

препринт **23**

Н.П. ВАГИН, И.В. КОЧЕТОВ, А.П. НАПАРТОВИЧ, Н.Н. ЮРЫШЕВ

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ ПРОИЗВОДИМОГО СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Москва 2014

Влияние химически производимого синглетного кислорода на воспламенение водородно-кислородных смесей

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

¹ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 117924, Москва, Ленинский пр-т, 53

² ГНЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований",142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушковых, владение 12

Аннотация

В работе исследовано влияние синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ получаемого в химическом генераторе, на длину воспламенения водородно-кислородных смесей. Получено удовлетворительное согласие между измеренными и расчетными длинами воспламенения при температуре газа (730-800) К и давлении ~10 Тор. При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных было оценено, что доля канала с образованием О и ОН в реакции $O_2(a^1\Delta_g)$ с атомарным водородом равна (10 – 20) %.

Effect of chemically produced singlet oxygen on the ignition of hydrogen-oxygen mixtures

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

¹ P.N. Lebedev Physical Institute, 53 Leninsky Prospect, 119991 Moscow ² State Research Center RF Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, 142190 Moscow, Troitsk, Pushkovikh str., property 12

Abstract

The influence of singlet oxygen $O_2(a^1\Delta_g)$ produced in the chemical generator on the length of the ignition of hydrogen-oxygen mixtures was studied. A satisfactory agreement between the measured and calculated lengths of ignition at gas temperatures within (730-800) K range at pressure of about 10 Torr was found. Comparing experimental and calculated data, the probability of formation of O atoms and OH radicals in the reaction of $O_2(a^1\Delta_g)$ with atomic hydrogen was estimated to be (10 - 20)%.

2

1. Введение

Влияние синглетного кислорода (СК), электронно-возбужденных молекул кислорода в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$, на скорость воспламенения водородновоздушной смеси изучалось теоретически в работах [1-2]. Воздействие СК в смеси H_2 - O_2 на скорость распространения пламени экспериментально исследовалось в работах [3-4]. В работах [5, 6] сообщается о результатах эксперимента по инициированию горения смеси H_2 - O_2 за счёт генерации СК в разряде. Концентрация СК варьировалась в диапазоне (0 – 6) %. Для получения СК в разряде требуются весьма большие энерговклады, что неизбежно приводит к диссоциации молекулярного кислорода и образованию озона. Для устранения атомарного кислорода авторы работ [5, 6] используют покрытие стенок разрядной и дрейфовой трубок HgO, но, на наш взгляд, вопрос о влиянии атомов кислорода на воспламенение остаётся открытым.

В работе [7] проведены детальные двумерные расчёты процесса воспламенения для условий работ [5, 6]. Рассчитывались характеристики тлеющего разряда в рамках двумерной модели (по радиусу и вдоль потока), в результате чего на выходе были найдены концентрации основных активных компонент, включая атомы кислорода, СК и озона. Далее, в дрейфовой трубке и реакторе, стенки которого нагреты до температуры 780 К, рассчитывалось воспламенение смеси. Численно решались нестационарные уравнения Навье-Стокса, включающие в себя эффекты сжимаемости, конвекции, диффузии, теплопроводности, вязкости, вместе с уравнениями химической кинетики. Кроме того, было исследовано влияние озона и атомарного кислорода по отдельности на время воспламенения водородно-кислородной смеси.

Отметим также, что в работах [8-9] была предложена модель горения, описывающая влияния СК на воспламенение метан – воздушной смеси. В этих работах рассчитывались скорость распространения пламени и время индукции в зависимости от концентрации СК. В кинетической модели использовались отобранные авторами значения констант скоростей для химических реакций с участием $O_2(a^1\Delta_g)$, и $O_2(b^1\Delta_g^+)$ с CH₄, CH₃, CH₂, CH, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₄. Модель была адаптирована к условиям сравнительно высоких температур (T>1600 K).

В недавно опубликованной работе [10] выполнен детальный квантовомеханический расчет констант скоростей химических реакций метана и его производных 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 C₂H₄ с воздухом описано в работах [11-12]. В эксперименте использовалось возбуждение потока газа 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 [13]. 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.

2. 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 с внутренним диаметром 2 см, выполненным 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. Расположение термопары показано на рис. 1. Для регулирования температуры стенок реактора нагреватель подключался к электрической сети через ЛАТР. В эксперименте входное давление газа менялось в диапазоне (6 – 13) Тор, а температура газа в диапазоне (730 – 800) К. Расход Н₂ менялся в пределах (8 – 20) Тор•литр/с, О₂ – (10 – 17) Тор•литр/с и Cl₂ – (6 – 17) Тор•литр/с.



Рис. 1. Воспламенение водородно-кислородной смеси: a) – без СК; б) – с СК.

При зажигании смеси в области горения наблюдалось желтое свечение, обусловленное, как показали спектральные измерения, излучением натрия, осаждённого 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 [13]. Газо-жидкостную брутто реакцию, происходящую в химическом генераторе синглетного кислорода, можно записать в виде:

$$Cl_2 + 2KOH + H_2O_2 \rightarrow O_2(a^{l}\Delta_g) + 2KCl + 2H_2O.$$
(1)

5

Согласно этой реакции, количество получаемого синглетного кислорода пропорционально расходу молекулярного хлора с учётом тушения СК внутри реактора.

Концентрация СК в проточном реакторе определялась на выходе из генератора СК по сигналу детектора люминесценции СК на длине волны 1.27 мкм, откалиброванного в режиме с известным выходом СК [13]. 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 Тор. 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 потоком сухого газа.

В стандартных режимах работы химического генератора синглетного кислорода наблюдалась практически полная переработка молекулярного хлора в молекулярный кислород. Для исследования возможного влияния непрореагировавшего молекулярного хлора на длину воспламенения были выполнены эксперименты с принудительным добавлением в поток малых количеств молекулярного хлора, не более 0.1% от общего расхода. Было экспериментально доказано, что его наличие не влияет на время воспламенения.

3. Теоретическая модель

Оценка числа Рейнольдса для условий эксперимента дает величину порядка нескольких десятков. 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 экспериментах скорость газа составляла (20 – 40) м/с. Оценка времени установления радиального профиля температуры дает величину ~ 1 мс, что соответствует длине (2 – 4) см. 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, <u>www.kintech.ru</u>) [14]. Механизм воспламенения водороднокислородных смесей взят из работы [7]. Расчеты проводились в предположении P = const, время воспламенения смеси определялось по достижению максимума концентрации атомов H, что совпадает с временем максимума производной в скорости роста поступательной температуры газа.

Для верификации, используемой нами модели, были проведены расчёты для условий работ [5, 6] в отсутствие СК. Одномерное моделирование воспламенения в проточном реакторе, как и в работе [15], осуществлялось в приближении движения "газовой пробки" без учета теплопроводности газа. Согласно измерениям температуры газа вдоль по потоку азота [5, 6] увеличение его температуры от комнатной до температуры, близкой к температуре стенок реактора, происходит на расстоянии около 20 см. Согласно расчетам [7] для смеси H₂:O₂, для которой коэффициент теплопроводности выше, это расстояние примерно равно 15 см. В работе [15] при расчете длины воспламенения начальная температура газовой смеси задавалась равной экспериментально измеренной температуре чистого азота на оси трубки на расстоянии, соответствующем длине воспламенения. Поэтому, следуя [15], в наших расчетах начальная температура газа задавалась равной 775 К. Давление было взято равным 10 Тор при составе смеси - H₂:O₂=2.5:1. Длина воспламенения в наших расчётах (50 см) хорошо согласуется с экспериментальным значением [5, 6]. В работе [7] выполнены расчеты длины воспламенения для условий работ [5, 6] с использованием 6 различных кинетических моделей горения, одна из которых сформулирована в [7], а пять других описаны в работах [16-20]. Наиболее близко экспериментальную длину воспламенения в отсутствие СК дает модель горения, предложенная в [7]. Немного завышают длину воспламенения модели, предложенные в [16-18]. Модели, предложенные в [19-20], согласно [7] примерно вдвое завышают длину воспламенения в отсутствие СК.

При использовании механизма горения из [20] с предложенными там константами химических реакций мы также получили в расчете длину воспламенения в смеси H₂:O₂ для условий работ [5, 6] примерно в два раза большую, чем в эксперименте.

Отметим, что в моделях [19-20] реакция:

$$H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH, \tag{2}$$

отсутствует. В моделях [7, 16], дающих длину воспламенения, близкую к измеренной в [5, 6], реакция (2) учитывается.

4. Экспериментальные результаты и сопоставление с результатами моделирования

На рис. 1 показано свечение воспламенившейся смеси O₂-H₂ в случае отсутствия СК (рис. 1а) и при его наличии (рис. 1б). Поток газа на рисунках направлен слева направо. Наличие СК приводит к заметному уменьшению длины воспламенения.



Рис. 2. Зависимость длины воспламенения от давления газовой смеси. Треугольники, соединенные тонкими линиями результат измерения. Сплошная линия соответствует начальной температуре, взятой равной измеренной термо-

парой, пунктирная - увеличенной на 50 К, штрихпунктирная на - 100 К.

На рис. 2 приведено сопоставление измеренных (треугольники, соединенные тонкими линиями) и расчетных длин воспламенения для смеси $H_2:O_2=16:17$ в зависимости от давления газа. Расход молекулярного водорода составлял 16 Тор·литр/с, молекулярного кислорода - 17 Тор·литр/с. Под экспериментальными точками цифрами указана температура, измеряемая термопарой, расположенной на входе в реактор между нагревающей обмоткой и стенкой, на расстоянии 5 см 8 вниз по потоку от входа в зону нагрева. Так как температура газа для исследуемой смеси устанавливается на длине порядка 15 см от входа в нагреваемую зону, были проведены расчёты, как для температуры, равной измеренной термопарой, так и увеличенной на 50 и 100 К. Сплошная линия соответствует расчету с температурой газа на входе в реактор, равной измеренной термопарой. Пунктирная линия – температура газа на входе в реактор увеличена на 50 К, штрихпунктирная линия – она увеличена на 100 К.

Сопоставление на рис. 2 расчетных и измеренных длин воспламенения показывает, что, если в расчетах температуру газа на входе в реактор взять на 100 К больше, чем значение, измеренное термопарой, то наблюдается удовлетворительное согласие измеренных и расчетных величин длин воспламенения.

Ключевой реакцией с участием СК является его реакция с атомарным водородом [2, 7, 21]. Она может проходить по так называемому реакционному каналу с образованием атомов О и радикала ОН и по каналу, где происходит тушение СК:

$$O_2(a^1 \Delta_g) + H \rightarrow O + OH, \tag{3}$$

$$O_2(a^1 \Delta_g) + H \rightarrow O_2 + H.$$
(4)

Суммарная скорость реакций (3) и (4) известна достаточно хорошо (см., например, работы [2, 7, 21] и цитируемую в них литературу). Однако единого мнения по соотношению скоростей этих двух каналов в литературе нет. Согласно [7] доля реакционного канала $\alpha = K_3/(K_3+K_4)$ составляет (10-20)%, где K_3 и K_4 константы скорости реакций (3) и (4), соответственно. В работе [21] утверждается, что доля реакционного канала α составляет (82-90)%.

Расчётная зависимость длины воспламенения от концентрации СК приведена на рис. 3 для трех различных начальных температур газа. В расчетах полагалось, что скорость реакционного канала составляет 10% от суммарной скорости реакций (3) и (4). Треугольники, соединенные тонкими линиями, - результаты измерений. Сплошная, пунктирная и штрихпунктирная линии – результаты расчетов для различных начальных температур. Рядом с каждой экспериментальной точкой в столбике чисел указаны условия эксперимента. Верхнее число – температура газа, ниже – давление. Нижние числа, разделенные двоеточием, показывают расход молекулярных компонент в единицах Тор литр/с. Первое число –расход молекулярного водорода, второе - суммарный расход молекулярного кислорода в основном и возбуждённом состояниях.



Рис. 3. Зависимость длины воспламенения от доли СК. Треугольники, соединенные тонкими линиями - экспериментальные данные. Сплошная линия расчет при температуре на входе, равной измеренной термопарой, пунктирная при её увеличении на 50 К, штрихпунктирная - на 100 К.

Видно, что при увеличении начальной температуры на 100 К экспериментальные данные при концентрации СК выше 7.5% удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Нами были выполнены расчеты зависимости длины воспламенения от концентрации СК для разных значений α . Экспериментальные данные сопоставляются на рис. 4 с результатами расчетов при $\alpha = 0$, 10 и 100% и увеличенной на 100 К начальной температуре.



Рис. 4. Зависимость длины воспламенения от доли СК. Треугольники, соединенные тонкими линиями, - результат измерения. Начальная температура в расчетах увеличена на 100 К по сравнению с измеренной термопарой. Сплошная линия - в реакционный канал идет 0%, штрихпунктирная – 10%, пунктирная -100%. Остальные условия - такие же, как и на рис. 3.

Расчеты для $\alpha = 100\%$ дают заметно более сильное уменьшение длины воспламенения с ростом концентрации СК, чем наблюдается в эксперименте. Расчеты для α в диапазоне (10 – 20)% дают зависимость, близкую к экспериментальной. К сожалению, точность измерений недостаточно высока, чтобы более точно определить величину α .

5. Заключение

Выполнены измерения длины воспламенения смеси H_2 -O₂ O₂($a^1\Delta_g$) в проточном реакторе с варьируемым содержанием СК при температуре смеси (700 – 800) К и давлении (6 – 13) Тор. Исследовано влияние концентрации СК, получаемого в химическом генераторе, на длину воспламенения, что исключает появление атомарного кислорода и озона на входе в реактор. Показано, что наличие СК заметно сокращает длину воспламенения. Проведено сопоставление измеренных и расчетных длин воспламенения, которое показывает, что в реакции СК с атомарным водородом доля реакционного канала составляет (10-20) %. Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ №13-02-00303).

Литература

1. Starik A.M., Titova N.S., Bezgin L.V., Kopchenov V.I. Initiation of diffusion combustion in a supersonic flow of H_2 -air mixture by electrical-discharge-excited oxygen molecules. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P.125210.

2. Popov N.A. Effect of singlet oxygen $O_2(a^1\Delta_g)$ molecules produced in a gas discharge plasma on the ignition of hydrogen–oxygen mixtures. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 045002.

3. Басевич В.Я., Когарко С.М. О механизме влияния продуктов тлеющего разряда на скорость водородно-кислородных пламен в условиях полуострова воспламенения. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 393.

4. Basevich V.Ya., Belyaev A.A. Evaluation of hydrogen oxygen flame velocity increase at singlet oxygen addition. // Chem. Phys. Rep. 1989. V. 8. P. 1124.

5. Smirnov V.V., Stelmakh O.M., Fabelinsky V.I., Kozlov D.N., Starik A.M., Titova N.S. On the influence of electronically excited oxygen molecules on combustion of hydrogen–oxygen mixture. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 192001.

6. Смирнов В.В. Старик А. М., Стельмах О. М., Титова Н. С., Козлов Д. Н., Фабелинский В. И. Интенсификация горения водородно-кислородных смесей в дозвуковом потоке при возбуждении молекул O_2 в состояние a^1_g электрическим разрядом. //. ДАН 2009. Т. 424. С. 760.

7. Chukalovsky A.A., Klopovsky K.S., Liberman M.A., Mankelevich Yu.A., Popov N.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V. Study of Singlet Delta Oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ Impact on H₂–O₂ Mixture Ignition in Flow Reactor: 2D Modeling. // Combust. Sci. Technol. 2012. V. 184. P. 1768.

8. Старик А.М., Титова Н.С. Инициирование горения метано-воздушной смеси в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекул О₂ лазерным излучением. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 15.

9. Starik A.M., Kozlov V.E., Titova N.S. On the influence of singlet oxygen molecules on the speed of flame propagation in methane–air mixture. // Combustion and Flame. 2010. V. 157. P. 313.

10. Lebedev A.V., Deminsky M.A., Zaitzevsky A.V., Potapkin B.V. Effect of $O_2(a^1\Delta_g)$ on the low-temperature mechanism of CH₄ oxidation. // Combustion and Flame. 2013. V. 160. P. 530.

11. Ombrello T., Won S.H., Ju Y., Williams S. Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part I: Effects of O₃. // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 1906–1915.

12. Ombrello T., Won S.H, Ju Y., Williams S. Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part II: Effects of $O_2(a^1\Delta_g)$. // Combustion and Flame. 2010. V. 157. P. 1916.

13. Вагин Н.П., Карапетян Д.Г., Коношенко А.Ф., Крюков П.Г., Пазюк В.С., Томашов В.Н., Юрышев Н.Н. Экспериментальное исследование химического кислородно-йодного лазера. // Труды ФИАН. 1989. Т. 194. С. 114.

14. 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. Chemical Workbench - Integrated Environment for Materials Science. // Comput. Mater. Sci. 2003. V. 28. P. 169.

15. Starik A.M., Titova N.S., Sharipov A.S. Kinetic mechanism of H₂-O₂ ignition promoted by singlet oxygen O₂($a^1\Delta_g$). // Deflagrative and Detonative Combustion ed G. D. Roy and S. M. Frolov. 2010. (Moscow: Torus Press) P. 19.

16. Shatalov, O.P., Ibraguimova, L.B., Pavlov, V.A., Smekhov, G.D., Tunik Y.V. //. Analysis of the kinetic data described oxygen-hydrogen mixtures combustion. /In Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM 2009), 2009, April 14–17, Vienna, Austria; TU Wien, Vienna, Austria, PP. 1–6.

17. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетике инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси H₂+O₂ (воздух) при возбуждении молекул O₂ резонансным лазерным излучением. Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 35.

18. Konnov A.A. // Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion. Combustion and Flame. 2008. V. 152. P. 507.

19. Hong Z., Davidson D.F., Hanson R.K. // An improved H_2/O_2 mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements. Combustion and Flame. 2011. V. 158. P. 633.

20. Starik A.M., Loukhovitski B.I., Sharipov A.S., Titova N.S. // Intensification of shock-induced combustion by electric-discharge-excited oxygen molecules: Numerical study. Combustion Theory and Modelling. 2010. V. 14. P. 653.

21. Sharipov A.S., Starik A.M. Analysis of the reaction and quenching channels in a H+O₂($a^1\Delta_g$) system. // Phys. Scr. 2013. V. 88. 058305 (9pp).

Подписано в печать 25.11.2014 г. <u>Формат 60х84/16. Заказ № 58. Тираж 150 экз. П.л 1.</u> Отпечатано в РИИС ФИАН с оригинал-макета заказчика 119991 Москва, Ленинский проспект, 53. Тел. 499 783 3640