

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ В ИНГИБИРОВАНИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ*

М.Р. Коршунова

mayya_korshunova_95@mail.ru

SPIN-код: 5994-1683

Е.Ю. Михеева

ekaterina.mikheyeva@gmail.com

SPIN-код: 4548-2220

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук,
Москва, Российская Федерация

Аннотация

Выполнено экспериментальное исследование влияния ингибиторов горения на неравновесное излучение различных радикалов и молекул при воспламенении водорода. Проведены эксперименты со стехиометрической водородно-кислородной смесью, разбавленной аргоном, в ударной трубе. Диагностику воспламенения осуществляли в диапазоне температур 950...1400 К и давлений 2...6 МПа за отраженной ударной волной по регистрации излучения радикала OH^* на длине волны 310 нм и скачку давления. Кроме того, проводили регистрацию неравновесного излучения на длинах волн 220 и 411 нм, которые могут соответствовать, предположительно, электронно-возбужденным радикалам и молекулам HO_2^+ , OH^+ , H_2O^+ и H_2O_2^+ . Эксперименты с добавками ингибиторов горения (CO_2 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, CCl_4) показали, что добавки способствуют значительному увеличению излучения, кроме случая добавления CO_2 , где разницы в сигналах на длине волны 220 нм по сравнению с чистой смесью обнаружено не было. Наблюдаемые температурные зависимости времени задержки воспламенения согласуются с результатами численного кинетического моделирования. Однако результат численного моделирования температурных зависимостей концентраций H_2O_2 , HO_2 и H_2O , проведенного по современным кинетическим механизмам, не согласуется с результатами экспериментов, что требует дальнейшего улучшения кинетических схем.

Ключевые слова

Ударная труба, ингибирование, водородно-кислородные смеси, воспламенение, неравновесное излучение, электронно-возбужденные радикалы, отраженная ударная волна, задержка воспламенения

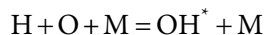
Поступила в редакцию 20.06.2018

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

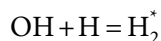
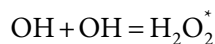
Введение. При горении H_2/O_2 -смесей, излучение в ультрафиолетовой (УФ) области на длине волны около 306...310 нм наблюдается при переходе радикала OH^* из его первого электронно-возбужденного состояния $A^2\Sigma^+$ в основное $X^2\Pi$. Этот хорошо известный факт используется в качестве оптического маркера в

*Данная работа поддержана грантом РФФ № 14-19-00025.

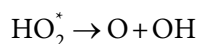
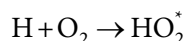
диагностике горения в течение многих лет. Образование возбужденного радикала OH^* реализуется в результате реакции [1]



В некоторых работах [2, 3] сообщается о регистрации некоторого непрерывного «голубого свечения» с длиной волны 220 до 600 нм и максимумом в районе 400...440 нм, который при повышенном давлении и высокой температуре дает значительный вклад в сигнал эмиссии при горении водорода. Происхождение этого излучения пока остается не изученным. В результате анализа возможных вариантов одним из наиболее вероятных источников считают реакции хемилюминесценции с образованием воды, перекиси водорода и гидропероксила. Реакции, ведущие к образованию возбужденных молекул перекиси водорода и воды, имеют следующий вид [4, 5]:



В работе [6] показано, что при горении H_2/O_2 -смесей возникает важная цепь наработки активных радикалов:



Результаты расчетов, выполненных в рамках теоретической модели колебательно неравновесной кинетики окисления водорода, показали, что центральным элементом является последовательный учет неравновесности радикала HO_2 как важнейшего промежуточного продукта в процессе цепного разветвления, управление тушением этого радикала может явиться ключом для изменения пределов воспламенения водорода, что имеет большое прикладное значение.

Таким образом, изучение неравновесного излучения при воспламенении водорода, а также влияния различных ингибиторов горения на образование и тушение возбужденных радикалов и молекул являются весьма актуальными задачами.

Порядок проведения эксперимента. На установке «ИРИС» в Лаборатории неравновесных процессов № 1.1.2.2 Объединенного института высоких температур Российской академии наук, представляющей собой ударную трубу стандартной конструкции (рис. 1), воспламенение водородно-кислородных смесей диагностировалось за отраженной ударной волной. Моментом воспламенения считалось одновременное резкое возрастание давления и интенсивный рост сигнала излучения на длине волны 310 нм, связанного с OH^* . Детектирование OH^* проводили с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) и интерференционного светофильтра с центром пропускания 310 нм и полушириной 10 нм, регистрация возбужденных радикалов производилась в УФ области с помощью ФЭУ и интерференционного светофильтра с центром пропускания 220 нм и полушириной

10 нм, и в видимой области спектра с помощью ФЭУ и монохроматора с центром пропускания на 411 нм и спектральным диапазоном пропускания 10 нм, для абсорбционных измерений использовалась лампа ДКсШ-150.

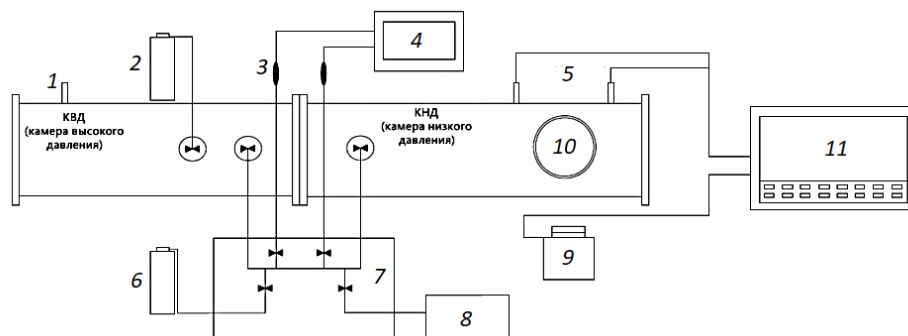


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — датчик давления; 2 — баллон с толкающим газом; 3 — вакуумметры (разной точности); 4 — монитор показаний давления; 5 — пьезоэлектрические датчики давления; 6 — баллон с исследовательской смесью; 7 — панель управления откачкой/накачкой УТ; 8 — насос; 9 — ФЭУ; 10 — исследовательское окно; 11 — осциллограф

Результаты эксперимента. Выполнены эксперименты по воспламенению 10 % горючей стехиометрической смеси водорода с кислородом (на рис. смесь 1) в аргоне (с различными добавками ингибиторов: CO_2 – 10% (смесь 2), CCl_4 – 2% (смесь 3), $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ – 1% (смесь 4)) в температурном диапазоне 1000...1600 К и диапазоне давлений 2...6 МПа, с одновременной диагностикой эмиссии радикалов OH^* на длине волны 310 нм и излучения в УФ или видимой области на длине волны 220 и 411 нм. Во всех экспериментах данной серии удалось зарегистрировать пикообразный сигнал излучения на регистрируемых длинах волн, пик приходился на момент воспламенения. Вид сигнала излучения во многом подобен форме сигнала излучения радикала OH^* (рис. 2).

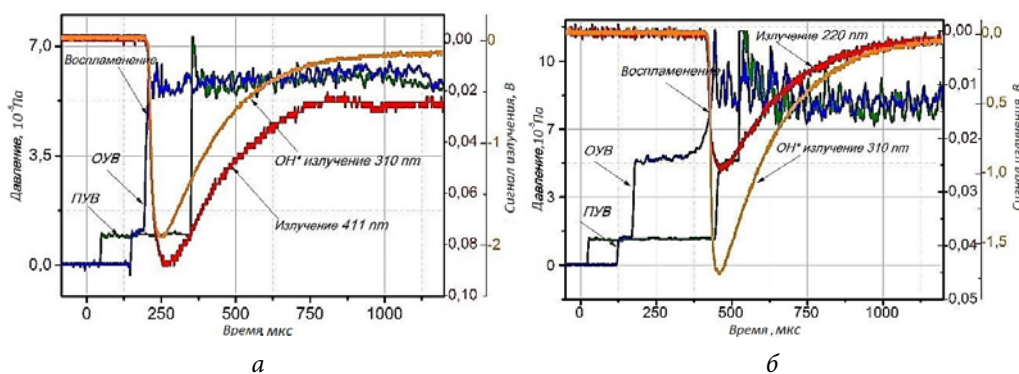


Рис. 2. Осциллограмма экспериментов:

а — регистрация излучения на 411 нм; б — регистрация излучения на 220 нм; ПУВ — падающая ударная волна, ОУВ — отраженная ударная волна; $T_5 = 1150$ К, $p_5 = 5,6$ МПа

В результате получены температурные зависимости интенсивности максимума излучения на длине волны 220 нм (рис. 3, а), 411 нм (рис. 3, б) и 310 нм (рис. 3, в). В экспериментах по измерению поглощения интенсивного источника излучения в УФ и видимой области на фоне сигнала от источника также детектировали дополнительное излучение, из чего можно сделать вывод о неравновесном характере излучения с эффективной температурой возбуждения выше

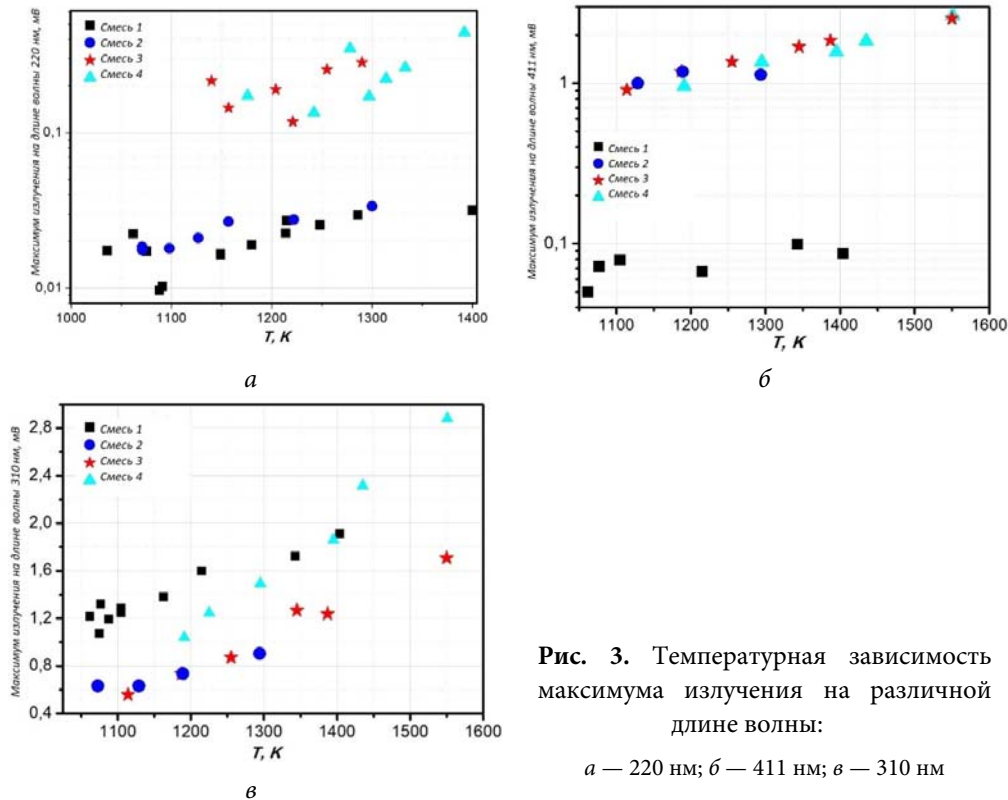
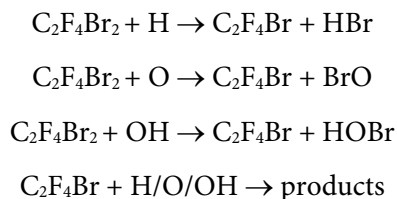


Рис. 3. Температурная зависимость максимума излучения на различной длине волны:

а — 220 нм; б — 411 нм; в — 310 нм

яркостной температуры источника сравнения, в области 220 и 411 нм. Анализируя возможные варианты радикалов, излучающих в данном диапазоне, с помощью численного моделирования и публикаций по данной проблеме [2–5], сделан вывод, что детектируемый сигнал на длине волны 220 нм может являться следствием излучения возбужденных радикалов OH^* и молекул HO_2^* , H_2O_2^* и H_2O^* ; на длине волны 411 нм — H_2O_2^* и H_2O^* . Для дальнейших экспериментов были выбраны смеси с добавлением потенциальных релаксантов CO_2 (10 %-ная мольная доля в начальной смеси), $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ (1 %-мольная доля в начальной смеси) и CCl_4 (2 %-ная мольная доля в начальной смеси). Ранее было обнаружено, что присутствие данных галогенсодержащих соединений существенно ингибирует процесс воспламенения водорода и увеличивает задержки воспламенения [7], данный эффект был обоснован исключительно химическим влиянием — поглощением активных радикалов H, O, OH, например:



В работе было обнаружено, что на длине волны 310 нм, соответствующей хемилюминесцентному сигналу радикала OH^* , в диапазоне температур 1050...1300 К наличие добавок приводит к уменьшению наблюдаемой амплитуды сигнала (см. рис. 3, в), что свидетельствует об его эффективном тушении.

На длине волны 220 нм характер сигнала не изменяется (см. рис. 3, а и 4, а), и вместо ожидаемого тушения с добавкой CO_2 амплитуда сигнала не изменялась, а с добавками $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и CCl_4 было зарегистрировано увеличение сигнала излучения. На длине волны 411 нм характер сигнала не изменился (см. рис. 3, б и 4, б), при этом все добавки, включая химически инертный CO_2 , привели к значительному увеличению сигнала излучения.

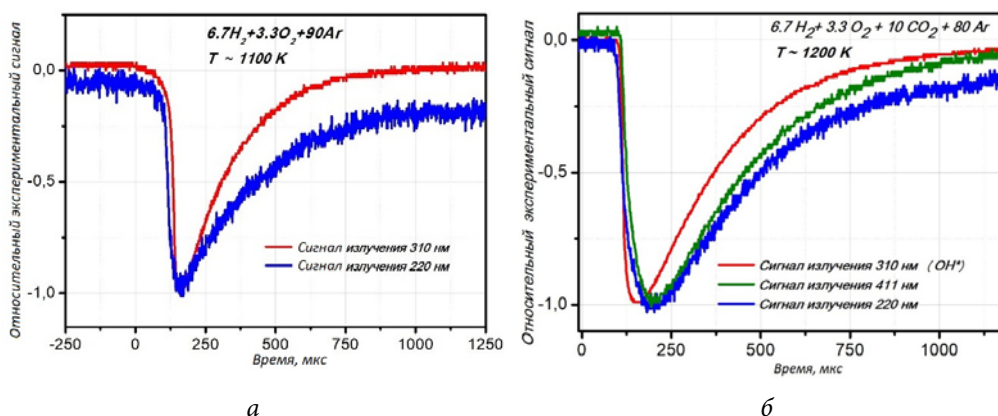


Рис. 4. Характерная временная зависимость экспериментальных сигналов излучения:

а — смесь 1; б — смесь 2

Выяснено, что добавление потенциальных релаксантов не приводит к тушению зарегистрированного неравновесного излучения, точное происхождение которого пока неизвестно, и напротив, приводит к существенному увеличению сигнала излучения.

Численное моделирование. Был проведен численный кинетический расчет по схемам, предложенным в работе [8] — для водородо-кислородной смеси без добавок и с добавкой CO_2 , и в недавней работе [7] — для случая с добавкой CCl_4 . Для $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ в настоящее время не разработано подробной кинетической схемы горения. Рассмотренные кинетические механизмы предполагают равновесие по внутренним степеням свободы молекул. Результаты расчетов показали, что теоретическая модель хорошо описывает задержки воспламенения (рис. 5).

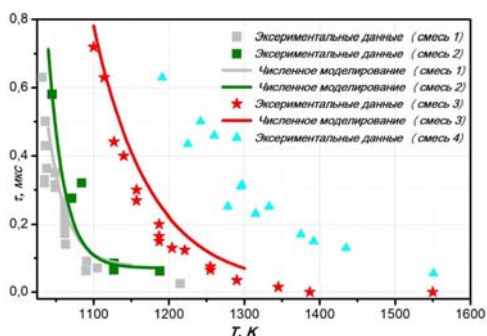


Рис. 5. Сравнение экспериментальной температурной зависимости задержек воспламенения с численным расчетом для различных смесей

спектры излучения радикала ОН в УФ и видимой области представлены в работах [9, 10]. Как видно из упомянутых работ, в окрестностях длины волны 411 нм, не существует переходов, соответствующих ОН. Происхождение неравновесного излучения на длине волны 411 нм установить к настоящему времени не удается.

Температурные зависимости изменения концентрации основных радикалов представлены на рис. 6. С увеличением температуры максимальная концентрация молекул HO_2 , H_2O уменьшается, H_2O_2 не изменяется существенно, OH — увеличивается. Наличие добавок CO_2 и CCl_4 не изменили характер расчетных зависимостей. Происхождение наблюдаемого неравновесного излучения на длине волны 220 нм может быть связано с высоколежащими электронными переходами радикала OH^* [9]. Подробно

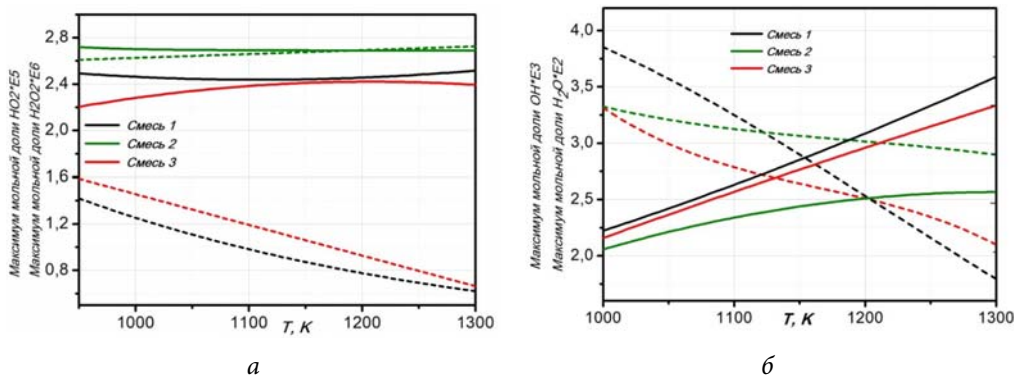


Рис. 6. Расчетная температурная зависимость максимума мольной доли радикалов и молекул:

а — HO_2 и H_2O_2 ; б — H_2O и OH (H_2O , HO_2 — пунктир)

В статье [1] разработан кинетический механизм для описания наблюдаемого излучения на длине волны 310 нм, связанного с переходом $\text{OH}^* A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$. Расчет показал, что экспериментальные данные по излучению на длине волны примерно 310 нм по данной схеме хорошо описываются при низком давлении (1,5...2,0 МПа), но при его увеличении (4,5...5,0 МПа), согласованность расчета и эксперимента не достигается (рис. 7).

Заключение. Проведена серия ударно-трубных экспериментов по воспламенению кислородо-водородной стехиометрической смеси с регистрацией неравновесного излучения, возникающего в момент воспламенения, на различных длинах

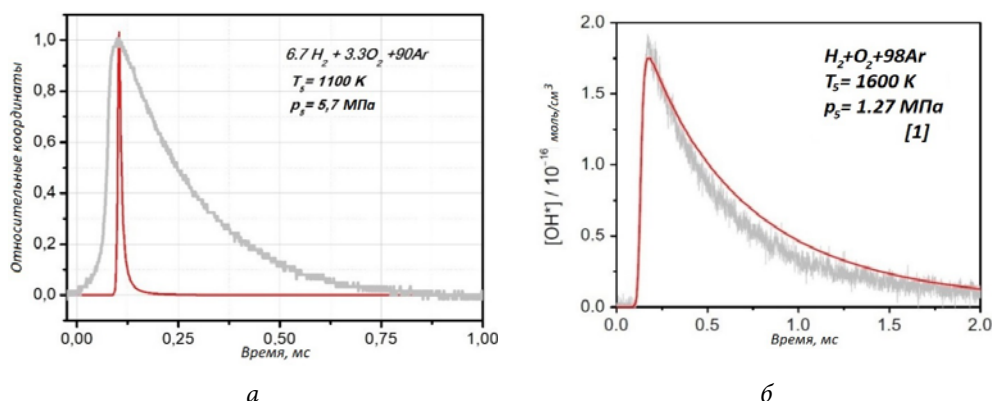


Рис. 7. Сопоставление описания экспериментальных данных при различных условиях (серые кривые — экспериментальные данные, красные — численное моделирование)

волн (220, 310, 411 нм). Показано, что добавки CO₂, CCl₄, C₂F₄Br₂ значительно снижают излучение на длине волны 310 нм, соответствующее хемилюминесценции OH*. Однако добавки CCl₄ и C₂F₄Br₂ приводят к существенному увеличению сигнала излучения на длине волны 220 нм. Все рассмотренные добавки приводят к значительному увеличению сигнала неравновесного излучения на длине волны 411 нм. При сопоставлении экспериментальных данных с результатами численного моделирования выяснено, что существующие кинетические механизмы не могут описать наблюдаемые закономерности и их происхождение пока остается не объясненным. Обнаружено, что при добавке в исследуемую смесь потенциальных релаксантов, наблюдается не ожидаемое тушение неравновесного излучения, а его увеличение.

Литература

- [1] Kathrotia T., Firki M., Bozkur M., Hartmann M., Riedel U., Schulz C. Study of the H+O+M reaction forming OH*: kinetics of OH* chemiluminescence in hydrogen combustion systems. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, no. 7, pp. 1261–1273.
- [2] Schefer R.W., Kulatilaka W.D., Patterson B.D., Settersten T.B. Visible emission of hydrogen flames. *Combustion and Flame*, 2009, vol. 156, no. 6, pp. 1234–1241.
- [3] Fiala T. Radiation from high-pressure hydrogen-oxygen flames and its use in assessing rocket combustion instability. Doktor – Ingenieurs genehmigten Dissertation. Technische Universität München, 2016, 152 p.
- [4] Vanpee M., Mainiero R.J. The spectral distribution of the blue hydrogen flame continuum and its origin in hydrogen-nitric oxide flames. *Combustion and Flame*, 1979, vol. 34, pp. 219–230.
- [5] Padley P.J. The origin of the blue continuum in the hydrogen flame. *Transactions of the Faraday Society*, 1960, vol. 56, pp. 449–454.
- [6] Скребков О.В., Каркач С.П., Иванова А.Н., Костенко С.С. Колебательная неравновесность радикала HO₂ в реакции водорода с кислородом за ударной волной. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 2008, т. 6, с. 1–21.
- [7] Drakon A., Eremin A., Matveeva N., Mikheyeva E. The opposite influences of flame suppressants on the ignition of combustible mixtures behind shock waves. *Combustion and Flame*, 2017, vol. 176, pp. 592–598.

- [8] Hong Z., Davidson D., Hanson R. An improved H_2/O_2 mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements. *Combustion and Flame*, 2011, vol. 158, no. 4, pp. 633–644.
- [9] Bass M., Garvin D. Analysis of the hydroxyl radical vibration rotation spectrum between 3900 Å and 11500 Å. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1962, vol. 9, pp. 114–123.
- [10] Carloe C., Dalby F. Spectrum of the hydroxyl radical. *Canadian Journal of Physics*, 1969, vol. 47, no. 18, pp. 1945–1957.

Коршунова Майя Ручи́ровна — студентка кафедры «Теплофизика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, стажер-исследователь ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация.

Михеева Екатерина Юрьевна — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Теплофизика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, старший научный сотрудник ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EXCITED RADICALS' ROLE IN INHIBITING THE IGNITION OF THE HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES

M.R. Korshunova

mayya_korshunova_95@mail.ru

SPIN-code: 5994-1683

E.Yu. Mikheeva

ekaterina.mikheyeva@gmail.com

SPIN-code: 4548-2220

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Abstract

The authors have carried out experimental investigation of the flame retarders' influence on the nonequilibrium radiation of various radicals and molecules during the hydrogen ignition. We have conducted experiments with stoichiometrical hydrogen-oxygen mixture diluted with argon in the shock tube. The diagnostics of the ignition was performed within the temperature range 950...1400 K and the pressure range 2...6 mPa behind a reflected shock wave on registering the radical radiation OH^* at wavelength 310 nm and on pressure jump. Besides, we have conducted the registration of nonequilibrium radiation at wavelengths 220 and 411 nm, which can supposedly correspond to electron-excited radicals and molecules HO_2^* , OH^* , H_2O^* and H_2O_2^* . The experiments with the flame retarders additives (CO_2 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, CCl_4) show that the additives contribute to considerable radiation amplification, except for the case of adding CO_2 , when we did not find the difference in signals at wavelength 220 nm compared to the pure mixture. The observed temperature dependences of the ignition delay time are compliant with the numerical kinetic modeling results. However, the result of the numerical modeling of the H_2O_2 , HO_2 and H_2O concentrations' temperature dependences conducted by means of modern kinetic mechanisms are not compliant with the experimental results, which requires further improvement of the kinetic schemes.

Keywords

Shock tube, inhibiting, hydrogen-oxygen mixtures, ignition, nonequilibrium radiation, electron-excited radicals, reflected shock wave, ignition delay

Received 20.06.2018

© Bauman Moscow State Technical University, 2018

References

- [1] Kathrotia T., Firki M., Bozkur M., Hartmann M., Riedel U., Schulz C. Study of the $\text{H}+\text{O}+\text{M}$ reaction forming OH^* : kinetics of OH^* chemiluminescence in hydrogen combustion systems. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, no. 7, pp. 1261–1273.
- [2] Schefer R.W., Kulatilaka W.D., Patterson B.D., Settersten T.B. Visible emission of hydrogen flames. *Combustion and Flame*, 2009, vol. 156, no. 6, pp. 1234–1241.
- [3] Fiala T. Radiation from high-pressure hydrogen-oxygen flames and its use in assessing rocket combustion instability. Doktor – Ingenieurs genehmigten Dissertation. Technische Universität München, 2016, 152 p.

- [4] Vanpee M., Mainiero R.J. The spectral distribution of the blue hydrogen flame continuum and its origin in hydrogen-nitric oxide flames. *Combustion and Flame*, 1979, vol. 34, pp. 219–230.
- [5] Padley P.J. The origin of the blue continuum in the hydrogen flame. *Transactions of the Faraday Society*, 1960, vol. 56, pp. 449–454.
- [6] Skrebkov O.V., Karkach S.P., Ivanova A.N., Kostenko S.S. Vibrational nonequilibrium of HO₂ radical in the reaction of hydrogen with oxygen behind a weak shock wave. *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike* [Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics], 2008, vol. 6, pp. 1–21.
- [7] Drakon A., Eremin A., Matveeva N., Mikheyeva E. The opposite influences of flame suppressants on the ignition of combustible mixtures behind shock waves. *Combustion and Flame*, 2017, vol. 176, pp. 592–598.
- [8] Hong Z., Davidson D., Hanson R. An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements. *Combustion and Flame*, 2011, vol. 158, no. 4, pp. 633–644.
- [9] Bass M., Garvin D. Analysis of the hydroxyl radical vibration rotation spectrum between 3900 Å and 11500 Å. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1962, vol. 9, pp. 114–123.
- [10] Carloe C., Dalby F. Spectrum of the hydroxyl radical. *Canadian Journal of Physics*, 1969, vol. 47, no. 18, pp. 1945–1957.

Korshunova M.R. — student, Department of Thermal Physics, Bauman Moscow State Technical University, intern researcher, JIHT RAS, Moscow, Russian Federation.

Mikheeva E.Yu. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Thermal Physics, Bauman Moscow State Technical University, Senior Research Scientist, JIHT RAS, Moscow, Russian Federation.