

УДК: 536.46;662.983

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Н.П.Вагин¹, И.В.Кочетов², А.П.Напартович^{1,2}, Н.Н.Юрышев¹

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,

¹ 117924, Москва, Ленинский пр-т, 53, E-mail: yuryshev@sci.lebedev.ru² ГНЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований",
142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, владение 12, E-mail: kochet@triniti.ru

Аннотация

Была изучена зависимость воспламенения водородно-кислородных смесей с использованием химического генератора синглетного кислорода, $O_2(a^1\Delta_g)$. Получено удовлетворительное согласие между измеренными и рассчитанными значениями длины зажигания при температуре газа (700-800) К и давлении около 10 мм рт.

Ключевые слова: водород, кислород, генератор, воспламенение, константы скорости

Введение

Влияние синглетного кислорода (электронно-возбужденных молекул кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$) на скорость воспламенения водородно-воздушной смеси изучалось теоретически в работах [1-2]. В работе [3] сообщается о результатах эксперимента по инициированию горения смеси H_2-O_2 за счёт генерации в разряде синглетного кислорода (СК) с максимальной концентрацией 6 %. Такая концентрация достигалась при весьма больших энерговкладах, что неизбежно приводит к диссоциации молекулярного кислорода и образованию озона. Авторы работы [3] предпринимали специальные меры по устранению атомарного кислорода, но, на наш взгляд, вопрос о влиянии атомов кислорода на горение остается открытым.

В работе [4] проведены детальные двумерные расчёты для условий работы [3]. Рассчитывались характеристики тлеющего разряда в рамках двумерной (по радиусу и вдоль потока), в результате чего на выходе были найдены концентрации основных активных компонент, включая атомы кислорода, СК и озон. Далее, в дрейфовой трубке и реакторе рассчитывалось самовоспламенение смеси. Численно решались нестационарные уравнения Навье-Стокса, включающие в себя эффекты сжимаемости, конвекции, диффузии, теплопроводности, вязкости, вместе с уравнениями химической кинетики. Отдельно было исследовано влияние озона и атомарного кисло-

рода на время воспламенения водородно-кислородной смеси.

Отметим также, что в работах [5-6] была предложена модель горения для описания влияния СК на воспламенение метан – воздушной смеси. В этих работах рассчитывались скорость распространения пламени и время индукции в зависимости от концентрации синглетного кислорода. В кинетической модели использовались отобранные авторами значения констант скоростей для химических реакций с участием $O_2(a^1\Delta_g)$, и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ с CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 . Модель была адаптирована к условиям сравнительно высоких температур ($T > 1600$ К).

В недавно опубликованной работе [7] выполнен детальный квантово-механический расчет констант скоростей химических реакций с участием СК, сделан вывод о высокой чувствительности результатов к выбираемым каналам промежуточных реакций.

Экспериментальное исследование влияния СК совместно с озоном на скорость фронта пламени горения C_2H_4 с воздухом описано в докладе S. Williams [8]. В эксперименте использовалось возбуждение потока СВЧ разрядом. При мощности разряда 80 Вт зарегистрировано изменение скорости пламени на (2-3)%.

Электроразрядные генераторы могут представлять практический интерес для инициирования горения. Однако, поскольку они производят наряду с СК атомарный кислород и озон, представляет интерес провести

аналогичные измерения с источником СК, производящим чистый СК. Одним из таких источников является химический генератор синглетного кислорода на основе реакции хлорирования водного щелочного раствора перекиси водорода. Барботажный генератор такого типа широко использовался в работах по созданию химического кислородно-иодного лазера [9]. Насколько нам известно, до настоящего времени эксперименты по горению с использованием химически получаемого СК не проводились.

Настоящая работа посвящена проверке этой возможности и отработке методики применения химического генератора СК для подобных исследований на примере водородно-кислородной смеси.

Экспериментальная установка

Исследование влияния электронного возбуждения окислителя на воспламенение водород-кислородной смеси выполнялось путем измерения длины воспламенения при вариации ее температуры, состава и давления. Эксперимент проводился в проточном реакторе длиной 50 см, выполненном из плавленого кварца. На поверхность трубы реактора накладывался слой асбеста, затем наматывалась нихромовая проволока, закрываемая еще одним слоем асбеста. Полная длина нагреваемой части составляла 40 см. Асбестовый слой имел щель вдоль трубки реактора, что позволяло визуально регистрировать свечение исследуемой смеси.

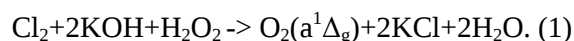
Для измерения температуры газа в реакторе под внутренний слой асбеста на расстоянии 5 см от начала намотки нагревателя помещался спай хромель-алюмелевой термопары, сигнал которой регистрировался мультиметром Fluke 80 Series V. Нагреватель запитывался через ЛАТР от сети для изменения температуры.

При зажигании смеси в области горения наблюдалось желтое свечение, обусловленное, как показали спектральные измерения, излучением натрия, осажденного на внутренней поверхности реактора. Расстояние от начала нагревателя до начала свечения принималось за длину воспламенения. Для интенсификации указанного свечения внутренняя поверхность трубки промывалась раствором поваренной соли.

В экспериментах использовались технические газы: водород, кислород и хлор. Никакой специальной очистки указанных газов не

проводилось. Смеси необходимого состава приготавливались путем вариации расхода компонентов, контролируемого ротаметрами марки РМФ (кислород и хлор) и РМ (водород). Для обеспечения постоянства давления на входе ротаметров газы подавались из мягких резервуаров, изготовленных из полиэтиленовой пленки.

Возбужденный кислород получался в реакции хлорирования щелочного раствора перекиси водорода в химическом генераторе барботажного типа, применяемом ранее в исследованиях химического кислородно – иодного лазера [9]. Газо-жидкостную брутто реакцию, происходящую в химическом генераторе синглетного кислорода, можно записать в виде:



Согласно этой реакции количество получаемого синглетного кислорода пропорционально расходу молекулярного хлора с учетом его тушения внутри реактора.

Концентрация СК определялась на выходе из генератора СК по сигналу люминесценции СК на длине волны 1.27 мкм в режиме с известным выходом СК. Доля СК в экспериментах на входе в реактор полагалась равной значению на выходе из генератора СК, так как время жизни молекул СК заметно больше, чем время его транспортировки к реактору.

На выходе барботажного химического генератора, как правило, присутствуют пары воды. Сравнение давлений в реакторе при одинаковом расходе газов для случая сухого и заряженного генератора показывает наличие паров воды с давлением порядка 0.75 Торр. Расчеты, выполненные для этих условий, показали, что длина воспламенения растет линейно с увеличением начальной концентрации воды. Для концентрации воды 7.5% длина воспламенения увеличивается на 15% по сравнению с сухим потоком газа.

В режимах работы химического генератора синглетного кислорода, использованных в лазерных экспериментах, наблюдалось практически полная переработка хлора в кислород. В настоящих экспериментах расходы хлора заметно выше. Для исследования возможного влияния непрореагировавшего хлора на длину воспламенения были выполнены эксперименты с принудительным добавлением в поток малых количеств хлора, не более 0.1% от общего расхода. Было обнаружено, что его наличие не влияет на время воспламенения.

Теоретическая модель

Оценка числа Рейнольдса для условий эксперимента дает величину несколько сотен. При столь малых числах Рейнольдса течение газовой смеси в трубке является пуазейлевским, в котором скорость заметно меняется по радиусу трубки. При этом время перемешивания компонент газа по сечению за счет диффузии мало. Характерное время диффузии порядка 1 мс, что значительно меньше времени пребывания порции газа в зоне нагрева.

Это означает, что газ быстро перемешивается по сечению трубки, и можно пользоваться однородной моделью, где скорость движения порции газа $\bar{u}$ определяется из условия заданного расхода $S\rho\bar{u} = q$, где S – площадь трубки и q – расход газа. В условиях эксперимента скорость газа составляла 20 – 40 м/с.

Оценка времени установления радиального профиля температуры дает величину 0.5 мс. Мощность нагрева смеси газа электрическим нагревателем составляла 100-200 Вт и была одного порядка с мощностью тепловыделения за счет сгорания водорода в случае его воспламенения.

При проведении расчётов использовалась программа Chemical Workbench (CWB 4.0.9150, www.kintech.ru) [10]. Механизм воспламенения водородно-кислородных смесей

взяты из работы [4]. Расчёты проводились в предположении $P = \text{const}$, время воспламенения смеси было определено по максимуму концентрации электронно-возбуждённых состояний атомов Н, что обосновано совпадением времени воспламенения, рассчитанного по максимуму производной в скорости роста поступательной температуры газа, с моментом достижения максимума в свечении возбуждённых атомов Н.

Для верификации, используемой нами модели были проведены расчёты для условий работы [3] в отсутствие СК. Начальную температуру газовой смеси в этом случае мы задавали в соответствии с рекомендацией [11], т. е. равной 775 К. Длина воспламенения в наших расчётах (50 см) хорошо согласуется с экспериментальным значением [3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В эксперименте входное давление газа менялось в диапазоне (6 – 13) Торр, а температура газа в диапазоне 730 – 800 К. На Рис. 1 показано свечение воспламенившейся смеси $\text{O}_2\text{-H}_2$ в случае отсутствия СК (Рис. 1а) и когда он присутствует (Рис. 1б). Поток газа направлен слева направо. Наличие СК приводит к заметному уменьшению длины воспламенения.

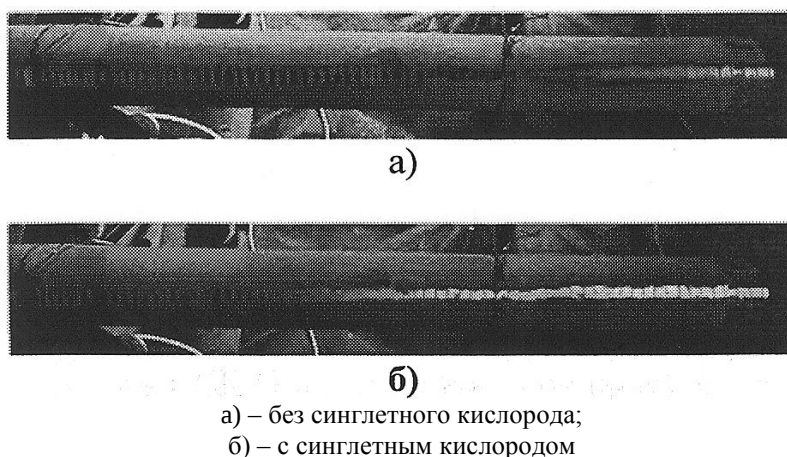
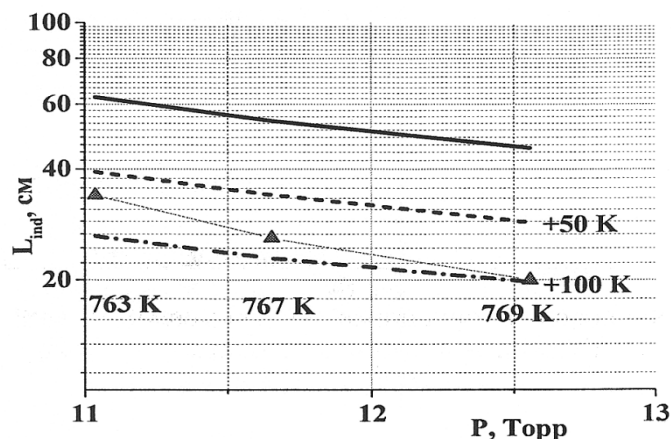


Рис. 1 – Воспламенение водородно-кислородной смеси

На Рис. 2 приведено сопоставление измеренных (треугольники, соединенные тонкими линиями) и расчетных длин воспламенения в зависимости от давления для смеси $\text{H}_2\text{:O}_2=1\text{:}1$. Под экспериментальными точками цифрами указана температура, измеряемая термопарой на входе в реактор. Как показано в

экспериментальной работе [3] и в расчетах [4], температура нереагирующего газа после входа в реактор с нагревом через стенку трубки устанавливается на довольно большой длине. Термопара в нашем реакторе находится на небольшом расстоянии от начала нагревающей спирали вниз по потоку газа (около 5 см).

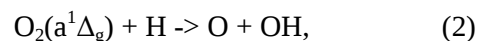
Рис. 2 – Зависимость длины воспламенения от давления газовой смеси. $H_2:O_2=1:1$

В этом месте температура газа заметно меньше, чем её установившееся значение. Чтобы учесть этот эффект, были проведены расчёты, как для температуры, равной измеренной, так и увеличенной на 50 и 100 К. Сплошная линия соответствует расчету с начальной температурой, соответствующей измеренной термопарой. Пунктирная линия – начальная температура в расчете увеличена на 50 К, штрихпунктирная линия – начальная температура увеличена на 100 К.

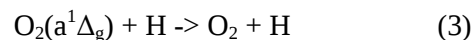
Сопоставление расчетных длин воспламенения с измеренными на Рис. 2 показывает, что, если в расчетах начальную температуру газа положить на 75 К больше, чем измеренное термопарой, то наблюдается удовлетвори-

тельное согласие измеренных и расчетных величин длин воспламенения.

Соотношение между реакционным (2) и пассивным (3) каналами реакции точно не известно:



и



Следуя работе [4], мы взяли следующие константы скоростей для этих двух реакций:

$$K_2 = 5 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-\frac{2350}{T}}$$

и

$$K_3 = 6 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-\frac{2350}{T}} \text{ (см}^3/\text{с)},$$

соответственно.

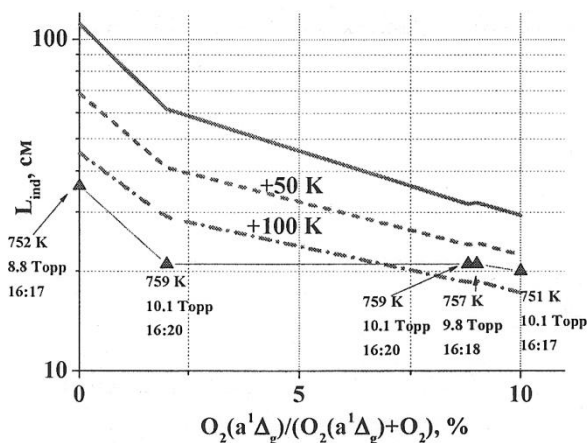


Рис. 3 – Зависимость длины воспламенения от доли синглетного кислорода

Рассчётная зависимость длины воспламенения от концентрации СК приведена на Рис. 3. Треугольники, соединенные тонкими линиями, – результаты измерений. Сплошная, пунктирная и штрихпунктирные линии – результаты моделирования. Под эксперимен-

тальными точками указаны расход газов, их давление, и температура.

Видно, что при увеличении начальной температуры на 75 К экспериментальные данные при концентрации СК выше 7.5% удовле-

творительно согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ №13-02-00303-а).

Литература

1. Starik A.M., Titova N.S., Bezgin L.V. and. Kopchenov V.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol.41. p.125210.
2. Popov N.A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. Vol.20. p.045002.
3. Smirnov V.V., Stelmakh O.M., Fabelinsky V.I., Kozlov D.N., Starik A.M. and Titova N. S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol.41. p.192001.
4. Chukalovsky A.A., Klopovsky K.S., Liberman M.A., Mankelevich Yu.A., Popov N.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V., // Combust. Sci. Technol. 2012. Vol.184. p.1768.
5. Старик А.М., Титова Н.С. // ЖТФ. 2004. Т.74. p.15.
6. Starik A.M., Kozlov V.E., Titova N.S. // Combustion and Flame. 2010. Vol.157. p.313.
7. Lebedev A.V., Deminsky M.A., Zaitzevsky A.V., Potapkin B.V. // Combustion and Flame. 2013. Vol.160. p.530.
8. Williams S. // AFOSR Plasma Theme Review. 2009, Orlando, Florida.
9. Вагин Н.П., Карапетян Д.Г., Коношенко А.Ф., Крюков П.Г., Пазюк В.С., Томашов В.Н., Юрышев Н.Н. // Труды ФИАН. 1989. Т.194, с.114.
10. Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., Potapkin B. // Comput. Mater. Sci. 2003. Vol.28. P.169.
11. Starik A.M., Titova N.S., Sharipov A.S. // Deflagrative and Detonative Combustion ed G.D. Roy and S. M. Frolov. 2010. (Moscow: Torus Press) P.19.

STUDY OF IGNITION OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES USING THE GENERATOR OF SINGLET OXYGEN

N.P. Vagin¹, I.V. Kochetov², A.P. Napartovich^{1,2}, N.N. Yuryshev¹

The physical Institute P. N. Lebedev, RAS,

¹ 117924, Moscow, av. Leninsky, 53, E-mail: yuryshev@sci.lebedev.ru

² Troitsk Institute for innovation and fusion research RF,
142190, Moscow, Troitsk city, Pushkovih street, 12, E-mail: kochet@triniti.ru

Abstract

An impact of singlet delta oxygen, O₂(a¹Dg), produced by the chemical generator on length of the spontaneous inflammation of the hydrogen - oxygen mixture flow was studied. A satisfactory agreement was achieved between measured and calculated ignition length values at gas temperature (700-800) K and pressure about 10 Torr.

СУТЕК-ОТТЕК ҚОСПАСЫН ЖАҒУ КЕЗІНДЕГІ СИНГЛЕТТІ ОТТЕКТІ ХИМИЯЛЫҚ ГЕНЕРАТОР АРҚЫЛЫ ҚОЛДАНУЫН ЗЕРТТЕУ

¹Н.П. Вагин, ²И.В. Кочетов, ^{1,2}А.П. Напартович, ¹Н.Н. Юрышев.

¹П.Н. Лебедев атындағы Физикалық институт, Москва, 117924, Ленинский даңғылы, 53,
e-mail: yuryshev@sci.lebedev.ru

²ГЦН РФ «Тройцкий атындағы инновациялық және термоядролық зерттеу институты», Тройск, 142190,
Пушковых көш., 12,
e-mail: kochet@triniti.ru

Аннотация

Суттек-оттек қоспасын синглетті оттекті химиялық генератор арқылы жағудың тәуелділіктері анықталды. Оталдыру уақытының температурасы (700-800) К мен 10 мм.сн қысымда өлшенілген шамалар мен есептелінген шамалар арасында қанағаттанарлық нәтижелер алынды