранее выбранного давления и состава газа.

### DEPENDENCE OF THE IGNITION DELAY TIME OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES ON THE INITIAL PARAMETERS

The calculations were performed in order to clarify the dependence of the ignition delay time of hydrogen-oxygen mixtures on the initial parameters of the gases. It was assumed that the reactions occur under the given temperature and pressure. The calculated ignition delay time agrees with that obtained by emission spectroscopy. The obtained dependences were used to derive from experimental data the universal law of the ignition delay time on temperature for a certain composition and pressure.

### Введение

Время задержки воспламенения является важной характеристикой горючих смесей. Удобным устройством для его определения является ударная труба, позволяющая осуществить термический и равномерный нагрев горючего газа за фронтом падающих или отражённых ударных волн, в результате которого он воспламеняется. Время задержки воспламенения (время индукции) горючих смесей часто определяется как момент времени, при котором достигается максимальное значение импульса интенсивности излучения электронно-возбуждённого радикала  $\text{OH}^*$  на длине волны  $\lambda=306.4$  нм, отсчитываемый от фронта ударной волны.

В работах [1, 2] рассмотрены химические реакции с участием электронно-

возбуждённых компонентов и их константы скорости, которые могут приводить к возникновению радикала  $\text{OH}^*$  в водородо-кислородных смесях, разбавленных аргоном. В работе [3] приведены результаты численного моделирования кинетики физико-химических процессов за фронтом падающих ударных волн с использованием данных работ [1, 2] и методика расчёта времени индукции. Из работы следует, что указанные в [1, 2] реакции, действительно, могут объяснить наблюдаемые задержки воспламенения.

В работе [4] проведено уточнение методики и с использованием новых экспериментальных данных показано, что рассчитываемые развёртки интенсивности излучения во времени близки к наблюдаемым, а вычисленные времена индукции удовлетворительно совпадают с измеренными.

В настоящей работе приведены результаты расчётов, целью которых было выяснение зависимостей времени индукции, определяемого эмиссионным методом, от начальных параметров реагирующего газа. Найденные закономерности использованы для получения универсальной зависимости времени задержки воспламенения водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, от температуры.

## 1 Результаты численного моделирования

В данной работе как и в [4] при численном моделировании воспламенения водородо-кислородных смесей рассчитывались временные развёртки концентраций различных компонентов и интегральной интенсивности излучения при заданных величинах температуры  $T$  и давления  $P$ , а также вычислялось время индукции  $t$  как время достижения максимума интенсивности излучения электронно-возбуждённого радикала  $\text{OH}^*$  на длине волны  $\lambda=306.4$  нм.

Начальный состав газа удобно выражать величиной относительной доли  $s$  смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в исследуемом газе, содержащем разбавитель  $\text{Ar}$ , и коэффициентом избытка горючего  $f$  смеси:

$$s \left( \frac{2f}{1+2f} \text{H}_2 + \frac{1}{1+2f} \text{O}_2 \right) + (1-s) \text{Ar},$$

где выражение в больших скобках определяет мольный состав горючей смеси, состоящей из горючего -  $\text{H}_2$  и окислителя -  $\text{O}_2$ ; из него следует отношение количеств горючего и окислителя в смеси -  $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2f : 1$ . Для стехиометрической смеси значение  $f=1$ .

Для заданной температуры  $T$  время индукции зависит от трёх параметров: давления  $P$  и двух параметров, характеризующих состав газа,  $s, f$ . Можно выбрать некоторое фиксированное стандартное состояние газа, в котором эти параметры имеют заданные значения:  $P_n, s_n, f_n$ . В настоящей работе были приняты следующие значения:  $P_n = 1$  атм,  $s_n = 0.15, f_n = 0.3$ . Предполагается, что зависимости времени индукции  $t$  от каждого из этих параметров определяются выражением

$$t P^\alpha s^\beta f^\gamma = t_n P_n^\alpha s_n^\beta f_n^\gamma, \quad (1)$$

где  $t_n$  – время индукции, приведённое к стандартным значениям начальных параметров воспламеняющегося газа.

Для проверки этого предположения и определения показателей степеней  $\alpha, \beta, \gamma$  рассчитывались времена индукции при температуре  $T = 1500$  K в широком диапазоне начальных параметров газа, каждый из которых изменялся в пределах двух порядков величины.

Для определения показателя степени величины  $X_1$ , которой может быть любой из начальных параметров:  $P, s, f$ , проводилось вычисление времени индукции  $t$  в серии вычислений для девяти значений этой величины, включая величину  $X_{1n}$ , при этом значения параметров двух других величин  $X_2$  и  $X_3$  оставались постоянными. Учитывая их постоянство, из выражения (1) следует:

$$t X_1^{\alpha_1} = t_m X_{1n}^{\alpha_1}, \quad (2)$$

что позволяет вычислить показатель степени

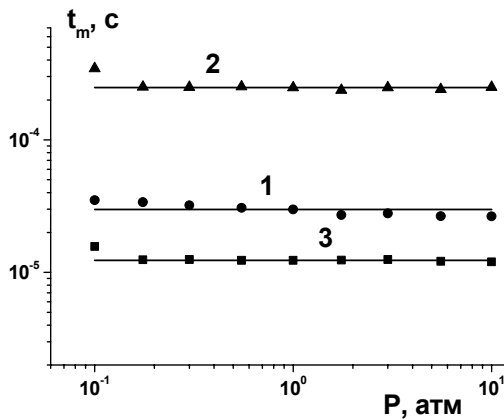
$$\alpha_1 = \frac{\text{Ln}\left(\frac{t}{t_m}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{X_{1n}}{X_1}\right)}. \quad (3)$$

В выражениях (2), (3)  $t_m$  – время индукции при значениях параметров  $X_{1n}, X_2$  и  $X_3$  (приведённое время  $t_m$ ).

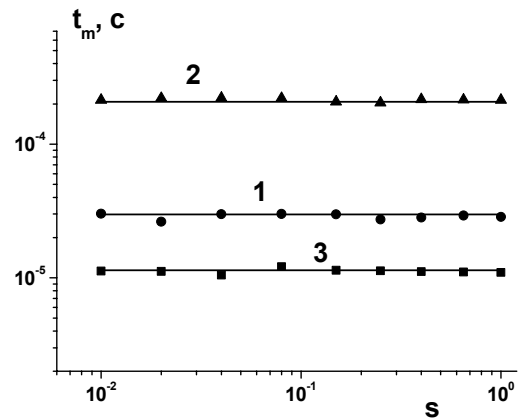
Вычисленные значения показателей степени в выбранной серии, вообще говоря, будут отличаться друг от друга. Если эти отличия большие, то это означает, что зависимость (2) с одним значением показателя степени реализоваться не может. Если же отличия незначительные, то зависимость (2) оказывается возможной, например, со средним значением показателей степени  $\alpha_1$ , вычисленного в данной серии.

В результате выполненных расчётов оказалось, что вычисленные по формуле (3)

показатели степени в зависимостях (2) времени индукции  $t$  от параметров  $P$  и  $s$  в обоих случаях близки к единице  $\alpha \approx 1$ ,  $\beta \approx 1$  для всех наборов постоянных параметров. Это позволяет считать показатели степени равными точно единице  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$ . Таким образом, время индукции изменяется обратно пропорционально давлению  $t \sim 1/P$  и молярной доле горючей смеси в газе  $t \sim 1/s$  при постоянных и разных значениях других параметров.



**Рис. 1.** Зависимости приведённого времени индукции  $t_m$  от давления  $P$ .  
Кривая 1 –  $s=0.15$ ,  $f=0.3$ ; кривая 2 –  $s=0.04$ ,  $f=3$ ;  
кривая 3 –  $s=0.4$ ;  $f=0.1$ .



**Рис. 2.** Зависимости приведённого времени индукции  $t_m$  от доли горючей смеси в газе  $s$ .  
Кривая 1 –  $P=1$  атм,  $f=0.3$ ; кривая 2 –  $P=0.3$   
атм,  $f=3$ ; кривая 3 –  $P=3$  атм;  $f=0.1$ .

На рис. 1 и 2 приведены вычисленные времена индукции в зависимости от давления  $P$  и молярной доли горючей смеси в газе  $s$ . По оси ординат отложены приведённые времена индукции  $t_m$ , вычисленные из (2). Для каждой величины проведены три серии расчётов, соответствующих различным наборам постоянных параметров  $X_2$  и  $X_3$ . Значения этих параметров указаны в подписях к рисункам.

Из рис. 1, 2 видно, что приведённые времена индукции хорошо ложатся на прямые, параллельные осям абсцисс и проходящие через значения времён индукции, вычисленных при значениях параметров  $P_n$  и  $s_n$ . Это означает, что вычисленные по формуле (3) показатели степени в зависимостях (2) времени индукции  $t$  от параметров  $P$  и  $s$  в обоих случаях, действительно, близки к единице.

Зависимость времени индукции от коэффициента избытка горючего  $f$  отображена

на рис. 3 и 4. На рис. 3 по оси ординат отложены вычисленные времена индукции  $t$ . Из рис. 3 видна характерная особенность найденной зависимости – существование слабо выраженного минимума времени индукции при значении коэффициента избытка горючего вблизи значения  $f = 0.3$ .

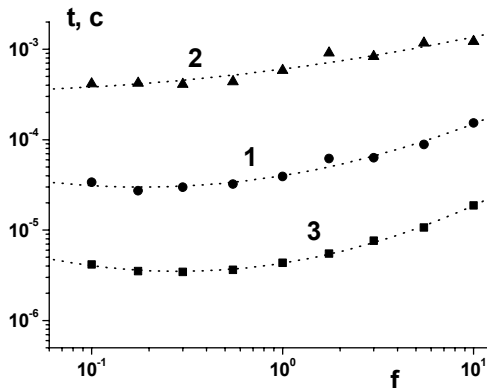


Рис. 3. Зависимости времени индукции от коэффициента избытка горючего  $f$ .  
Кривая 1 –  $P=1$  атм,  $s=0.15$ ; кривая 2 –  $P=0.3$  атм,  $s=0.04$ ; кривая 3 –  $P=3$  атм;  $s=0.4$ .

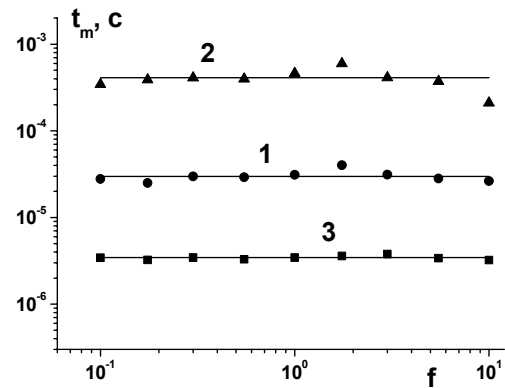


Рис. 4. Зависимости приведённого времени индукции  $t_m$  от коэффициента избытка горючего  $f$ .  
Кривая 1 –  $P=1$  атм,  $s=0.15$ ; кривая 2 –  $P=0.3$  атм,  $s=0.04$ ; кривая 3 –  $P=3$  атм;  $s=0.4$ .

При увеличении величины  $f$  от значения 0.3 время индукции  $t$  увеличивается, чему соответствуют отрицательные значения показателя степени, вычисленного с помощью выражения (3). Одним значением показателя степени  $\gamma$  описать правую ветвь этой зависимости не удаётся, однако вследствие не сильного возрастания времени индукции значение  $\gamma \approx -0.33$  можно использовать для приемлемого вычисления времени  $t$  при значениях  $f = (0.3-10)$ .

При уменьшении величины  $f$  от значения 0.3 время индукции  $t$  также увеличивается, однако это увеличение ещё слабее, оно описывается величиной  $\gamma \approx 0.2$ , которое можно применить для вычисления времени индукции  $t$  в бедных горючим смесях при значениях  $f = (0.1-0.3)$ . Время индукции в указанном диапазоне близко к постоянной величине.

При выборе значения параметра  $f$  в стандартном состоянии наиболее удобна величина  $f_n = 0.3$ , соответствующая минимальному значению времени индукции.

Для более точного вычисления времени индукции  $t$  при различных значениях пара-

метра  $f$  можно использовать переменные значения показателя степени. В данной работе эти значения определялись функцией

$$c = 0.194 + 0.163 \cdot \lg f + 0.145 \cdot (\lg f)^2, \\ \gamma = c \text{ при } f < 0.3 \text{ и } \gamma = -c \text{ при } f > 0.3. \quad (4)$$

На рис. 4 по оси ординат отложены приведённые времена индукции  $t_m$ , вычисленные из (2). Показатель степени  $\gamma$  вычислялся по формуле (4). Из рисунка видно, что значения  $t_m$  хорошо ложатся на прямые, параллельные оси абсцисс и проходящие через значения времени индукции, вычисленного при значении параметра  $f_n$ .

Таким образом, с учётом найденных выше зависимостей времени индукции от параметров  $P, s, f$  выражение (1) приводится к виду:

$$t P s f^\gamma = t_n P_n s_n f_n^\gamma, \quad (5)$$

где показатель степени  $\gamma$  вычисляется по (4).

Парциальное давление горючей смеси в газе  $P_i = s P$ , а в газе в стандартном состоянии  $P_{in} = s_n P_n$ , поэтому (5) можно представить выраженным через парциальные давления  $P_i$  и  $P_{in}$ .

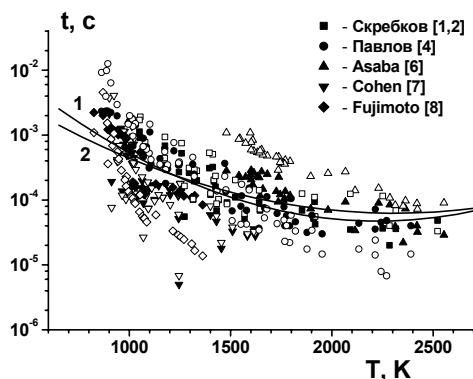
$$t P_i f^\gamma = t_n P_{in} f_n^\gamma. \quad (6)$$

В выражении (5) используются обычно применяемые начальные параметры: давление  $P$  и мольная доля горючей смеси в газе  $s$ , однако в некоторых случаях выражение (6) может быть более удобным.

## 2 Приведённые времена индукции водородо-кислородных смесей

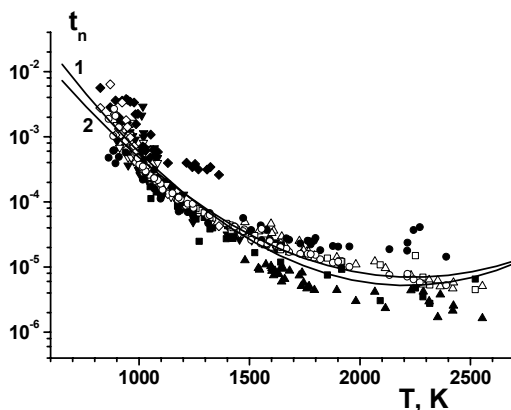
В обзорной работе [5] приведены обширные данные о временах индукции водородо-кислородных смесей, измеренных различными методами, в широком диапазоне начальных параметров смесей. На рис. 5-7 чёрными символами показаны времена индукции, определённые эмиссионным методом, приведенные в [1, 2, 4] и измеренные в работах [6-8], цитируемые по [5]. Вид символов и источники полученных данных показаны на графике рис. 5, времена индукции представлены в зависимости от температуры при различных значениях начальных параметров. Вычисленные значения времени индукции для тех же начальных данных, при которых проведены эксперименты, показаны светлыми символами аналогичного вида.

Большой разброс значений измеренных величин, хорошо видный из рис. 5, возникает не только из-за случайных и систематических ошибок измерений, но и вследствие большого различия начальных параметров исследуемых смесей. Кривая 1 является аппроксимацией всех экспериментальных данных, кривая 2 – всех вычисленных времён индукции.



**Рис. 5.** Зависимости времени индукции от температуры  $T$ .  
Кривая 1 – экспериментальные данные,  
кривая 2 – рассчитанные величины.

Отношения средних значений измеренных и рассчитанных времён индукции во



**Рис. 6.** Зависимости приведённого времени индукции от температуры  $T$ .  
Кривая 1 – экспериментальные данные,  
кривая 2 – рассчитанные величины.

всём изученном температурном диапазоне не превышают величины 1.3. Это свидетельствует о том, что между измеренными и рассчитанными величинами имеется удовлетворительное соответствие, однако из-за различия начальных параметров горючих смесей, для которых получены эти кривые, вычислить, например, энергию активации процесса, соответствующего времени индукции, не представляется возможным.

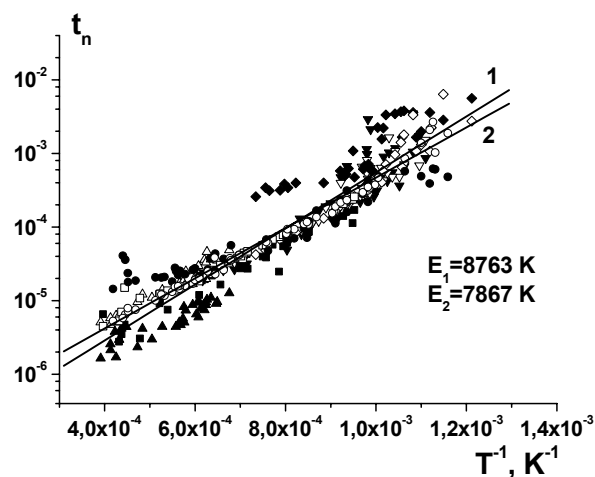


Рис. 7. Зависимости приведённого времени индукции от обратного значения температуры  $T^{-1}$ .  
Прямая 1 – экспериментальные данные,  
прямая 2 – рассчитанные величины.

Рассмотренные в первом разделе зависимости времени индукции от начальных параметров воспламеняющегося газа позволяют привести времена индукции к фиксированным стандартным значениям его начальных параметров. На рис. 6 показаны эти приведённые времена индукции и аппроксимационные кривые.

Из рисунка видно, что разброс данных заметно уменьшился. Особенно это проявляется для рассчитанных данных, которые тесно сгруппировались вдоль кривой 2, поскольку расчёт чётко отслеживает зависимости времени индукции от начальных параметров и не искажает их. Экспериментальные значения сжались в меньшей степени, поскольку они представлены с имеющейся ошибкой измерений.

На рис. 7 отображены зависимости приведённого времени индукции от обратного



значения температуры. Из рисунка видно, что в выбранной системе координат ( $Lg t_n - T^{-1}$ ) экспериментальные и расчётные значения приведённых времён индукции ложатся на прямые линии. Разброс опытных данных довольно большой, примерно такой же, как и на рис 6; для расчётных величин при температурах  $T > 980$  К разброс незначителен. Отношения средних значений измеренных и рассчитанных времён индукции также не превышают величины 1.3.

Наклон прямых к оси абсцисс определяет энергию активации брутто процесса, определяющего время задержки воспламенения водородо-кислородной смеси. Энергия активации, соответствующая экспериментальным данным,  $E_1 = 8763$  К, рассчитанным величинам -  $E_2 = 7867$  К. Учитывая большую точность рассчитанного времени индукции (прямая 2), чем измеренного времени (прямая 1), и то, что разность между этими величинами относительно мала, можно полагать, что приведённое время задержки воспламенения водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, определяется прямой 2 и описывается выражением

$$t_n = 1.793 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{7867 K}{T}\right) c. \quad (7)$$

Согласно (5) время задержки воспламенения при давлении  $P$ , молярной доле горючей смеси в газе  $s$  и степени избытка горючего (водорода)  $f$ :

$$t = t_n \frac{P_n}{P} \frac{s_n}{s} \left(\frac{f_n}{f}\right)^\gamma, \quad (8)$$

где показатель степени  $\gamma$  вычисляется по формуле (4).

### **Заключение.**

Проведенное численное моделирование воспламенения водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, в широком диапазоне начальных параметров газа показало, что время индукции при заданной температуре изменяется обратно пропорционально давлению  $t \sim 1/P$  и молярной доле горючей смеси в газе  $t \sim 1/s$ , изменение времени индукции от коэффициента избытка горючего определяется зависимостью  $t \sim 1/f^\gamma$  с дробными показателями степени согласно (4).

Характерной особенностью последней зависимости является существование слабо выраженного минимума времени индукции при значении коэффициента избытка горючего

вблизи значения  $f = 0.3$ .

Найденные зависимости (5) позволили получить, универсальную зависимость приведённого времени индукции (7) от температуры, используя времена индукции, измеренные эмиссионным методом. Приведённое время индукции (7) соответствует фиксированным значениям параметров:  $P_n = 1$  атм,  $s_n = 0.15$ ,  $f_n = 0.3$ . Время индукции для различных начальных параметров водородо-кислородных смесей можно определить из выражения (8).

Автор выражает благодарность О.П. Шаталову за обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РосНаукой (грант НШ-319.2008.1).

## Литература

- 1 Скребков О.В., Мягков Ю.П., Каркач С.П., Васильев В.М., Смирнов А.Л. Механизм образования возбуждённого радикала  $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$  при воспламенении ударной волной разбавленной смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  // Докл.РАН.. Сер. Физ. Химия.. 2002. Т. 383. № 6. С. 1-4.
- 2 Skrebkov O.V., Karkach S.P., Vasil'ev V.M., Smirnov A.L. Hydrogen-Oxygen Reactions Behind Shock Waves Assisted by  $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$  Formation // Chem Phys Letters. 2003. V. 375. P. 413-418.
- 3 Смехов Г.Д., Ибрагимова Л.Б., Каркач С.П., Скребков О.В., Шаталов О.П. Численное моделирование воспламенения водородо-кислородной смеси с учётом электронно-возбуждённых компонентов // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 3. С. 440-452.
- 4 Смехов Г.Д., Павлов В.А., Шаталов О.П. Исследование воспламенения водородо-кислородных смесей за фронтом падающих ударных волн: эксперимент и численное моделирование // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. 19 с. (<http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-03-10-001/pdf>).
- 5 Shultz E., Shepherd J. Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation // Graduate Aeronautical Laboratories. Explosion Dynamics Laboratory. Report FM99-5. California. Pasadena. CA: Institute of Technology. 2000. P. 242.
- 6 Asaba T, Gardiner W.C., Stubbeman R.F. Shock-tube study of the hydrogen-oxygen reaction // Proceedings of 10-th International Symp. on Combustion. 1965. P. 295-302.
- 7 Cohen A, Larsen J. Explosive mechanism of the  $\text{H}_2\text{-O}_2$  reaction near the second ignition limit // Report BRL. 1967. P. 1386.
- 8 Fujimoto S. Chemical reaction in shock wave I: The ignition delay of hydrogen-oxygen mixture in a shock tube // Bull. Chem. Soc. Japan. 1963. V. 36 P. 1233-1236.

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2008 г.