

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ВРЕМЕНИ ИНДУКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДО – КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

В.А.Павлов

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

pavlov@imec.msu.ru

Аннотация

В работе экспериментально измерены времена задержки τ образования радикала OH^* при воспламенении водородо–кислородных смесей, разбавленных аргоном (79-97%) в ударных волнах в диапазоне температур $T=900\text{-}3000\text{K}$, давлений $P=0.5\text{-}2.5\text{атм.}$, и составов $\text{H}_2/\text{O}_2=20\text{-}0.2$. Обнаружена практически пропорциональная зависимость величины τ от обратного парциального стехиометрического давления $1/P_{\text{ПС}}$ независимо от состава газа в этих условиях. Сравнение результатов данной работы с данными других авторов [7-11] по величине $\tau P_{\text{ПС}}$ показало хорошее согласие величин в пределах 15-25%, независимо от давлений и составов исследуемых смесей. Показано, что температурная зависимость $\tau P_{\text{ПС}}$ в этих условиях подчиняется закону Аррениуса, но для богатых смесей $\text{H}_2/\text{O}_2=20\text{-}2$ аппроксимационное выражение имеет вид $\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс.атм}) = -0.16 + 0.04 \exp(6960/T)$, а для бедных $\text{H}_2/\text{O}_2=1\text{-}0.125$, $\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс.атм}) = 0.096 + 0.019 \exp(5720/T)$. Полученные закономерности позволяют заранее оценить с точностью 15-25% величину времени задержки воспламенения кислородно-водородной смеси в аналогичных условиях. Показана ограничивающая роль длины пробки ударно нагретого газа в ударной трубе на измерение времени задержки воспламенения указанных смесей при низких температурах $T < 900\text{-}1000\text{K}$.

SOME PARTICULARITIES OF IGNITION DELAY TIME MEASUREMENTS AND INTERPRETATION FOR HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES BEHIND THE FRONT OF THE SHOCK WAVE.

The ignition delay time τ of $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{Ar}$ mixtures was measured in the shock waves using radical OH^* emission registration, in the range of temperatures $T=900\text{-}3000\text{K}$, pressures $P=0.5\text{-}2.5\text{атм}$, and compositions $\text{H}_2/\text{O}_2 = 20\text{-}0.2$. In these conditions practically linear dependence of τ from inverse partial stoichiometric pressure $1/P_{\text{PS}}$ was found independently on gas mixture composition. (Here P_{PS} is the pressure of $(2\text{H}_2+\text{O}_2)$ in the mixture). The use of P_{PS} concept has allowed to compare the results of the present work to the data of other authors [7-11]. The temperature dependence of τP_{PS} in these conditions is described by the Arrhenius law: for rich mixes $\text{H}_2/\text{O}_2 = 20\text{-}2$, $\tau P_{\text{PS}}(\text{mks.atm}) = -0.16 + 0.04 \exp(6960/T)$, for poor mixtures $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1\text{-}0.125$, $\tau P_{\text{PS}}(\text{mks.atm}) = 0.096 + 0.019 \exp(5720/T)$.

The received approximations allow to calculate the ignition delay time of $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{Ar}$ mixtures with accuracy 15-20 % in conditions studied. The limiting role of length of the shock - heated gas in a shock tube is shown on the measurement of ignition delay time at low temperatures $T < 900\text{K}$.

ВВЕДЕНИЕ.

Изучению горения водородо–кислородных смесей посвящено большое количество работ на протяжении нескольких десятков лет. Однако до сих пор механизм воспламенения, горения и детонации детально не изучен. При развитости теории этого процесса [1-3] остается много необъясненных явлений. При относительной простоте системы $\text{H}_2\text{-O}_2$ разветвленно-цепной

процесс воспламенения происходит с участием большого набора молекул, атомов и радикалов, как в основном, так и в возбужденном состоянии. Кинетический расчет этого процесса может включать в себя до 100 химических реакций, причем константы скоростей многих из них известны с недостаточной точностью. Поэтому при согласовании расчета и эксперимента приходится варьировать величины «ненадежных» констант, что часто приводит к совпадению результатов расчетов и эксперимента в одних условиях (температура, давление, состав и т.д.) и существенном расхождении в других.

Сведения о константах скоростей важнейших химических реакций обычно получают из опытов, подбирая условия экспериментов так, чтобы максимально выделить изучаемую реакцию (сильное разбавление буферным газом, варьирование состава газовых смесей и т. д.).

Важнейшими методами, используемыми при исследовании процесса воспламенения водородо-кислородных газовых смесей, являются методы регистрации динамики излучения электронно-возбужденного радикала OH^* или поглощения света радикалом OH на переходе $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi$ ($\lambda \approx 306$ нм) в ударных волнах. При этом обычно измеряется время задержки появления излучения или увеличения поглощения, характеризующее так называемое время индукции воспламенения τ . Качество модели процесса горения проверяется по наилучшей корреляции между вычисленной и измеренной величиной времени индукции в широком интервале температур, давлений, концентраций реагентов и степени разбавления буферным газом. Отсюда следует необходимость получения экспериментальных сведений о временах индукции в широком диапазоне начальных условий.

Хотя работ по измерению времени индукции воспламенения водородо-кислородных смесей довольно много, например [6-12], однако результаты экспериментов часто расходятся в 2-3 и более раз, при этом современных экспериментов с малой примесью реагирующей добавки $\text{H}_2\text{-O}_2$ (3-5%) в буферном газе явно недостаточно.

Целью настоящей работы являлось измерение времени индукции воспламенения водородо-кислородных смесей при варьировании температур, давления и компонентного состава и поиск критерия сравнения полученных значений с данными других авторов, в широком интервале указанных параметров.

В работе изучалась динамика образования электронно-возбужденного радикала OH^* при воспламенении водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном (79-97%), в ударных волнах в диапазоне температур ($T=900\text{-}3000\text{K}$), давлений ($P=0.5\text{-}2.5\text{атм}$) и составов ($\text{H}_2/\text{O}_2=20\text{-}0.2$).

Экспериментальная установка.

Эксперименты проводились на ударной трубе (УТ) с внутренним диаметром 57 мм. Установка снабжена системами откачки, приготовления и напуска газовых смесей,

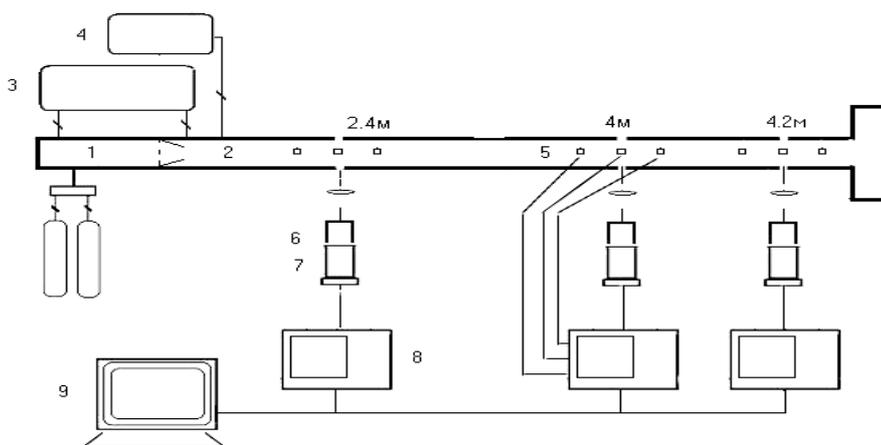


Рис.1. 1- КВД, 2 – КНД, 3-система откачки, 4-смеситель, 5-пьезодатчики, 6- спектрограф, 7-фотоумножитель, 8-осциллограф, 9-компьютер.

аппаратурой для измерения скорости ударной волны, регистрации профиля давления, а также методиками эмиссионной и абсорбционной спектроскопии (рис.1).

Ударная труба состоит из камеры высокого давления (КВД) длиной 1м и камеры низкого давления (КНД) длиной 4.5м, разделенных диафрагмой. КНД наполнялась исследуемым газом, а КВД – толкающим газом. Для откачки ударной трубы использовались форвакуумный и турбомолекулярный насосы, позволяющие откачивать систему до давления 10^{-4} Торр. Натекание в КНД вследствие недостаточной герметичности не превышало 10^{-4} Торр/мин. Погрешность наполнения трубы исследуемым газом была не хуже 0.5%.

При разрыве диафрагмы в КНД распространялась ударная волна (УВ), сжимающая и нагревающая исследуемый газ. Рабочие газовые смеси приготавливались в герметичном смесителе из нержавеющей стали объемом 40л при давлении 1атм. В процессе приготовления газовых смесей использовался цифровой измеритель давления ИПДЦ-1, обеспечивающий точность приготовления смеси не хуже 0.1Торр. Начальное давление исследуемой смеси в КНД во всех опытах составляло 45-90Торр. В качестве толкающего газа использовался гелий или водород. Для более тонкого подбора параметров УВ в КВД добавлялся азот. Скорость УВ варьировалась в диапазоне 0.9–1.5км/сек., при этом температура и давление газа во фронте УВ находились в пределах 900–3000К и 0.5-2.5атм соответственно. Газодинамические параметры во фронте УВ рассчитывались для каждого конкретного эксперимента с использованием программы «Gaseq» по измеренной скорости ударной волны и начальным параметрам исследуемой смеси.

Для определения скорости УВ и распределения давления газа в ней использовались пьезокерамические датчики с резонансной частотой 300кГц и диаметром чувствительного элемента 1мм, установленные в стенке ударной трубы симметрично относительно сечения наблюдения по обе стороны на расстоянии 5см. Чувствительность датчиков составляла ~ 0.3 в/атм. В сечении наблюдения располагались кварцевые окна для ввода или вывода оптического излучения и дополнительный пьезодатчик, регистрирующий изменение давления в этом сечении. Сигналы пьезодатчиков регистрировались четырехлучевыми цифровыми осциллографами ТЕКТРОНИХ TDS-3014 и АГИЛЕНТ-54624А с полосой пропускания 100МГц, имеющими связь с персональным компьютером. Погрешность измерения скорости УВ составляла $\sim 0.5\%$ и определялась в основном точностью измерения расстояния между чувствительными элементами пьезодатчиков.

Излучение газа за фронтом УВ в сечении наблюдения фокусировалось на входную щель дифракционного спектрографа МС-300 с фокусным расстоянием 0.3м и регистрировалось

фотоумножителем ФЭУ-100, установленным в выходной фокальной плоскости спектрографа. Хемилюминесценция регистрировалась на длине волны 306.4нм в спектральном интервале 10нм, охватывающем головную часть полосы излучения электронно-возбужденного радикала OH^* . Кроме того, для определения реальной длины "пробки" ударно сжатого газа имелась возможность регистрировать временную развертку поглощения света молекулярным кислородом в полосе Шумана –Рунге при $\lambda=220\text{нм}$. Особенностью используемой УТ являлось наличие трех идентичных измерительных секций, центральные сечения которых расположены на расстояниях 2.4, 4 и 4.2м от диафрагмы. Наличие двух соседних сечений 4.0м и 4.2м позволяло измерять скорость движения излучающей зоны, что давало возможность судить о характере распространения волны горения внутри "пробки" ударно-сжатого газа. Обычно скорость ударной волны в сечении 2.4м была несколько выше, чем в сечениях 4 и 4.2м, что позволяло проводить измерения времени индукции в различающихся условиях в одном выстреле УТ.

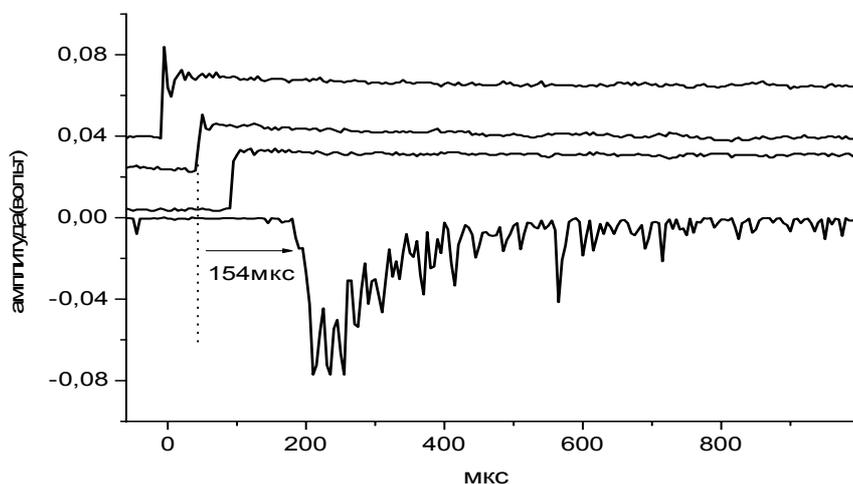


Рис2. 5%(O₂-2 H₂) + 95%Ar, V=1.037км/с, T=1175К, P=0.74атм

Результаты

На рис.2 представлена типичная оциллограмма сигналов излучения радикала OH^* и трех пьезодатчиков давления при воспламенении смеси 5%(O₂-2 H₂)+95%Ar в ударной волне при скорости V=1.037км/с, температуре T=1175К и давлении P=0.74атм. Три верхние кривые представляют собой сигналы пьезодатчиков, а нижняя - сигнал фотоумножителя. Время задержки появления излучения OH^* относительно центрального датчика в данном случае составляет 154мкс.

Результаты экспериментов по измерению времени задержки воспламенения различных смесей и соответствующие параметры ударной волны представлены в таблице 1. Здесь приведены данные, полученные как в смесях 5%(O₂-H₂)+95%Ar, различающихся соотношением концентраций молекул O₂ и H₂ при постоянном содержании Ar, так и результаты экспериментов, в которых содержание реагентов менялось за счет разбавителя. Времена задержки измерены как по положению фронта сигнала излучения, так и его максимуму. Это связано с тем, что некоторые авторы проводят модельные расчеты времени индукции для максимума концентрации OH^* , например [4]. В то же время, в экспериментах

во многих случаях слабых сигналов фотоумножителя, при малых концентрациях радикалов OH^* очень трудно определить максимум излучения в силу малости отношения сигнал-шум. При этом, однако, начало сигнала определяется надежно.

Следует отметить, что приведенные в таблице значения времени задержки τ для разных температур, в силу специфики экспериментов на ударных трубах, различаются величиной давления (0.5-2.5атм).

Анализ результатов измерений, полученных в данной работе, показал наличие практически линейной зависимости времени индукции от обратной величины парциального давления стехиометрической части $1/P_{\text{ПС}}$ реагирующих компонент ($2\text{H}_2 - \text{O}_2$) в исследованных смесях при температурах выше 1100К. Поясним используемый термин. Например, для смеси $1\%\text{O}_2 + 20\%\text{H}_2 + 79\%\text{Ar}$ стехиометрическая часть ($2\text{H}_2 - \text{O}_2$) смеси составляет 3% и при давлении 5атм величина $P_{\text{ПС}}$ составит величину 0.15атм.

Сравнение величин $\tau P_{\text{ПС}}$, вычисленных для смесей с одинаковым отношением концентраций H_2/O_2 , но с различным содержанием буферного газа и при разных давлениях, подтвердило эту зависимость.

Для проверки закономерности $\tau \sim 1/P_{\text{ПС}}$ было проведено сравнение результатов настоящей работы с данными [7] и [8] (таблица 2).

В цитируемых работах наблюдение велось за радикалом OH в отраженных ударных волнах абсорбционным методом (поглощение лазерного излучения в полосе $\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$, в отличие от настоящей работы, где измерялось время задержки появления электронно-возбужденного радикала OH^* (излучение $\lambda=306\text{нм}$) за падающей УВ. Обоснованность сравнения результатов измерения времени индукции в исследуемых смесях по появлению радикалов OH и электронно-возбужденных OH^* следует из анализа данных работы [9]. В этой работе измерения τ проводились как по появлению радикалов OH , так и OH^* (абсорбционная и эмиссионная спектроскопические методики). Различие величин τ , полученных обоими методами при одинаковых температурах и давлениях в диапазоне $T=1100-1600\text{К}$ и $P=1.7-4\text{атм}$, составляет 10-30%, что находится в пределах разброса экспериментальных данных.

В таблице 2 попарно приведены некоторые сравнительные данные по величине $\tau P_{\text{ПС}}$ настоящей работы и [7,8] при $T=1100-2200\text{К}$ и полном давлении $P=0.8-64\text{атм}$ для смесей с одинаковым отношением концентраций кислорода к водороду, но отличающиеся полным давлением и содержанием буферного газа. Значения τ настоящей работы в таблице 2 приведены для уровня 0.5 фронта нарастания интенсивности излучения аналогично [7,8], в отличие от данных таблицы 1, измеренных либо относительно начала сигнала излучения, либо его максимума. В последней колонке приведена величина k , равная отношению значений $\tau P_{\text{ПС}}$ работ [7,8] к соответствующим значениям настоящей работы.

Можно отметить хорошее согласие наших результатов с данными [7]. Величина k в интервале температур 1100-2200К составила в среднем величину 1.05, при этом погрешность определяется, в основном, естественным экспериментальным разбросом данных. В [7] и в настоящей работе эксперименты проводились при давлениях газовой смеси за УВ не более 2.2атм и различии полных давлений в 2-3 раза.

В отличие от этих условий в работе [8] исследовалось воспламенение стехиометрических смесей $2\text{H}_2 - \text{O}_2$ в аргоне за отраженной УВ при давлениях до 87 атмосфер и парциальных давлениях $P_{\text{ПС}}=0.1-1\text{атм}$. В таблице 2 показаны сравнительные результаты измерения величины $\tau P_{\text{ПС}}$ при давлениях газовой смеси 33-64атм, полученные в работе [8], и в настоящей работе при давлении $\sim 1\text{атм}$. Вследствие большого экспериментального разброса данных в [8] (до 400%) в области температур $T=1200-1600\text{К}$, сравнение проводилось для средних значений величин τ , полученных в нескольких экспериментах. Хорошее согласие результатов при температурах $T=1460-1800\text{К}$ и $P_{\text{ПС}} = 0.1-0.4\text{атм}$ подтверждает наличие линейной зависимости времени индукции от обратной величины парциального давления в

этом диапазоне температур и полных давлений. Это свидетельствует о близком к бинарному характере процесса образования радикалов OH и OH^* в этих условиях, что позволяет при сравнении τ , измеренных при одинаковой температуре, но различных давлениях приводить их к одному давлению, в частности к атмосферному ($\tau_{\text{ПС}}$)

Важно отметить, что хотя полное давление смеси в работе [8] изменялось в пределах $P=33\text{-}87\text{атм}$, парциальное давление ($2\text{H}_2 - \text{O}_2$) оставалось в пределах $P_{\text{ПС}}=0.1\text{-}0.65\text{атм}$, что свидетельствует о незначительном влиянии аргона на процесс воспламенения системы $2\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{Ar}$ в этих условиях.

Однако при $T=1200\text{К}$ $P=33$ и $\tau_{\text{ПС}}=1\text{атм}$ в [9] величина $\tau_{\text{ПС}}$ имеет очень сильный разброс и не коррелирует с [7] и нашими данными. При этом, значения τ мало отличаются от результатов настоящей работы, хотя парциальные давления различаются в 45 раз. При $T=1360\text{К}$ и $P_{\text{ПС}}=0,1\text{атм}$ зависимость от парциального давления резко усиливается и величина k в этих условиях составляет величину 3.4, при $T=1470\text{К}$ снижается до 1.5, а при $T=1580\text{К}$ и выше равна 1, т.е. в этой области температур снова выполняется зависимость $\tau \sim 1/P_{\text{ПС}}$.

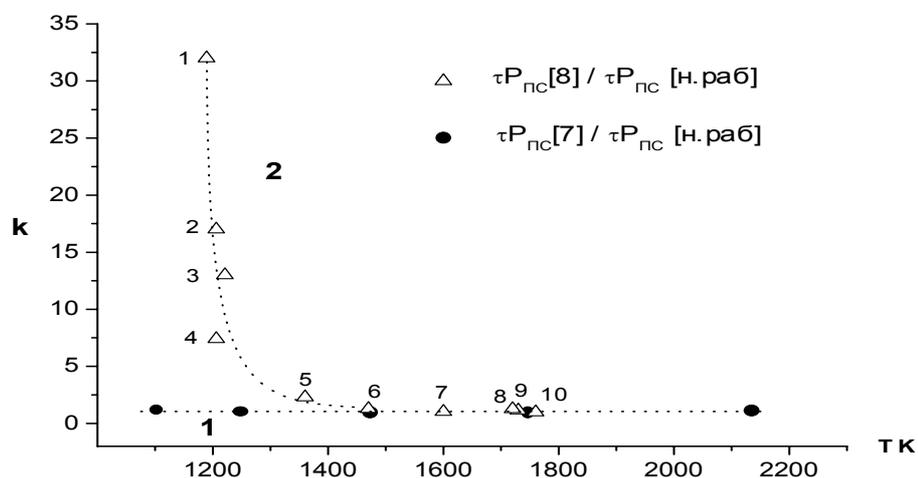


Рис. 3. Температурная зависимость величины k , полученная по результатам настоящей работы и работ [7, 8], (Таб. 2).

Кривая 1- [7] полное давление $P=0.8\text{-}1.6\text{атм}$, $P_{\text{ПС}}=0.01\text{-}0.07\text{атм}$.

Кривая 2 -[8] в точках 1-4 $P=33\text{атм}$, парциальное $P_{\text{ПС}}=1\text{атм}$, в точках 5-8,10 соответственно 64атм и 0.1атм , в 9 – 87атм и 0.65атм .

Отметим, что попытки выявить линейную зависимость τ от обратной величины полного давления или полного парциального давления по H_2 и O_2 не привела к аналогичной зависимости величины τ от $1/P$ особенно при высоких давлениях смеси или при большом различии концентраций H_2 и O_2 .

На рис.3. приведена температурная зависимость величины k , вычисленная при сравнении результатов настоящей работы и [7,8] представленных в Таб.2 Кривая 1 соответствует значениям k при сравнении результатов измерений τ в настоящей работе и в [7] в интервале парциальных давлений $P_{\text{ПС}}=0.01\text{-}0.07\text{атм}$ и полных давлений $0.8\text{-}1.6\text{атм}$.

Кривая 2 – отражает соответствие данных [8] и настоящей работы при $P_{\text{ПС}}=0.1\text{-}1\text{атм}$ и $P=33\text{-}64\text{атм}$

. Из рисунка видно, что в отличие от кривой 1, кривая 2 испытывает резкий подъем при увеличении парциального давления выше 0.1атм и температурах ниже 1600К , т.е. в этих

условиях нарушается линейная зависимость от величины $1/P_{\text{ПС}}$. Это можно объяснить, например, увеличением роли химических реакций, протекающих в тройных столкновениях, в частности, реакций рекомбинации.

Суммируя вышесказанное, по-видимому, можно сделать вывод, что линейная зависимость $\tau \sim 1/P_{\text{ПС}}$ выполняется во всем интервале температур $T=1100-2500\text{K}$ и давлений $P=1-87\text{атм}$ при парциальных давлениях $P_{\text{ПС}} < 0.1\text{атм}$.

Далее было проведено сравнение результатов настоящей работы с данными [7-9] по величине $\tau P_{\text{ПС}}$ для произвольного состава исследованных в этих работах газовых смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ как по отношению концентраций H_2/O_2 , так и по содержанию буферного газа при различных температурах и давлениях. В таблице 3 приведены данные настоящей работы и работ [7-9] для широкого набора составов смесей в основном с избытком горючего $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1-20$ при содержании $\text{Ar} = 0-99.85\%$ в интервале температур $1200-2500\text{K}$ и давлений $0.36-64\text{атм}$.

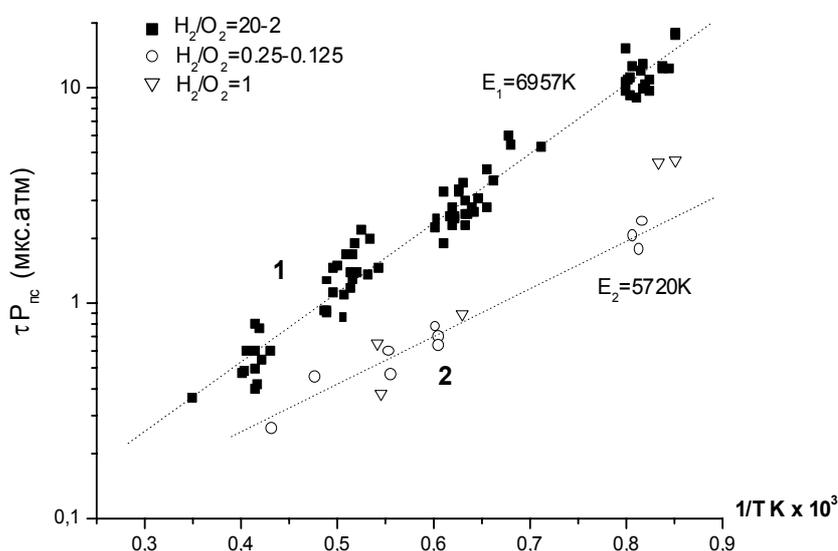


Рис. 4. Значения $\tau P_{\text{ПС}}$ вычисленные по результатам настоящей работы и [7-11] для смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ произвольных составов и давлений в интервале температур $1200-2500$ и давлений $0.36-87\text{атм}$.

1 – смеси с избытком водорода $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2-20$, $\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс}\cdot\text{атм}) = -0.16 + 0.04 \exp 6960/\text{TK}$

2 – смеси с избытком кислорода $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1-0.125$, $\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс}\cdot\text{атм}) = 0.096 + 0.019 \exp 5720/\text{TK}$

Рис.4 иллюстрирует эти результаты в координатах $\tau P_{\text{ПС}} - 1/T$ К (кривая 1). Из рисунка видно, что во всем интервале температур отклонение величины $\tau P_{\text{ПС}}$ от среднего значения составляет величину $\sim 15-25\%$, что согласуется с естественным экспериментальным разбросом измеренных значений τ . Отсюда можно сделать вывод, что в этих условиях при избытке H_2 величина $\tau P_{\text{ПС}}$ практически не зависит от состава смеси. Температурная зависимость $\tau P_{\text{ПС}}$ подчиняется закону Аррениуса с энергией активации $E=6960\text{K}$. Аппроксимационное выражение имеет вид

$\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс}\cdot\text{атм}) = -0.16 + 0.04 \exp 6960/\text{TK}$. В случае избытка кислорода ситуация несколько иная. На рис.4 также приведены значения $\tau P_{\text{ПС}}$ для смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ с избытком кислорода $\text{O}_2/\text{H}_2 = 1-8$ (кривая 2) по результатам настоящей работы и [10,11] (таблица 4). Значения $\tau P_{\text{ПС}}$ для этих смесей лежат в 2-5 раз ниже аналогичных величин измеренных в смесях с избытком

водорода. При этом температурная зависимость $\tau_{\text{ПС}}$ также подчиняется закону Аррениуса, но с энергией активации $E=5720\text{К}$. Аппроксимационное выражение в этом случае имеет вид $\tau_{\text{ПС}}(\text{мс.атм}) = 0.096 + 0.019 \exp 5720/T\text{К}$. Разброс данных здесь в также не превышает величины $\sim 10\text{-}25\%$. Обращает на себя внимание поведение величины $\tau_{\text{ПС}}$ при низких температурах, в частности при $T \sim 1200\text{К}$. Здесь указанная величина существенно зависит от отношения O_2/H_2 . Так при изменении отношения O_2/H_2 в пределах 1-8 приведенное время индукции изменяется более чем в 4 раза (рис.5) Причем с уменьшением этого отношения $\tau_{\text{ПС}}$ стремится к значениям для стехиометрических и богатых смесей (кривая 1).

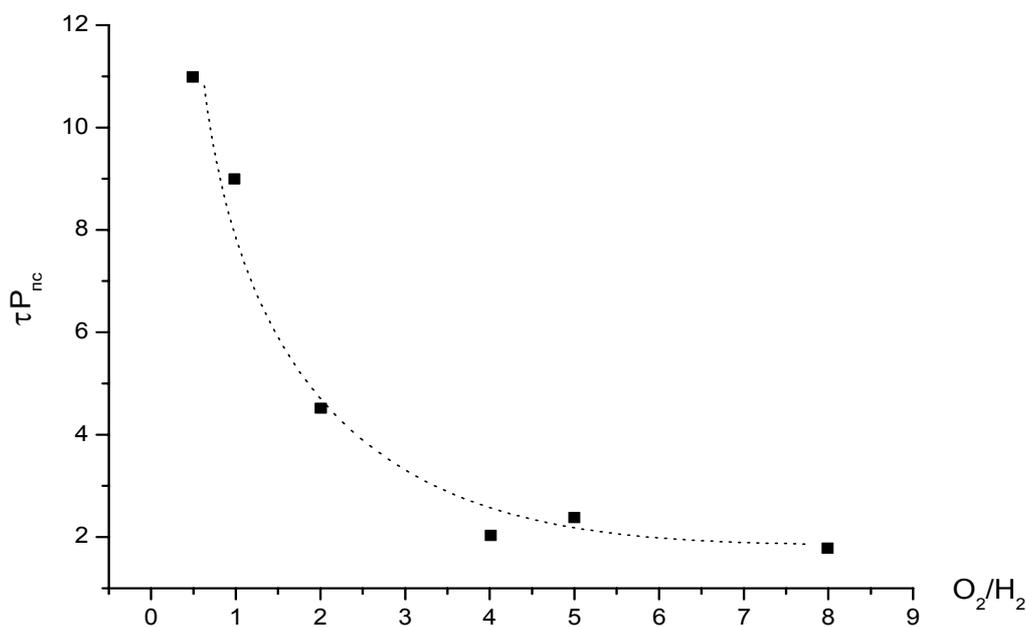


Рис.5. Зависимость величины $\tau_{\text{ПС}}$ в бедных смесях $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ от отношения O_2/H_2 при температуре $\sim 1200\text{К}$ и давлениях 0.35-2атм

Объяснить такое поведение величины $\tau_{\text{ПС}}$ в области низких температур можно обратившись к реакциям описывающим начальную стадию воспламенения водородо-кислородных смесей (зарождение и разветвление цепей).



Реакции (I,II) и (III,IV) являются реакциями зарождения и разветвления цепей соответственно. Если пренебречь реакцией (I), вклад которой при низких температурах ($\sim 1000\text{К}$) оспаривается многими авторами, например [12], то зарождение цепей при $T \sim 1200\text{К}$

определяется в основном реакцией (II), поставляющей атомы водорода в реакцию разветвления (III). Скорость последней пропорциональна концентрации молекулярного кислорода. Реакция (III) в значительной степени определяет процесс разветвления цепи в реакции (IV). Отсюда следует уменьшение времени индукции (ускорение процесса воспламенения) при увеличении отношения O_2/H_2 . При более высоких температурах 1500-2000К зависимость $\tau_{ПС}$ от избытка кислорода практически исчезает, что можно объяснить существенным увеличением константы скорости реакции (I) и соответственно вкладом этой реакции. Так при изменении температуры от 1000 до 2000К значение константы скорости этой реакции увеличивается на 5 порядков [10,13]. При этом, при увеличении температуры также уменьшается гибель атомов водорода в реакции (V), что также способствует ускорению процесса.

В заключение необходимо отметить ограничения по измерению времен индукции воспламенения горючих смесей в падающих ударных волнах в ударных трубах при низких температурах.

На Рис.6 приведены значения τ , измеренные в настоящей работе в смеси $1\%O_2+4\%H_2+95\%Ar$ в интервале температур $T=900-2400K$ и давлений $P=0.7-2.5\text{атм}$. Здесь же приведены результаты измерений длины пробки ударно-нагретого газа в ударной трубе. Длина пробки измерялась как по убыли молекулярного кислорода (поглощение в полосе Шумана-Рунге $\lambda=220\text{нм}$), так и по воспламенению кислорода в смеси $6\%O_2+94\%Ar$ при перемешивании его с водородом толкающего газа в контактной области. При этом результаты измерений обоими методами совпадают.

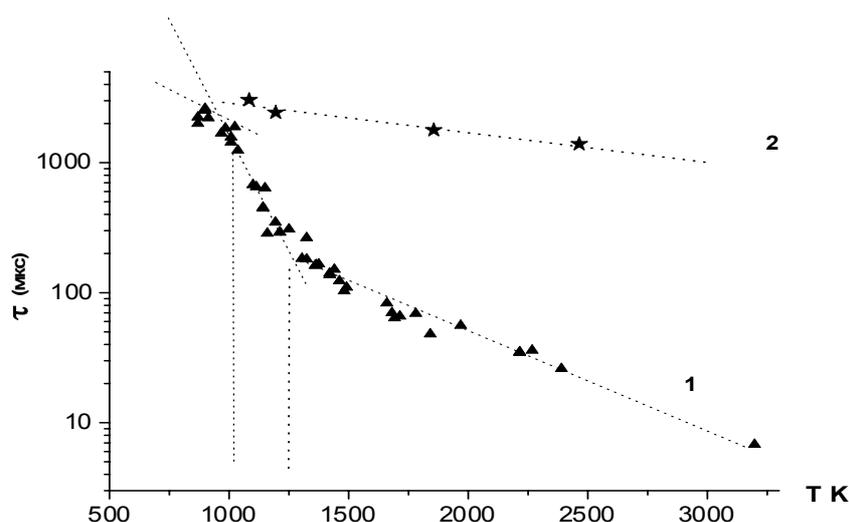


Рис.6. Температурная зависимость времени задержки воспламенения смеси $5\%(O_2-4H_2)+95\%Ar$.

1. Экспериментальные значения τ .
2. Длина пробки ударно нагретого газа.

Из рис.6 видно, что при температурах 900-1000К зона воспламенения исследуемой смеси непосредственно примыкает к контактной области, разделяющей толкающий и исследуемый газы, при этом при температуре меньше 1000К наблюдается резкое уменьшение зависимости τ от температуры. По этому, для надежных измерений τ при температурах ниже 1000К, повидимому, целесообразно использовать более длинные ударные трубы или работать в отраженных ударных волнах.

Заключение.

1. Экспериментально измерено время задержки τ образования радикала OH^* при воспламенении водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном (79-97%), в ударных волнах в диапазоне температур ($T=900-3000\text{K}$), полных давлений ($P=0.5-2.5\text{атм.}$), и составов ($\text{H}_2/\text{O}_2=20-0.2$).
2. Отмечена прямая зависимость величины τ от величины обратного парциального стехиометрического давления $P_{\text{ПС}}$, близкая к линейной при $T=1100-2500\text{K}$ и значениях $P_{\text{ПС}}=0.02-0.1\text{атм.}$, независимо от соотношения H_2/O_2 в смесях, сильно разбавленных аргоном (79-97%). Это указывает на характер процесса образования радикалов OH и OH^* близкий к бинарному в указанных условиях и позволяет приводить экспериментальные значения τ к атмосферному давлению $\tau P_{\text{ПС}}$ для сравнения результатов работ разных авторов.
3. По результатам настоящей работы и [7-11] построена зависимость величины $\tau P_{\text{ПС}}$ от температуры для богатых и бедных смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ ($\text{H}_2/\text{O}_2=20-0.125$) при $T=1200-2900\text{K}$, полных и парциальных давлениях соответственно $P=0.36-64\text{атм}$ и $P_{\text{ПС}}=0.02-0.1\text{атм}$ (рис.4). Показано, что в указанных условиях величина $\tau P_{\text{ПС}}$ зависит от температуры по закону Аррениуса и описывается выражением $\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс.атм}) = -0.16 + 0.04 \exp(6960/T)$ для богатых смесей ($\text{H}_2/\text{O}_2=20-2$) и $\tau P_{\text{ПС}}(\text{мкс.атм}) = 0.096 + 0.019 \exp(5720/T)$ для бедных ($\text{H}_2/\text{O}_2=1-0.125$). Используя эти выражения можно заранее оценить с точностью 15-25% величину времени задержки воспламенения кислородно-водородной смеси в аналогичных условиях.
4. При сравнении данных настоящей работы с [8] при $P=33-64\text{атм}$ обнаружено сильное нарушение зависимости $\tau \sim 1/P_{\text{ПС}}$ при температурах ниже $T=1350\text{K}$ и парциальных давлениях $P_{\text{ПС}}$ в аргоне выше 0.1атм. Нарушение зависимости $\tau \sim 1/P_{\text{ПС}}$ возможно связано с увеличением роли реакций, проходящих в тройных столкновениях, например реакций рекомбинации.
5. Показано искажающее влияние контактной поверхности в ударной трубе на определение времени индукции воспламенения горючих смесей при низких температурах (больших τ) вследствие взаимодействия зоны горения с толкающим газом. Это занижает получаемые значения τ при низких температурах (Рис.4) и налагает ограничение на измерение больших величин τ в падающих ударных волнах в ударных трубах.

Таблица 1. Данные настоящей работы по измерению времени задержки воспламенения в системе $\text{O}_2+\text{H}_2+(97-79)\%\text{Ar}$ при различном соотношении концентраций H_2 и O_2 .

| № | P_0 атм | $V_{\text{ув}}$ км/с | T К | P_2 атм | ρ/ρ_0 | $\tau_{\text{лаб}}$ мкс | $\tau_{\text{соб}}$ мкс | $\tau_{\text{лаб}}^M$ мкс | $\tau_{\text{соб}}^M$ мкс | $P_{\text{ПС}}$ атм | $\tau_{\text{соб}} P_{\text{ПС}}$ мкс.атм |
|----|--------------|-------------------------|---|--------------|---------------|---|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|--|
| | | | 3%(1O ₂ +2H ₂)+97%Ar | | | (2 H ₂ +O ₂)= 3% | | | | | |
| 1 | 0.12 | 0.845 | 878 | 0.98 | 2.8 | 1000 | 2800 | | | 0.0294 | 82.32 |
| 2 | 0.12 | 0.86 | 903 | 1.02 | 2.84 | 760 | 2160 | | | 0.0306 | 66.1 |
| 3 | 0.12 | 0.87 | 913 | 1.04 | 2.9 | 808 | 2343 | 870 | 2523 | 0.0312 | 73 |
| 4 | 0.12 | 0.9 | 963 | 1.12 | 2.9 | 650 | 1885 | 730 | 2117 | 0.0336 | 63.3 |
| 5 | 0.06 | 0.96 | 1060 | 0.64 | 3.01 | 414 | 1246 | 490 | 1475 | 0.0192 | 23.9 |
| 6 | 0.06 | 0.98 | 1095 | 0.67 | 3.04 | 316 | 960 | 382 | 1160 | 0.0201 | 19.3 |
| 7 | 0.06 | 0.99 | 1108 | 0.68 | 3.04 | 290 | 880 | 328 | 997 | 0.0204 | 17.9 |
| 8 | 0.06 | 1.03 | 1183 | 0.74 | 3.1 | 178 | 552 | 219 | 680 | 0.0222 | 12.2 |
| 9 | 0.06 | 1.05 | 1220 | 0.77 | 3.15 | 142 | 447 | 182 | 573 | 0.0231 | 10.3 |
| 10 | 0.06 | 1.1 | 1313 | 0.84 | 3.2 | 96 | 307 | 111 | 355 | 0.0252 | 7.1 |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|-------|--|
| 11 | 0.06 | 1.18 | 1472 | 0.97 | 3.3 | 57 | 188 | 111 | 366 | 0.0291 | 5.47 | |
| 12 | 0.06 | 1.24 | 1596 | 1.1 | 3.38 | 30 | 101 | 45 | 152 | 0.033 | 3.33 | |
| | | | 5%(1O ₂ +2H ₂)+95%Ar (2 H ₂ +O ₂)=5% | | | | | | | | | |
| 13 | 0.06 | 0.84 | 858 | 0.48 | 2.8 | 1080 | 3025 | 1160 | 3248 | 0.024 | 72.6 | |
| 14 | 0.06 | 1.037 | 1175 | 0.74 | 3.14 | 154 | 484 | 196 | 615 | 0.037 | 17.9 | |
| 15 | 0.06 | 1.037 | 1176 | 0.74 | 3.15 | 150 | 472 | 170 | 535 | 0.037 | 17.5 | |
| 16 | 0.06 | 1.077 | 1247 | 0.8 | 3.19 | 86 | 274 | 111 | 354 | 0.04 | 10.96 | |
| 17 | 0.06 | 1.196 | 1477 | 0.99 | 3.35 | 36 | 120.6 | 40 | 134 | 0.0495 | 5.97 | |
| 18 | 0.06 | 1.33 | 1764 | 1.23 | 3.48 | 13.6 | 47 | 22.4 | 78 | 0.0615 | 2.89 | |
| 19 | 0.06 | 1.39 | 1902 | 1.34 | 3.53 | 9.2 | 32.5 | 16.4 | 58 | 0.067 | 2.18 | |
| | | | 8%(1 O ₂ +1 H ₂)+92%Ar (2 H ₂ +O ₂)=6% | | | | | | | | | |
| 20 | 0.06 | 0.84 | 845 | 0.48 | 2.82 | 870 | 2453 | 900 | 2540 | 0.0288 | 70.6 | |
| 21 | 0.06 | 0.87 | 888 | 0.5 | 2.9 | 732 | 2117 | 794 | 2300 | 0.03 | 63.5 | |
| 22 | 0.06 | 1.05 | 1170 | 0.76 | 3.2 | 80 | 256 | 96 | 308 | 0.0456 | 11.7 | |
| 23 | 0.06 | 1.059 | 1192 | 0.77 | 3.21 | 79 | 254 | 94 | 301 | 0.0462 | 11.73 | |
| 24 | 0.06 | 1.055 | 1186 | 0.76 | 3.23 | 74 | 239 | 92 | 297 | 0.0456 | 10.9 | |
| 25 | 0.12 | 1.059 | 1193 | 1.54 | 3.23 | 41.2 | 133 | 48.4 | 156 | 0.0924 | 12.3 | |
| 26 | 0.12 | 1.059 | 1193 | 1.54 | 3.23 | 42.4 | 137 | 50 | 161 | 0.0924 | 12.6 | |
| 27 | 0.06 | 1.06 | 1194 | 0.77 | 3.23 | 70 | 226 | 90 | 290 | 0.0462 | 10.4 | |
| 28 | 0.06 | 1.082 | 1234 | 0.8 | 3.26 | 57 | 186 | 74 | 241 | 0.048 | 8.9 | |
| 29 | 0.06 | 1.087 | 1242 | 0.81 | 3.26 | 53 | 173 | 71 | 228 | 0.0486 | 8.4 | |
| 30 | 0.06 | 1.096 | 1260 | 0.82 | 3.27 | 51 | 167 | 63 | 206 | 0.0492 | 8.2 | |
| 31 | 0.06 | 1.1 | 1270 | 0.8 | 3.28 | 47 | 154 | 65 | 213 | 0.048 | 7.4 | |
| 32 | 0.12 | 1.12 | 1303 | 1.72 | 3.28 | 23 | 75 | 29 | 95 | 0.1032 | 7.74 | |
| 33 | 0.06 | 1.136 | 1333 | 0.9 | 3.33 | 34 | 113 | 46 | 153 | 0.054 | 6.1 | |
| 34 | 0.06 | 1.207 | 1470 | 1.0 | 3.45 | 20 | 70 | 30 | 103 | 0.06 | 4.2 | |
| 35 | 0.06 | 1.21 | 1480 | 1.0 | 3.45 | 18 | 64 | 29 | 100 | 0.06 | 3.84 | |
| 36 | 0.06 | 1.214 | 1485 | 1.02 | 3.42 | 18.4 | 63 | 25 | 85 | 0.0612 | 3.85 | |
| 37 | 0.06 | 1.23 | 1517 | 1.04 | 3.44 | 16.8 | 58 | 21 | 72 | 0.0624 | 3.62 | |
| 38 | 0.06 | 1.244 | 1546 | 1.07 | 3.48 | 6.4 | 57 | 22 | 76 | 0.0642 | 3.66 | |
| 39 | 0.06 | 1.25 | 1560 | 1.01 | 3.45 | 12.8 | 44 | 21 | 72 | 0.0606 | 2.67 | |
| 40 | 0.06 | 1.26 | 1579 | 1.1 | 3.44 | 13 | 45 | 20 | 69 | 0.066 | 2.97 | |
| 41 | 0.06 | 1.348 | 1768 | 1.26 | 3.55 | 8.2 | 29 | 14 | 50 | 0.0756 | 2.19 | |
| 42 | 0.06 | 1.348 | 1768 | 1.26 | 3.55 | 9 | 32 | 12.8 | 45.5 | 0.0756 | 2.42 | |
| 43 | 0.06 | 1.36 | 1792 | 1.28 | 3.56 | 6.6 | 23.5 | 11.2 | 40 | 0.0768 | 1.8 | |
| 44 | 0.06 | 1.397 | 1878 | 1.35 | 3.59 | 5.4 | 19.4 | 8.8 | 31.6 | 0.081 | 1.57 | |
| 45 | 0.06 | 1.429 | 1952 | 1.4 | 3.63 | 4.2 | 15.2 | 8.2 | 30 | 0.084 | 1.28 | |
| 46 | 0.06 | 1.548 | 2243 | 1.665 | 3.7 | 2.5 | 9.3 | 9.7 | 36 | 0.1 | 0.93 | |
| 47 | 0.06 | 1.56 | 2273 | 1.7 | 3.7 | 3 | 11 | 7.5 | 28 | 0.102 | 1.1 | |
| 48 | 0.06 | 1.64 | 2483 | 1.87 | 3.77 | 1.2 | 4.5 | 5.4 | 20.4 | 0.112 | 0.5 | |
| | | | 5%(1O ₂ +1H ₂)+95%Ar (2 H ₂ +O ₂)=3.75% | | | | | | | | | |
| 49 | 0.06 | 1.17 | 1432 | 0.955 | 3.33 | 31 | 103 | 41 | 136 | 0.0358 | 3.69 | |
| 50 | 0.06 | 1.185 | 1462 | 0.98 | 3.345 | 30 | 100 | 39 | 130 | 0.0367 | 3.05 | |
| 51 | 0.06 | 1.216 | 1526 | 1.03 | 3.38 | 21.4 | 72 | 25.6 | 86.5 | 0.0386 | 2.8 | |
| 52 | 0.06 | 1.238 | 1572 | 1.07 | 3.4 | 18.8 | 64 | 24 | 81.6 | 0.0401 | 2.57 | |
| 53 | 0.06 | 1.31 | 1730 | 1.2 | 3.47 | 12 | 41 | 18 | 62 | 0.045 | 1.85 | |
| 54 | 0.06 | 1.35 | 1820 | 1.28 | 3.51 | 8.2 | 29 | 13 | 46 | 0.048 | 1.39 | |
| | | | 5%(5O ₂ +1H ₂)+95%Ar (2 H ₂ +O ₂)=1.25% | | | | | | | | | |
| 55 | 0.06 | 1.06 | 1225 | 0.79 | 3.22 | 78 | 251 | 114 | 367 | 0.0099 | 2.5 | |
| 56 | 0.06 | 1.106 | 1311 | 0.862 | 3.29 | 53 | 174 | 65-93 | | 0.0108 | 1.88 | |
| 57 | 0.06 | 1.14 | 1377 | 0.92 | 3.33 | 42 | 140 | 56 | 187 | 0.0115 | 1.61 | |
| 58 | 0.06 | 1.196 | 1488 | 1.01 | 3.39 | 27 | 91 | 34.6 | 117 | 0.0126 | 1.15 | |
| 59 | 0.06 | 1.28 | 1664 | 1.16 | 3.48 | 16.8 | 58 | 26 | 90 | 0.0145 | 0.84 | |
| 60 | 0.06 | 1.344 | 1809 | 1.28 | 3.54 | 10.6 | 37 | 17 | 60 | 0.016 | 0.6 | |
| 61 | 0.06 | 1.466 | 2100 | 1.53 | 3.63 | 6.6 | 24 | 11.6 | 42 | 0.0191 | 0.46 | |
| 62 | 0.06 | 1.48 | 2134 | 1.56 | 3.64 | 6.2 | 22.6 | 12 | 43.7 | 0.0195 | 0.44 | |
| 63 | 0.06 | 1.55 | 2316 | 1.7 | 3.686 | 3.4 | 12.5 | | | 0.0212 | 0.265 | |
| | | | 5%(1O ₂ +4H ₂)+95%Ar (2 H ₂ +O ₂)=3% | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|------|-------|-----------------------------------|-------|-------|--------------|------------|------------|----------|--------|--------------|--|
| 64 | 0.12 | 0.845 | 870 | 0.98 | 2.81 | 726 | 2040 | 738 | 2074 | 0.0294 | 60 | |
| 65 | 0.12 | 0.85 | 870 | 0.98 | 2.8 | 816 | 2285 | 833 | 2332 | 0.0294 | 67 | |
| 66 | 0.12 | 0.868 | 900 | 1.0 | 2.85 | 884 | 2520 | 912 | 2600 | 0.03 | 75 | |
| 67 | 0.12 | 0.868 | 900 | 1.0 | 2.85 | 888 | 2530 | 920 | 2622 | 0.03 | 76 | |
| 68 | 0.12 | 0.868 | 900 | 1.0 | 2.85 | 916 | 2610 | 940 | 2680 | 0.03 | 78 | |
| 69 | 0.12 | 0.88 | 914 | 1.05 | 2.87 | 750 | 2150 | 770 | 2210 | 0.0315 | 68 | |
| 70 | 0.12 | 0.915 | 968 | 1.14 | 2.95 | 500 | 1475 | 562 | 1660 | 0.0342 | 73 | |
| 71 | 0.12 | 0.926 | 985 | 1.17 | 2.96 | 532 | 1574 | 570 | 1687 | 0.0351 | 55 | |
| 72 | 0.09 | 0.945 | 1008 | 0.9 | 2.99 | 534 | 1597 | 557 | 1660 | 0.027 | 43 | |
| 73 | 0.09 | 0.947 | 1008 | 0.91 | 3.0 | 576 | 1728 | 586 | 1754 | 0.0273 | 47 | |
| 74 | 0.12 | 0.95 | 1024 | 1.23 | 3.0 | 510 | 1530 | 550 | 1650 | 0.0369 | 56.4 | |
| 75 | 0.09 | 0.96 | 1037 | 0.98 | 3.02 | 420 | 1268 | 470 | 1419 | 0.0294 | 37 | |
| 76 | 0.12 | 1.0 | 1100 | 1.36 | 3.08 | 170 | 523 | 207 | 637 | 0.0408 | 21.3 | |
| 77 | 0.12 | 1.0 | 1107 | 1.37 | 3.08 | 124 | 382 | 139 | 428 | 0.0411 | 15.7 | |
| 78 | 0.12 | 1.0 | 1114 | 1.38 | 3.09 | 153 | 472 | 185 | 574 | 0.0414 | 19.5 | |
| 79 | 0.06 | 1.02 | 1142 | 0.71 | 3.15 | 189 217 | 595 683 | 260 | 820 | 0.0213 | 12.7 14.6 | |
| 80 | 0.06 | 1.02 | 1142 | 0.71 | 3.15 | 185 212 | 586 668 | 277 | 872 | 0.0213 | 12.5 14.2 | |
| 81 | 0.12 | 1.06 | 1212 | 1.45 | 3.15 | 70 | 220 | 94 | 296 | 0.0435 | 9.7 | |
| 82 | 0.06 | 1.06 | 1212 | 0.77 | 3.176 | 138 | 438 | 147 | 467 | | 10.8 | |
| 83 | 0.09 | 1.08 | 1250 | 1.2 | 3.21 | 83 | 266 | 141 | 453 | 0.036 | 9.6 | |
| 84 | 0.06 | 1.11 | 1305 | 0.845 | 3.25 | 67 | 217 | 86 | 280 | 0.0243 | 5.3 | |
| 85 | 0.09 | 1.11 | 1305 | 1.29 | 3.25 | 45 | 146 | 68 | 222 | 0.0387 | 5.65 | |
| 86 | 0.06 | 1.11 | 1305 | 0.845 | 3.25 | 65 | 211 | 87 | 282 | 0.0253 | 5.3 | |
| 87 | 0.06 | 1.137 | 1360 | 0.9 | 3.27 | 55 | 180 | 78 | 255 | 0.027 | 4.9 | |
| 88 | 0.06 | 1.14 | 1362 | 0.9 | 3.27 | 55 | 180 | 64 | 209 | 0.027 | 4.9 | |
| 89 | 0.12 | 1.141 | 1364 | 1.8 | 3.28 | 28.6 | 93.7 | | | 0.054 | 5.06 | |
| 90 | 0.12 | 1.147 | 1375 | 1.8 | 3.28 | 24.4 31.6 | 80 103 | 38 | 124 | 0.054 | 4.3 5.5 | |
| 91 | 0.06 | 1.17 | 1421 | 0.94 | 3.31 | 45 | 149 | 51 | 169 | 0.0282 | 4.2 | |
| 92 | 0.06 | 1.17 | 1421 | 0.94 | 3.31 | 45.2 | 150 | 65 | 215 | 0.0282 | 4.23 | |
| 93 | 0.09 | 1.18 | 1440 | 1.43 | 3.33 | 32 | 106 | 43 | 143 | 0.0429 | 4.54 | |
| 94 | 0.09 | 1.19 | 1461 | 1.46 | 3.34 | 25 | 84 | | | 0.0438 | 3.63 | |
| 95 | 0.12 | 1.2 | 1481 | 1.98 | 3.35 | 15.6 | 52 | 24 | 80 | 0.0594 | 3.1 | |
| 96 | 0.06 | 1.2 | 1491 | 1.0 | 3.35 | 33 | 110 | 46 | 154 | 0.03 | 3.3 | |
| 97 | 0.09 | 1.29 | 1660 | 1.7 | 3.43 | 14.2 | 48.7 | 22.2 24 | 76 83 | 0.051 | 2.48 | |
| 98 | 0.06 | 1.295 | 1681 | 1.16 | 3.44 | 14.8 19.8 | 51 68 | 25 | 86 | 0.0348 | 1.8 | |
| 99 | 0.06 | 1.3 | 1692 | 1.17 | 3.44 | 16 | 55 | 29 | 100 | 0.0351 | 1.9 | |
| 100 | 0.06 | 1.31 | 1714 | 1.2 | 3.45 | 16 | 55 | 28 | 97 | 0.036 | 2 | |
| 101 | 0.09 | 1.34 | 1781 | 1.86 | 3.49 | 10.6 | 37 | 13.3 | 46.5 | 0.056 | 2.1 | |
| 102 | 0.06 | 1.336 | 1841 | 1.29 | 3.49 | 10.8 | 37.6 | 20 | 70 | 0.039 | 1.47 | |
| 103 | 0.06 | 1.42 | 1968 | 1.4 | 3.54 | 11.4 | 40 | 28 | 99 | 0.042 | 1.68 | |
| 104 | 0.06 | 1.52 | 2215 | 1.6 | 3.61 | 6 | 22 | 20 | 72 | 0.048 | 1.06 | |
| 105 | 0.09 | 1.52 | 2215 | 2.4 | 3.61 | 4 | 14.4 | | | 0.072 | 1.03 | |
| 106 | 0.09 | 1.54 | 2267 | 2.47 | 3.63 | 4 | 14.5 | | | 0.074 | 1.07 | |
| 107 | 0.06 | 1.6 | 2390 | 1.75 | 3.66 | 4 | 14.6 | 11 | 40 | 0.0525 | 0.77 | |
| 108 | 0.06 | 1.87 | 3197 | 2.4 | 3.8 | ~1 | ~3.8 | | | 0.072 | 0.27 | |
| 109 | | | 5%(1 O2+12 H2)+95%Ar (2 H2+O2)=3% | | | | | | | | | |
| 110 | 0.12 | 1.26 | 1600 | 2.18 | 3.4 | 29 | 99 | 36 | 122 | 0.0654 | 6.47 | |
| 111 | 0.12 | 1.3 | 1683 | 2.32 | 3.45 | 20 | 70 | 28 | 97 | 0.0696 | 4.87 | |
| 112 | 0.06 | 1.47 | 2072 | 1.48 | 3.58 | 5-10 | 18-36 | 25 | 90 | 0.0444 | 0.8-1.6 | |
| | | | 11%(1O2+10 H2)+89%Ar (2 H2+O2)=3% | | | | | | | | | |
| 113 | 0.12 | 0.903 | 890 | 1.04 | 2.92 | 820 | 2394 | | | 0.0312 | 74.7 | |
| 114 | 0.12 | 0.906 | 902 | 1.06 | 2.94 | 788 | 2316 | 792 | 2328 | 0.0318 | 73.6 | |
| 115 | 0.12 | 0.936 | 945 | 1.13 | 3.0 | 640 | 1914 | 641 | 1917 | 0.0339 | 64.9 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|------|-------|------|---|-------|------|-------|------|------|--------|------|--|
| 116 | 0.12 | 0.973 | 1000 | 1.23 | 3.06 | 484 | 1481 | 497 | 1521 | 0.0369 | 54.6 | |
| 117 | 0.12 | 0.98 | 1011 | 1.24 | 3.07 | 470 | 1440 | | | 0.0372 | 53.6 | |
| 118 | 0.12 | 1.02 | 1046 | 1.29 | 3.1 | 266 | 824 | 288 | 893 | 0.0387 | 32 | |
| 119 | 0.12 | 1.01 | 1058 | 1.32 | 3.125 | 204 | 638 | 233 | 728 | 0.0396 | 25 | |
| 120 | 0.12 | 1.02 | 1074 | 1.35 | 3.125 | 130 | 406 | 147 | 460 | 0.0405 | 16 | |
| 121 | 0.12 | 1.03 | 1090 | 1.38 | 3.15 | 153 | 482 | 209 | 658 | 0.0414 | 20 | |
| 122 | 0.12 | 1.037 | 1102 | 1.4 | 3.16 | 94 | 297 | 98 | 310 | 0.042 | 12.5 | |
| 123 | 0.12 | 1.07 | 1156 | 1.5 | 3.2 | 131 | 420 | 140 | 435 | 0.045 | 19 | |
| 124 | 0.12 | 1.11 | 1224 | 1.47 | 3.27 | 70 | 230 | 77 | 265 | 0.0441 | 10 | |
| 125 | 0.09 | 1.21 | 1405 | 1.44 | 3.4 | 36.1 | 122 | 42 | 143 | 0.0432 | 5.25 | |
| 126 | 0.12 | 1.33 | 1641 | 2.32 | 3.53 | 7.6 | 27 | 10.4 | 36.7 | 0.0696 | 1.87 | |
| 127 | 0.06 | 1.34 | 1661 | 1.18 | 3.54 | 18.1 | 64 | | | 0.0354 | 2.26 | |
| 128 | 0.06 | 1.36 | 1700 | 1.2 | 3.566 | 16 | 57 | | | 0.036 | 2.05 | |
| 129 | 0.06 | 1.46 | 1920 | 1.4 | 3.67 | 9 | 33 | 14.6 | 53.6 | 0.042 | 1.39 | |
| 130 | 0.06 | 1.57 | 2176 | 1.63 | 3.72 | 4.7 | 17.6 | 7.4 | 27.5 | 0.0485 | 0.85 | |
| 131 | 0.06 | 1.577 | 2193 | 1.64 | 3.74 | 4.5 | 17 | 7 | 26 | 0.0492 | 0.84 | |
| 132 | 0.06 | 1.6 | 2323 | 1.75 | 3.77 | 3.05 | 11.5 | 7.7 | 29 | 0.0525 | 0.6 | |
| 133 | 0.06 | 1.84 | 2872 | 2.24 | 3.86 | 1.4 | 5.4 | 8 | 31 | 0.0672 | 0.36 | |
| 134 | 0.06 | 1.88 | 2991 | 2.34 | 3.91 | 0.8 | 3.1 | 4.1 | 16 | 0.0702 | 0.22 | |
| | | | | 21%(1O ₂ +20 H ₂)+79%Ar (2 H ₂ +O ₂)=3% | | | | | | | | |
| 135 | 0.12 | 0.947 | 870 | 1.0 | 3.02 | 980 | 2960 | | | 0.03 | 89 | |
| 136 | 0.12 | 1.0 | 953 | 1.18 | 3.1 | | | | | 0.0354 | | |
| 137 | 0.12 | 1.04 | 997 | 1.28 | 3.2 | 352 | 1126 | 382 | 1222 | 0.0384 | 43 | |
| 138 | 0.12 | 1.06 | 1037 | 1.32 | 3.2 | 212 | 678 | 220 | 700 | 0.0396 | 27 | |
| 139 | 0.12 | 1.1 | 1077 | 1.42 | 3.3 | 170 | 560 | 186 | 614 | 0.0426 | 24 | |
| 140 | 0.12 | 1.12 | 1123 | 1.47 | 3.3 | 88 | 290 | 109 | 360 | 0.0441 | 12.8 | |
| 141 | 0.06 | 1.337 | 1470 | 1.06 | 3.62 | 35.4 | 128 | | | 0.0318 | 4.1 | |
| 142 | 0.12 | 1.36 | 1510 | 2.2 | 3.6 | 15.6 | 56 | 19 | 68 | 0.066 | 3.7 | |
| 143 | 0.12 | 1.35 | 1547 | 2.27 | 3.68 | 12.2 | 45 | 18 | 66 | 0.0681 | 3.06 | |
| 144 | 0.06 | 1.515 | 1805 | 1.37 | 3.8 | 8.2 | 31 | | | 0.0411 | 1.27 | |
| 145 | 0.06 | 1.58 | 1936 | 1.5 | 3.86 | 4 | 15.45 | | | 0.045 | 0.7 | |
| 146 | 0.06 | 1.59 | 1978 | 1.5 | 3.87 | 5 | 19.35 | | | 0.045 | 0.87 | |
| 147 | 0.06 | 1.634 | 2050 | 1.6 | 3.9 | 4.8 | 18.7 | | | 0.048 | 0.9 | |
| 148 | 0.06 | 1.77 | 2350 | 1.88 | 4.0 | ~1.9 | 7.3 | | | 0.0564 | 0.41 | |
| 149 | 0.06 | 1.78 | 2387 | 1.9 | 4 | 2.2 | 8.8 | | | 0.057 | 0.5 | |
| 150 | 0.06 | 1.79 | 2397 | 1.93 | 4.02 | 1.8 | 7.2 | | | 0.0579 | 0.42 | |
| 151 | 0.06 | 1.82 | 2466 | 2.0 | 4.04 | 2.5 | 10 | | | 0.06 | 0.6 | |
| 152 | 0.06 | 1.866 | 2576 | 2.1 | 4.08 | ~1.3 | 5.3 | | | 0.063 | 0.2 | |

Таблица 2. Сравнение результатов настоящей работы по величине $\tau_{P_{ПС}}$ с данными работ [7,8] при одинаковых соотношениях H_2/O_2 . T , P - температура и давление в падающей или отраженной ударной волне, $P_{ПС}$ – парциальное давление стехиометрической части реагирующих компонент в ударной волне, τ - время задержки воспламенения. k – отношение величины $\tau_{P_{ПС}}$ вычисленной по данным работ [7,8] к соответствующей величине из настоящей работы.

| Настоящая работа | | | | | | | Работа [7] | | | | | | | | |
|------------------------------------|------|------|-------|--------------|------------|-------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|--------------|------------|-------------------------|-----------------------|------|
| СМЕСЬ | Ar % | T К | P атм | $P_{ПС}$ атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | СМЕСЬ | Ar % | T К | P атм | $P_{ПС}$ атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | $\tau_{P_{ПС}}$ средн | k |
| 4 H ₂ + O ₂ | 95 | 1100 | 1.36 | 0.041 | 523 | 21.44 | 4H ₂ +O ₂ | 95 | 1102 | 0.96 | 0.029 | 836 | 24 | | 1.12 |
| | 97 | 1250 | 1.2 | 0.036 | 283 | 10.2 | | 95 | 1248 | 0.756 | 0.0113 | 943 | 10.7 | | 1.05 |
| | 97 | 1421 | 0.94 | 0.028 | 177 | 5 | | 95 | 1472 | 0.86 | 0.013 | 384 | 4.95 | | 0.99 |
| | 97 | 1714 | 1.2 | 0.036 | 70 | 2.52 | | 95 | 1747 | 0.8 | 0.012 | 204 | 2.45 | | 0.97 |
| | 97 | 2215 | 1.6 | 0.048 | 22 | 1.056 | | 95 | 2136 | 0.85 | 0.0127 | 90 | 1.147 | | 1.09 |
| 20 H ₂ + O ₂ | 79 | 1510 | 2.2 | 0.066 | 56 | 3.7 | 20 H ₂ + O ₂ | 89.5 | 1514 | 0.73 | 0.011 | 288 | 3.15 | | 0.85 |
| | | 2050 | 1.6 | 0.048 | 18.7 | 0.9 | | | 2042 | 0.836 | 0.0125 | 74 | 1.03 | | 1.03 |
| | | 2466 | 2.0 | 0.06 | 10 | 0.6 | | | 2481 | 0.9 | 0.0135 | 36 | 0.49 | | 0.8 |
| | | | | | | | Работа [8] | | | | | | | | |
| 2H ₂ +O ₂ | 97 | 1183 | 0.74 | 0.022 | 552 | 12 | 2H ₂ +O ₂ | 97 | 1189 | 33 | 1 | 393 | 393 | | 33 |
| | | | | | | | | 97 | 1206 | 33 | 1 | 89 | 89 | | |
| | | | | | | | | 97 | 1206 | 33 | 1 | 203 | 203 | | |
| | 97 | 1220 | 0.77 | 0.023 | 447 | 10.3 | | 97 | 1221 | 33 | 1 | 133 | 133 | | 13 |
| | 97 | 1360 | 0.9 | 0.027 | 180 | 4.9 | | 99.85 | 1361 | 64 | 0.096 | 145 | 14 | 16.7 | 3.4 |
| 97 | 1362 | 0.9 | 0.027 | 180 | 4.9 | 99.85 | 1366 | 64 | 0.096 | 202 | 19.4 | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----|------|------|------------|-----|------|--|-------|------|----|-------|----|------|------|------|
| | 97 | 1472 | 0.97 | 0.029 | 188 | 5.47 | | 99.85 | 1462 | 64 | 0.096 | 94 | 9 | 7 | 1.28 |
| | | | | | | | | 99.85 | 1481 | 64 | 0.096 | 53 | 5.1 | | |
| | | | | | | | | 99.85 | 1585 | 64 | 0.096 | 38 | 3.65 | 3.42 | 1.03 |
| | 97 | 1596 | 1.1 | 0.03 3 | 101 | 3.33 | | 99.85 | 1585 | 64 | 0.096 | 40 | 3.84 | | |
| | | | | | | | | 99.85 | 1616 | 64 | 0.096 | 29 | 2.78 | | |
| | | | | | | | | 99.25 | 1757 | 57 | 0.43 | 5 | 2.15 | 2.86 | 0.99 |
| | 95 | 1764 | 1.23 | 0.06 15 | 47 | 2.9 | | 99.25 | 1748 | 57 | 0.43 | 7 | 3 | | |
| | | | | | | | | 99.25 | 1779 | 57 | 0.43 | 8 | 3.44 | | |

Таблица 3. Сравнение результатов настоящей работы с данными [7,8,9] по величине $\tau_{P_{ПС}}$ в богатых смесях H_2-O_2-Ar ($H_2/O_2=1-20$) в интервале температур 1200-2500 и полных давлений 0.36-64атм при произвольных составах и давлениях.

T, P - температура(K), полное давление смеси(атм) в падающей или отраженной ударной волне, $P_{ПС}$ – парциальное давление стехиометрической части реагирующих компонент в ударной волне, τ - время задержки воспламенения.

| СМЕСЬ | Ar % | T K | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | T K | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | T K | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | T K | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм |
|------------------|------|------|-------|------------|-------------------------|------|-------|------------|-------------------------|------|-------|------------|-------------------------|------|-------|------------|-------------------------|
| Настоящая работа | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $2H_2+O_2$ | 97 | 1183 | 0.74 | 552 | 12.2 | 1472 | 0.97 | 188 | 5.47 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 1220 | 0.77 | 447 | 10.3 | 1596 | | 101 | 3.33 | | | | | | | | |
| $2H_2+O_2$ | 95 | 1247 | 0.8 | 274 | 11 | 1477 | 0.99 | 121 | 5.97 | 1902 | 1.34 | 32.5 | 2.18 | - | - | - | - |
| | | 1175 | 0.74 | 484 | 17.9 | | | | | | | | | | | | |
| | | 1176 | 0.74 | 472 | 17.5 | | | | | | | | | | | | |
| H_2+O_2 | 92 | 1193 | 1.54 | 133 | 12.3 | 1579 | 1.1 | 45 | 2.97 | 1878 | 1.35 | 19.4 | 1.57 | - | - | - | - |
| | | 1193 | 1.54 | 137 | 12.6 | 1560 | 1.0 | 44 | 2.67 | 1952 | 1.4 | 15.2 | 1.27 | | | | |
| | | 1234 | 0.8 | 186 | 9 | | | | | | | | | | | | |
| H_2+O_2 | 95 | - | - | - | - | 1526 | 1.03 | 72 | 2.8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | 1572 | 1.07 | 64 | 2.57 | | | | | | | | |
| $4H_2+O_2$ | 95 | 1212 | 1.45 | 220 | 9.7 | 1660 | 1.7 | 48.7 | 2.48 | 1968 | 1.4 | 40 | 1.68 | 2390 | 1.75 | 14.6 | 0.77 |
| | | 1212 | 0.77 | 438 | 10.8 | | | | | 1841 | 1.29 | 37.6 | 1.47 | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | | 1250 | 1.2 | 266 | 9.6 | | | | | | | | | | | | |
| 10H ₂ +O ₂ | 89 | 1224 | 1.47 | 230 | 10 | 1405 | 1.44 | 122 | 5.25 | 1920 | 1.4 | 33 | 1.39 | 2323 | 1.75 | 11.5 | 0.6 |
| | | | | | | 1641 | 2.32 | 27 | 1.9 | | | | | 2872 | 2.24 | 5.4 | 0.36 |
| | | | | | | 1661 | 1.18 | 64 | 2.26 | | | | | | | | |
| 20H ₂ +O ₂ | 79 | 1123 | 1.47 | 290 | 12.8 | 1510 | 2.2 | 56 | 3.7 | 1978 | 1.5 | 19.35 | 0.87 | 2397 | 1.93 | 8.8 | 0.42 |
| | | | | | | 1547 | 2.27 | 45 | 3.06 | 2050 | 1.6 | 18.7 | 0.9 | 2466 | 2.0 | 10 | 0.6 |
| 4H ₂ +O ₂ | 97.5 | 1228 | 0.73 | 1153 | 12 | 1596 | 0.85 | 269 | 3.4 | 1998 | 1.0 | 99 | 1.5 | - | - | - | - |
| | | | | | | | | | | 2017 | | 128 | 1.46 | | | | |
| 4H ₂ +O ₂ | 99.5 | - | - | - | - | 1525 | 2 | 703 | 4.2 | 1934 | 1.9 | 293 | 1.67 | 2409 | 2.1 | 127 | 0.8 |
| | | | | | | 1639 | 2.05 | 550 | 3.3 | 2044 | 2.15 | 199 | 1.28 | | | | |
| 10H ₂ +O ₂ | 98.9 | - | - | - | - | 1583 | 3.5 | 246 | 2.6 | 1945 | 3.1 | 126 | 1.17 | 2379 | 3.3 | 56 | 0.55 |
| | | | | | | 1609 | 3.4 | 241 | 2.45 | 1976 | 3.28 | 111 | 1.1 | 2413 | 3.38 | 49 | 0.4 |
| | | | | | | 1611 | 3.7 | 224 | 2.5 | 2057 | 3.3 | 93 | 0.93 | | | | |
| 20H ₂ +O ₂ | 89.5 | - | - | - | - | 1579 | 0.72 | 226 | 2.3 | 2042 | 0.84 | 74 | 0.93 | 2407 | 0.9 | 39 | 0.5 |
| | | | | | | 1616 | 0.8 | 193 | 2.3 | | | | | 2481 | 0.9 | 36 | 0.49 |
| | | | | | | | | | | | | | | 2494 | 0.85 | 37 | 0.47 |
| 10H ₂ +O ₂ | 94.5 | - | - | - | - | 1565 | 0.8 | 235 | 2.8 | 1939 | 0.73 | 118 | 1.3 | 2414 | 0.72 | 57 | 0.6 |
| | | | | | | 1620 | 0.76 | 220 | 2.5 | 2014 | 0.72 | 105 | 1.13 | | | | |
| Работа [8] | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2H ₂ +O ₂ | 99.85 | - | - | - | - | 1585 | 64 | 39 | 3.65 | 1876 | 64 | 21 | 2 | - | - | - | - |
| | | | | | | 1616 | 64 | 29 | 2.78 | | | | | | | | |
| 2H ₂ +O ₂ | 99.25 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1930 | 57 | 4 | 1.7 | - | - | - | - |
| Работа [9] | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2H ₂ +O ₂ | 70 | 1242 | 0.36 | 116 | 12.5 | 1510 | 0.49 | 33 | 4.8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 1243 | 0.72 | 52 | 11.2 | 1583 | 0.53 | 28 | 4.4 | | | | | | | | |
| 2H ₂ +O ₂ | 0 | 1245 | 1.85 | 5 | 9.3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2H ₂ +O ₂ | 94 | 1251 | 1.4 | 181 | 15.2 | 1622 | 2.1 | 28 | 3.6 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 1251 | 1.4 | 126 | 10.6 | 1615 | 2.1 | 36 | 4.5 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | 1627 | 2.1 | 20 | 2.52 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | 1601 | 2.1 | 26 | 3.27 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Таблица 4. Сравнение результатов настоящей работы с данными [10-11] по величине $\tau_{P_{ПС}}$ в бедных смесях H_2-O_2-Ar ($H_2/O_2=1-0.125$) в интервале температур 1200-2300 и полных давлений 0.35-2атм при произвольных составах и давлениях.
 T, P - температура(K), полное давление смеси(атм) в падающей или отраженной ударной волне, $P_{ПС}$ – парциальное давление стехиометрической части реагирующих компонент в ударной волне, τ - время задержки воспламенения.

| СМЕСЬ | Ar % | T К | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | T К | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | T К | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм | T К | P атм | τ мкс | $\tau_{P_{ПС}}$ мкс.атм |
|------------------|------|------|-------|------------|-------------------------|------|-------|------------|-------------------------|------|-------|------------|-------------------------|------|-------|------------|-------------------------|
| Настоящая работа | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H_2+O_2 | 92 | 1234 | 0.8 | 186 | 9 | 1579 | 1.1 | 45 | 2.97 | 1878 | 1.35 | 19.4 | 1.57 | | | | |
| | | | | | | 1560 | 1.0 | 44 | 2.67 | 1952 | 1.4 | 15.2 | 1.27 | | | | |
| H_2+5O_2 | 95 | 1225 | 0.79 | 251 | 2.4 | 1664 | 1.16 | 58 | 0.78 | 1809 | 1.28 | 37 | 0.6 | 2316 | 1.7 | 12.5 | 0.265 |
| | | | | | | | | | | 2100 | 1.53 | 24 | 0.46 | | | | |
| Работа[10] | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H_2+4O_2 | 95 | 1241 | 0.35 | 390 | 2.05 | 1655 | 0.5 | 93 | 0.7 | 1802 | 0.28 | 112 | 0.47 | | | | |
| | 95 | | | | | 1655 | 0.5 | 86 | 0.64 | | | | | | | | |
| H_2+8O_2 | 91 | 1230 | 0.72 | 168 | 1.8 | | | | | | | | | | | | |
| Работа[11] | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H_2+4O_2 | 75 | | | | | 1588 | 0.54 | 22 | 0.89 | 1847 | 0.23 | 38 | 0.65 | | | | |
| | 95 | | | | | | | | | 1834 | 1.4 | 18 | 0.38 | | | | |
| H_2+2O_2 | 97 | 1200 | 2 | 150 | 4.5 | 1616 | 1.44 | 38 | 0.82 | 1836 | 0.84 | 43 | 0.54 | | | | |
| | | 1175 | 0.88 | 355 | 4.6 | 1626 | 1.45 | 45 | 0.98 | 1826 | 0.83 | 48 | 0.6 | | | | |

Литература

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР. 1958. 686 с.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
3. Шотт Г.и Гетзингер Р.. Исследование реакции водорода с кислородом в ударных трубах.- В сб.: Физическая химия быстрых реакций. М.: Мир, 1976.
4. Смехов Г.Д., Ибрагимова Л.Б., Каркач С.П., Скребков О.В., Шаталов О.П. Численное моделирование воспламенения водородо-кислородной смеси с учетом электронно-возбужденных компонентов // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 3. С. 1-13.
5. Попов Н.А., Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водородо-кислородных смесей// Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 2. С. 296-315.
6. Скребков О.В., Каркач С.П. Колебательная неравновесность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной// Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 3. С.1-10.
7. Ryu S., Hwang S. Shock Tube and Modeling Study of the $H+O_2=OH+O$ Reaction over a Wide Range of Composition, Pressure and Temperature // J.Phys.Chem. 1995. V. 99. №38. P.13984-13991.
8. Petersen E.L., Davidson D.F., Rohrig M., Hanson R.K., High-Pressure Shock-Tube Measurements of Ignition Times in Stoichiometric H_2-O_2-Ar Mixtures // Proceeding of the 20th International Symposium on Shock Waves Pasadena. 1995. P.941-946.
9. Cohen A., Larsen J. Explosive mechanism of the H_2-O_2 reaction near the second ignition limit // Report BRL. 1967. No 1386.
10. Jachimowski C.J, Houghton W.M. Shock-tube study of the initiation process in the hydrogen-oxygen reaction. Combustion and Flame. 1971. V.17. P.25-30.
11. Schott G.L, Kinsey J.L, Kinetic study of hydroxyl radical in shock waves 11: Induction time in the hydrogen-oxygen reaction. J Chem Phys.1958. V.29. P.1177-1182.
12. А.А. Konnov. Refinement of the kinetic mechanism of hydrogen combustion.// Химическая физика. 2004. Т.23. № 8. С. 5-18.
13. Ripley D.L, Gardiner W.C.Jr. Shock tube study of the hydrogen-oxygen reaction. II. Role of exchange initiation // J. Chem. Phys. V.44. P.2285-2296.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-01-00281.

В заключение автор выражает благодарность О.В. Скребкову за инициирование работы, О.П. Шаталову за руководство и помощь в работе, П.В. Козлову за полезные консультации.

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2008 г.