

УДК 541.126.2+539.196

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ЗА ФРОНТОМ ПАДАЮЩИХ УДАРНЫХ ВОЛН: ЭКСПЕРИМЕНТ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Смехов Г.Д., Павлов В.А., Шаталов О.П.

Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,

г. Москва

smekhov@imec.msu.ru

Аннотация

Приведены результаты экспериментального исследования и численного моделирования кинетики воспламенения водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, за фронтом падающих ударных волн. В работе была использована созданная ранее база данных по константам скоростей химических реакций, включающая процессы с участием электронно-возбуждённых компонентов $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$, $\text{O}^*(^1\text{D})$, $\text{O}_2^*(^1\Delta)$, и модель излучения, учитывающая возможность его самопоглощения в воспламеняющемся газе. Рассчитаны временная эволюция и времена достижения максимума интенсивности излучения возбуждённого радикала OH^* на длине волны $\lambda=306.4$ нм, отсчитываемые от фронта волны. В проведенных экспериментах регистрировались развёртки интенсивности излучения во времени. Рассчитанные развёртки согласуются с полученными в опытах, а вычисленные положения максимумов интенсивности излучения с точностью до множителя 1.5 совпадают с измеренными. Уточнены параметры оптической и химической моделей реагирующей смеси.

INVESTIGATION OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURE IGNITION BEHIND THE SHOCK WAVE FRONT: EXPERIMENT AND NUMERICAL SIMULATION

The results of experimental study and numerical simulation of kinetics of hydrogen-oxygen mixtures ignition behind the shock wave front are presented. The simulation involves the use of a data base for rate constants of chemical reactions, which includes processes in view of electronically excited components $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$, $\text{O}^*(^1\text{D})$, and $\text{O}_2^*(^1\Delta)$, and the emission model taking into account the possibility of self-absorption. The calculated time required to reach the maximum of intensity of radiation of excited OH^* radical at wavelength $\lambda=306.4$ nm, as well the picture of emission after ignition are in adequate agreement with experimentally measured values. The reasonable accordance (by factor 1.5) between the measured time of OH^* emission maximum meeting and the calculated one was obtained. Comparison of modeling results with experimental data make it possible to define more exactly the optical and chemical models.

Введение

Регистрация излучения радикала OH^* на длине волны $\lambda=306.4$ нм часто используется в экспериментальных исследованиях для определения времени задержки воспламенения (времени индукции) горючих смесей. Однако механизм образования и высвечивания электронно-возбуждённого радикала OH^* в воспламеняющейся смеси по существу неизвестен. В работах [1, 2] представлены результаты экспериментального и теоретического исследования, направленно-

го на выяснение вопроса о возможных химических реакциях, приводящих к возникновению излучающего компонента. В число рассматриваемых включался ряд реакций с участием электронно-возбуждённых частиц $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$, $\text{O}^*(^1\text{D})$ и $\text{O}_2^*(^1\Delta)$.

В работе [3] приведены результаты численного моделирования кинетики физико-химических процессов в водородо-кислородных смесях за фронтом падающих ударных волн с использованием экспериментальных данных работ [1, 2]. Вычисленные времена индукции удовлетворительно совпадали с измеренными, однако имевшиеся экспериментальные данные были недостаточными для того, чтобы сравнивать рассчитанные и полученные в эксперименте развёртки интенсивности излучения. В связи с этим в настоящей работе, являющейся непосредственным продолжением работы [3], на ударной трубе Института механики МГУ была выполнена серия экспериментов по изучению воспламенения водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, за фронтом падающих ударных волн, в которых регистрации развёрток интенсивности излучения уделялось особое внимание. Результаты численного моделирования кинетики воспламенения указанных смесей сравниваются с экспериментальными данными. При этом была увеличена точность расчётов и уточнены параметры оптической и химической моделей реагирующей смеси.

1 Методика расчёта распределения во времени концентраций компонентов и интенсивности излучения электронно-возбуждённых радикалов OH^*

В работе использована система кинетических уравнений для многокомпонентного реагирующего газа, предложенная и применявшаяся ранее в [4, 5]. В качестве интегрируемых функций в уравнениях используются глубины (степени) развития химических реакций z_{ul} , скорость изменения которых равна скоростям реакций w_{ul} , а концентрации компонентов газа γ_i определяются линейными алгебраическими зависимостями от этих величин:

$$dz_{ul}/dt = w_{ul} \text{ при } t = t_0, \quad z_{ul0} = 0, \quad l = 1, 2, \dots, n; \quad (1)$$

$$\gamma_i = \gamma_{i0} + \sum_l (a'_{li} - a_{li}) z_{ul}, \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Здесь величины с индексом ноль относятся к значениям в начальный момент времени, индекс l – номер химической реакции, полное число которых n , индекс i перечисляет компоненты, полное число которых m ; a_{li} и a'_{li} – значения стехиометрических коэффициентов компонента i в прямом и обратном направлениях реакции l соответственно. Для приведения различных ве-

личин к безразмерному виду использовались параметры нормальной атмосферы.

В системе уравнений (1) применены относительные мольно-массовые концентрации $\gamma_i = N_i/N_q$, где $N_q = N_{at} \cdot \rho / \rho_{at}$, N_i – абсолютные концентрации i -х компонентов (число частиц в единице объёма); ρ – плотность газа; N_{at} , ρ_{at} – абсолютная концентрация и плотность нормальной атмосферы. Для демонстрации компонентного состава более удобными являются относительные мольные концентрации x_i , $x_i/\mu = \gamma_i/\mu_{at}$, где μ , μ_{at} – молекулярные веса реагирующего газа и нормальной атмосферы.

В (1) величина $z_{ul} = Z_l/N_q$ – глубина развития l -ой химической реакции Z_l , обезразмеренная по концентрации. Значение Z_l в текущий момент времени равно разности чисел элементарных актов реакции в единице объёма, произошедших в прямом и обратном её направлениях, начиная с начального момента.

Полное описание методики расчёта распределения во времени концентраций компонентов и интенсивности излучения электронно-возбуждённых радикалов OH^* приведено в [3]. Ниже отмечается только основная информация, используемая при изложении настоящей работы.

Система кинетических уравнений (1) относится к классу жёстких систем, интегрирование производилось по неявной разностной схеме. В настоящей работе была увеличена точность расчётов, относительная точность на итерациях глубин развития реакций z_{ul} определялась величиной 10^{-4} , что на порядок меньше величины, использовавшейся в [3].

Течение газа за фронтом ударной волны считалось стационарным и одномерным, при этом вязкость, теплопроводность и диффузия компонентов не учитывались.

В различных работах время индукции водородо-кислородных смесей измерялось как с помощью эмиссионной, так и абсорбционной методики [6]. В последнем случае регистрировалось изменение поглощательной способности радикала OH во времени на рассматриваемом электронном переходе $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$. Так в [7] наблюдалось поглощение в колебательной полосе (0,0) на длине волны $\lambda=310.032$ нм в отдельной вращательной линии. Горючая смесь была сильно разбавлена аргоном, его содержание составляло (94-99)%. Поглощательная способность возникающих радикалов OH достигала значительной величины 0.1-0.5, измеренный коэффициент поглощения в области максимального поглощения линии составлял $6 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Большая величина наблюдаемого поглощения указывала на то, что при расчёте интенсивности излучения радикалов OH^* необходимо учитывать возможность его самопоглощения в газовой среде.

Спектр свечения электронно-возбуждённого радикала OH^* является полосатым и состоит из совокупности спектральных линий, образующихся при переходах между различными колебательно-вращательными уровнями верхнего возбуждённого – $A^2\Sigma^+$ и нижнего основного – $X^2\Pi$ состояний молекулы OH . В настоящей работе для приближённого вычисления интенсивности интегрального излучения в наблюдаемой области спектра шириной примерно 15 нм считалось, что все спектральные линии имеют одинаковую частоту ν , прямоугольную форму и их ширина $\Delta\nu$ определяется доплеровским и столкновительным уширениями. Введём величину N_f для обозначения числа квантов (фотонов) света в единице объёма газа, приходящегося на отдельную линию: $N_f = N_\nu \Delta\nu$, где N_ν – спектральная плотность излучения. Тогда число различных фотонов равно числу спектральных линий. Введение в рассмотрение фотонов связано с возможностью рассматривать их как компоненты химической модели газа и написать для них кинетические уравнения, подобные химическим [3].

Можно поставить задачу о моделировании реального спектра двухатомной электронно-возбуждённой молекулы такой совокупностью спектральных линий равной интенсивности, чтобы излучательная способность всего электронного перехода (мощность излучения единицы объёма среды) модельного и реального спектра были одинаковыми. Пусть число линий модельного спектра равно n_{sl} .

Для оценки эффективной излучательной способности газа j на отдельной линии (мощность излучения линии в единице объёма) можно ввести в рассмотрение эффективную величину r – произведение факторов Франка-Кондона и Хёнля – Лондона спектральной линии и рассматривать её как параметр. Тогда,

$$j = \frac{1}{6} h\nu A_{ik} r N_i, \quad (2)$$

где N_i – заселённость верхнего возбуждённого состояния, A_{ik} – коэффициент спонтанного высвечивания возбуждённой молекулы, h – постоянная Планка. Вследствие изотропного характера спонтанного излучения в одном направлении каждой оси прямоугольной системы координат из излучающего объёма вылетает примерно 1/6 часть всех квантов. Нетрудно видеть, что величина $r=1/n_{sl}$, так как произведение величины (2) на число линий и множитель 6 должно быть равно полной излучательной способности газа на рассматриваемом электронном переходе, $6jn_{sl} = h\nu A_{ik} N_i$.

Эффективный коэффициент поглощения в газе можно определить как величину

$$k = A_{ik} r \frac{c^2}{8\pi\nu^2 \Delta\nu} \left(\frac{g_i}{g_k} N_k - N_i \right), \quad (3)$$

характеризующую коэффициент поглощения спектральной линии модельного спектра и зависящую в основном от заселённости нижнего основного состояния N_k [3]. В (3) g_i, g_k – статистические веса возбуждённого и основного состояний, c – скорость света. Такая упрощённая модель излучения, конечно, не даёт возможности рассчитать спектральную интенсивность светящегося газа, но позволяет оценить интенсивность интегрального излучения и сделать некоторые заключения об изменении интенсивности во времени.

Значение величины фактора Франка-Кондона для электронного перехода в колебательной полосе (0,0) близко к 1 [8]. Учитывая это обстоятельство и результаты работы [7], можно предположить, что свечение электронно-возбуждённого радикала OH^* происходит в основном в этой полосе. Будем считать также, что интенсивность отдельной линии модельного спектра определяется переходом из максимально заселённого вращательного уровня энергии в возбуждённом электронно-колебательном состоянии. Тогда оказывается, что число таких линий в модельном спектре должно быть около десяти и, таким образом, эффективное число $r \approx 0.1$. Эта величина была использована в предыдущем исследовании [3]. Если же учесть, что в рассматриваемом электронном переходе образуются три ветви колебательной полосы, следует увеличить полное число линий в три раза и считать более точным значением величину $r \approx 0.03$. Описанный модельный спектр позволяет дать оценку максимально возможного коэффициента поглощения и величины самопоглощения излучения в газе.

Интенсивность излучения отдельной спектральной линии и интенсивность интегрального излучения всего модельного спектра однородного слоя нагретого газа толщиной d , равной в опытах диаметру ударной трубы, рассчитываются по формулам:

$$I = \frac{j}{k} [1 - \exp(-kd)], \quad I_s = I n_{sl}. \quad (4)$$

Если для линий, коэффициент поглощения которых определяется по (3), оптический слой излучающего газа является тонким, т.е. $kd \ll 1$, то $I_s = j n_{sl} d$ и интенсивности их свечения, согласно (2), пропорциональны населённости возбуждённого состояния. Поэтому время достижения максимального значения интенсивности наблюдаемого свечения должно совпадать с временем достижения максимума концентрации частиц в возбуждённом состоянии. Если же для ли-

ний оптический слой газа таков, что $kd > 1$ (слой плотный), максимум интенсивности излучения определяется максимумом величины $I_s = jn_{sl}/k$ и может не совпадать во времени с максимумом концентрации излучающих частиц.

2 Химическая модель воспламеняющейся горючей смеси

В исследуемой реагирующей смеси рассматривалось 14 видов частиц: H, O, Ag, H₂, O₂, O₃, OH, NO₂, H₂O₂, H₂O, OH*, O₂*, O* и фотон F излучения на длине волны $\lambda=306.4$ нм, соответствующий электронному переходу $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$. Модель химически реагирующего газа, включающая список реакций и константы их скоростей, представлена в таблицах работы [3]. Подробное описание базы этих констант, включающее также ссылки на использованные источники и комментарии, приведено в [9]. Химическая модель включает 62 реакции с участием рассматриваемых частиц, каждая из которых может протекать в прямом или в обратном направлениях. В таблицах представлены как реакции с участием частиц в основном электронном состоянии, так и с участием электронно-возбуждённых частиц.

Для реакций диссоциации, рекомбинации и тушения электронно-возбуждённых состояний частиц значения констант скоростей указаны для различных партнёров M по столкновению. Значения констант скоростей в этих случаях имеются, как правило, лишь для ограниченного числа частиц, присутствующих в реагирующем газе. При отсутствии соответствующих данных считались одинаковыми эффективности частиц в каждой из трёх групп: H₂ и O₂, H₂ и Ag, H₂O и O₃. В первые две входят исходные компоненты горючей смеси, при любой одной известной константе скорости реакции будут учитываться и две другие. Это важно ввиду того, что в области воспламенения концентрации исходных компонентов значительно превышают концентрации компонентов, появляющихся в реакциях. В третью группу входит основной компонент продуктов сгорания горючей смеси – молекула H₂O, влияние которой важно и на последующих стадиях окислительного процесса. Знание константы скорости реакций с участием молекул O₃ позволяет учесть и реакции с молекулой H₂O. Эффективности частиц, данные о которых в таблицах отсутствуют, полагаются равными эффективности молекул H₂.

3 Экспериментальная установка и методика измерений

Подробности методики проведения экспериментов описаны в [10]. Здесь дадим лишь ее краткую характеристику. Эксперименты проводились в цилиндрической ударной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 57 мм. Труба состоит из камеры высокого давления

длиной 1 м и камеры низкого давления длиной 3.5 м, разделённых металлической диафрагмой. Давление предварительной откачки системы составляло 2×10^{-2} Тор, натекание в вакуумную систему вследствие негерметичности не превышало 10^{-4} Тор/мин.

Для определения скорости падающей ударной волны использовались пьезокерамические датчики с резонансной частотой 300 кгц, установленные в стенке ударной трубы на расстояниях 2.95 и 3.05 метра от диафрагмы по обе стороны сечения наблюдения. Сигналы с пьезодатчиков регистрировались на двухлучевых цифровых запоминающих осциллографах ТЕКТРОНИКС TDS 224 и TDS 3012 с полосой пропускания 100 Мгц, имеющих связь с персональным компьютером. Погрешность измерения скорости фронта ударной волны не превышала 1%.

Излучение газа за фронтом ударной волны регистрировалось в сечении наблюдения с разрешением около 1 мкс на длине волны 306.4 нм в спектральном интервале 15 нм, который охватывает основную часть полосы излучения электронно-возбуждённого радикала OH^* . Луч фокусировался на входную щель дифракционного спектрографа МС-300 с фокусным расстоянием 300 мм и улавливался фотоумножителем ФЭУ-100, установленным в фокальной плоскости спектрографа. Образцы полученных разверток излучения приводятся ниже.

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

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

где выражение в больших скобках определяет мольный состав горючей смеси, состоящей из горючего - H_2 и окислителя O_2 ; из него следует отношение количеств горючего и окислителя в смеси - $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2f : 1$. Для стехиометрической смеси значение $f = 1$.

В опытах использовались смеси со значениями параметров: $s = 0.03\text{-}0.21$, $f = 0.1\text{-}10$. Ударные волны генерировались в диапазоне скоростей $V_0 = (950\text{-}1600)$ м/с, начальное давление газа в камере низкого давления ударной трубы изменялось в пределах $P_0 = (10\text{-}150)$ Тор. Соответствующий этим параметрам ударных волн диапазон изученных температур составлял $T = (900\text{-}2400)$ К и давлений $P = (0.5\text{-}2.5)$ атм.

4 Результаты численного моделирования и сравнение с экспериментальными данными

В проведенных экспериментах воспламенение водородо-кислородных смесей, разбавленных аргоном, осуществлялось при нагреве газа в падающих ударных волнах. В сильно раз-

бавленных смесях температура газа за фронтом ударной волны изменяется незначительно не только в области воспламенения, но и во всей области горения. Это даёт возможность отнести измеренные и вычисленные времена индукции к определённым значениям температуры T и давления P , которыми можно считать значения этих параметров во фронте ударной волны, и рассматривать происходящие процессы химических превращений в изотермических условиях [3].

Однозначного определения времени индукции, или времени задержки воспламенения горючей смеси в настоящее время не существует. Как правило, его определяют по тому или иному признаку воспламеняющейся смеси, удобному для фиксирования в опытах или в расчётах. При измерениях в настоящей работе, как и в работах [1, 2], временем индукции считалось время достижения максимальной интенсивности интегрального излучения возбуждённого радикала OH^* на длине волны $\lambda=306.4$ нм, отсчитываемое от фронта ударной волны.

При численном моделировании воспламенения водородо-кислородных смесей рассчитывались временные развёртки концентраций различных компонентов и развёртки интенсивности излучения при заданных величинах скорости ударной волны и начального давления, т.е. производилось моделирование непосредственно проводимого эксперимента.

Как было отмечено в [3], характерной особенностью в рассчитанных распределениях концентрации возбуждённых радикалов OH^* является образование двух максимумов: основного и, предшествующего ему по времени, локального.

На рис.1 в качестве примера показаны рассчитанные распределения концентраций основных компонентов: H_2 , O_2 , H_2O , OH и электронно-возбуждённых радикалов OH^* за фронтом ударной волны для смеси состава: $0.04 \text{ H}_2 + 0.01 \text{ O}_2 + 0.95 \text{ Ar}$ (мольные доли) при температуре $T = 1015 \text{ K}$. По оси абсцисс отложено время пребывания частиц за фронтом ударной волны (собственное время), а по оси ординат - концентрации компонентов, выраженные в относительных мольных долях. В подписи к рисунку указаны параметры ударной волны и начальный состав газа, а также температура и давление во фронте ударной волны. На оси абсцисс вертикальными отрезками отмечены положения 1-го локального t_p и 2-го основного t_g максимумов концентрации возбуждённых радикалов OH^* .

Из рис.1 видно, что отношение концентраций радикалов OH^* в 1-м и 2-м максимумах $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$. Интенсивности излучения, соответствующие максимумам концентрации, определяются по формуле (4) с использованием вычисленных по формуле (3) значений коэффициентов поглощения $k_1 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $k_2 = 8.9 \times 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ в моменты времени t_p и t_g . Коэффициенты погло-

щения определяются концентрациями радикалов OH в основном состоянии.

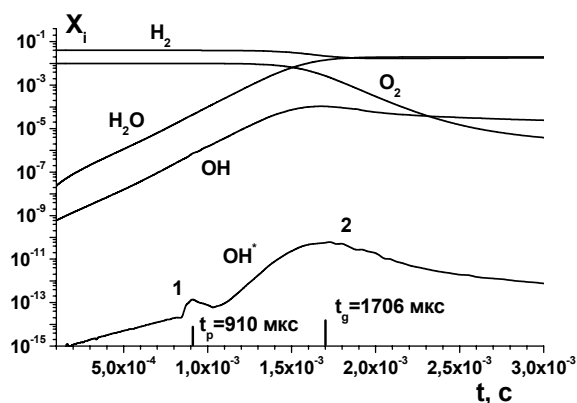


Рис. 1. Распределение концентраций основных компонентов и возбуждённых радикалов OH^* за фронтом ударной волны,
 $V_0 = 0.947$ км/с, $P_0 = 0.09$ атм
 $T = 1015$ К, $P = 0.938$ атм, $s = 0.05$, $f = 2$

В области 1-го максимума концентрации радикалов OH^* оптический слой газа является тонким, в области 2-го приближается к тонкому. Из сказанного в 1-м разделе следует, что в таких условиях времена достижения максимумов интенсивностей излучения и концентраций возбуждённых радикалов, а также отношения максимальных значений интенсивностей и концентраций в 1-м и 2-м максимумах совпадают. В данном примере отношение интенсивностей излучения в 1-м и 2-м максимумах $\sim 3 \times 10^{-3}$ несколько больше отношения концентраций радикалов OH^* . При таком соотношении интенсивностей, в случае регистрации в эксперименте излучения основного максимума, обнаружить предыдущий слабый максимум излучения невозможно.

Проведенные расчёты показали, что положения максимумов излучения обычно совпадают с положением максимумов концентрации возбуждённых радикалов OH^* не только в оптически тонком слое газа, но и в плотных слоях.

При повышении температуры отношения концентраций N_1^*/N_2^* увеличиваются. Оптический слой в области 1-го максимума остаётся тонким или приближается к нему, в области 2-го оптический слой, как правило, становится плотным; интенсивность локального максимума приближается к интенсивности основного и может даже превысить его, хотя отношения концентраций остаются малыми величинами, при этом $I_{S1}/I_{S2} \approx k_2 d N_1^*/N_2^*$.

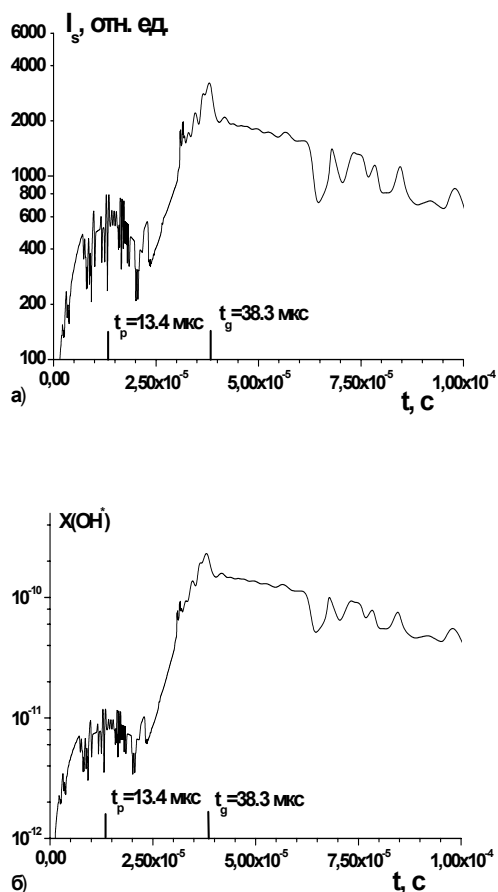


Рис. 2. Рассчитанные развёртки интенсивности излучения - а) и концентрации электронно-возбуждённых радикалов OH^* - б),
 $V_0 = 1.34$ км/с, $P_0 = 0.09$ атм
 $T = 1777$ К, $P = 1.90$ атм, $s = 0.05, f = 2$

Возрастание отношения I_{s1}/I_{s2} связано с тем, что источник излучения из первой области является объёмным, во второй области кванты света запираются в объёме и излучает только узкий поверхностный слой. Таким образом, развёртки интенсивности излучения и концентрации возбуждённых радикалов OH^* в этом случае не являются подобными.

На рис. 2 в качестве примера показаны распределения интенсивности излучения в относительных единицах и концентрации радикалов OH^* при температуре 1777 К. В этом примере отношение концентрации возбуждённых радикалов в первом максимуму к концентрации во втором составляет $N_1/N_2 = 0.025$, а отношение интенсивностей - $I_1/I_2 = 0.25$.

На рис.3-8 в линейном масштабе приведены (а) - измеренные и (б) - рассчитанные развёртки интенсивностей излучения возбуждённых радикалов OH^* при различных температурах и

других параметрах, значения которых указаны в подписях к рисункам, в зависимости от лабораторного времени наблюдения. На рисунках показаны измеренные t_{el} и рассчитанные в тех же условиях t_{pl} и t_{gl} времена достижения максимумов интенсивностей излучения. В подписях к рисункам указаны и положения максимумов в единицах собственного времени частиц t_e , t_p , t_g .

Из рис. 3-8 следует, что рассчитанные положения основных максимумов интенсивностей излучения удовлетворительно совпадают с положениями наблюдаемых максимумов (времена t_{gl} и t_{el} на рис. 5 и 8 отличаются в 1.5-2.5 раза, на других не более чем в 1.5 раза).

В силу малой величины регистрируемых сигналов некоторые измеренные развёртки интенсивности излучения имеют значительный шумовой фон и хаотические всплески сигналов, образующихся как результат дробового эффекта фотоумножителя (например, рис. 3а, 4а). В некоторых случаях на развёртках проявляются только отдельные импульсы интенсивности излучения (например, рис. 5а, 8а). На рис. 3а видна только область регистрируемого сигнала, на других рисунках изменение сигнала проявляется отчётливо, несмотря на наличие участков колебательного нерегулярного изменения интенсивности излучения, отражающих аналогичное изменение концентрации высвечивающихся возбуждённых радикалов OH^* . Похожее изменение интенсивности излучения наблюдается и на рассчитываемых развёртках (рис. 4б, 5б, 7б, 8б).

Подробного исследования причин возникновения в рассчитываемых развёртках колебательного нерегулярного изменения концентрации радикалов OH^* не проводилось. Но можно отметить, что в рассматриваемых условиях величина концентрации радикалов OH^* на более чем шесть порядков меньше концентраций невозбуждённых компонентов. При решении разностных уравнений, аппроксимирующих дифференциальные уравнения (1), неизбежно возникают нерегулярные изменения концентраций различных компонентов. В использованной численной схеме сглаживания рассчитываемых концентраций не производилось и это, по-видимому, может приводить к колебаниям концентрации радикалов OH^* , обусловленных колебаниями концентраций невозбуждённых компонентов.

Для выявления в расчётах описанной структуры развёрток производилось фиксирование величин интенсивности излучения и концентраций компонентов в 120 точках на каждом десятичном интервале времени, например, (1-10) мкс, (10-100) мкс и т.д. Поиск максимумов интенсивностей излучения и концентраций OH^* проводился с помощью специальной программы, находящей все максимумы и минимумы этих величин в заданном временном интервале (обычно

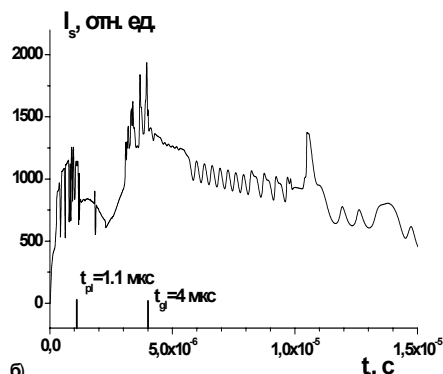
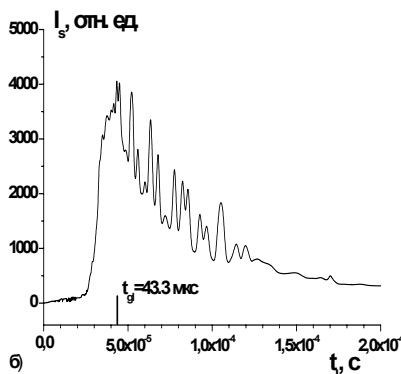
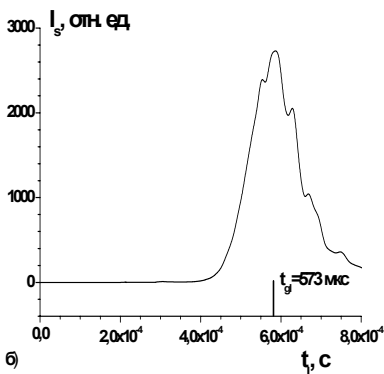
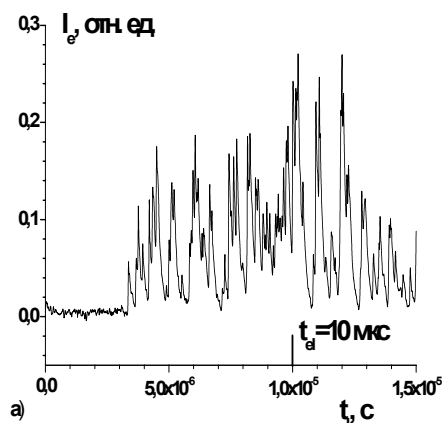
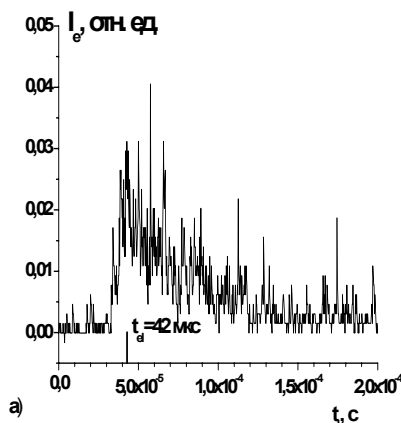
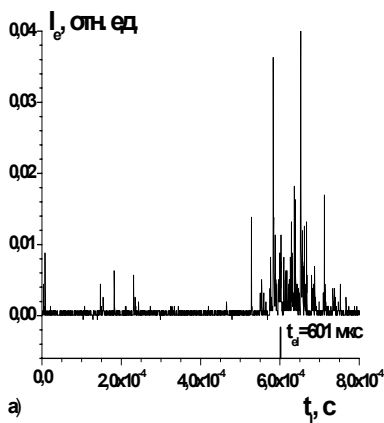


Рис. 3. Экспериментальная - а) и рассчитанная - б) развёртки интенсивности излучения,
 $V_0 = 0.947$ км/с, $P_0 = 0.09$ атм,
 $T = 1015$ К, $P = 0.938$ атм,
 $s = 0.05, f = 2,$
 $t_e = 1809$ мкс, $t_g = 1706$ мкс.

Рис. 4. (подпись, как на рис.3)
 $V_0 = 1.18$ км/с, $P_0 = 0.09$ атм,
 $T = 1433$ К, $P = 1.473$ атм,
 $s = 0.05, f = 2,$
 $t_e = 139$ мкс, $t_g = 143$ мкс.

Рис. 5. (подпись, как на рис.3)
 $V_0 = 1.52$ км/с, $P_0 = 0.09$ атм,
 $T = 2214$ К, $P = 2.45$ атм,
 $s = 0.05, f = 2,$
 $t_e = 36.1$ мкс, $t_p = 4.26$ мкс, $t_g = 14.2$ мкс.

10^{-2} с) от начального момента времени. Список найденных экстремумов позволяет надёжно определить границу областей основного и локального максимумов и положения самих максимумов интенсивностей излучения.

Рис. 3, 4, 7 и 5 демонстрируют изменения времён индукции и развёрток интенсивностей излучения в зависимости от температуры в диапазоне $T = (1000-2200)$ К при одном и том же составе воспламеняющегося газа ($s = 0.05, f = 2$). На измеренных развёртках, приведенных на рис. 3а, 4а, 7а, виден только один максимум интенсивности излучения, который достигается при монотонном увеличении интенсивности от начала развёртки (кривая среднего значения интен-

сивности выпукла вверх). Вид развёртки, приведенный на рис. 5а, отличается от предыдущих. В начальной части развёртки, предшествующей максимальной величине интенсивности излучения, при $t_l < t_{el}$ наблюдается участок с примерно одинаковой величиной регистрируемого сигнала, так что монотонного возрастания интенсивности не происходит (кривая среднего значения интенсивности выпукла вниз).

Как было отмечено выше, в расчётах при увеличении температуры интенсивность 1-го локального максимума излучения приближается к интенсивности 2-го основного. На рис. 3б, 4б рассчитанные локальные максимумы излучения не проявляются, заметить их на рисунках трудно, поскольку их величины не превышают одного процента от интенсивностей основных максимумов. На рис. 7б, 5б локальные максимумы проявляются отчётливо. На рис. 7б отношение интенсивностей излучения локального и основного максимумов около $I_{s1}/I_{s2} = 0.25$, на рис. 5б примерно $I_{s1}/I_{s2} = 0.6$.

Можно предположить, что отмеченный начальный участок с примерно одинаковой величиной наблюдаемой интенсивности излучения (рис. 5а) соответствует в рассчитанной развёртке (рис. 5б) участку, включающему локальный максимум интенсивности излучения. На рис. 7а, возможно, наблюдается только начало формирования такого начального участка, которому соответствует в расчётах появившийся локальный максимум на рис. 7б.

В работе [3] показано, что основной реакцией, ответственной за возникновение 1-го локального максимума интенсивности излучения является реакция



При величине параметра оптической модели $r = 0.1$ и значении константы скорости реакции (5) из [1, 2], использовавшихся в предыдущем исследовании [3], интенсивность локального максимума на рассчитываемых развёртках излучения становится заметной уже при температуре $T = 1200 \text{ K}$. При температурах же $T > 1700 \text{ K}$ его интенсивность даже превышает интенсивность второго максимума, хотя положения максимумов относительно фронта ударной волны изменяются незначительно. Применение более точного значения параметра оптической модели $r = 0.03$ и уменьшения константы скорости реакции (5) примерно в 2 раза позволило качественно согласовать вид измеренных и рассчитанных развёрток на рассмотренных рисунках. Уточнённое значение константы скорости реакции (5) - $k = 2.4 \times 10^{19} T^{-1.7} \exp(-19000/T) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

Интенсивность рассчитываемых локальных максимумов излучения увеличивается не только при повышении температуры, но и при увеличении коэффициента f избытка горючего (водорода) в начальной смеси. На рис. 6-8 приведены развёртки интенсивности излучения при

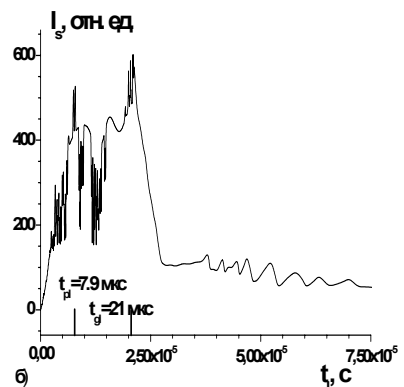
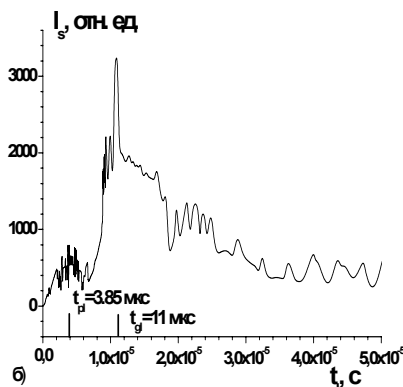
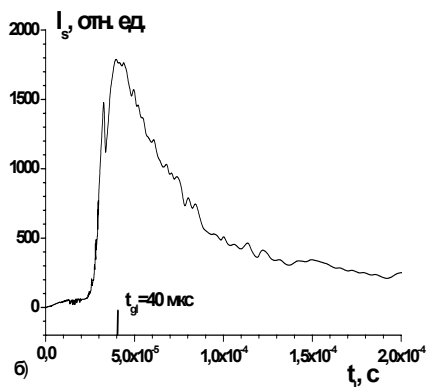
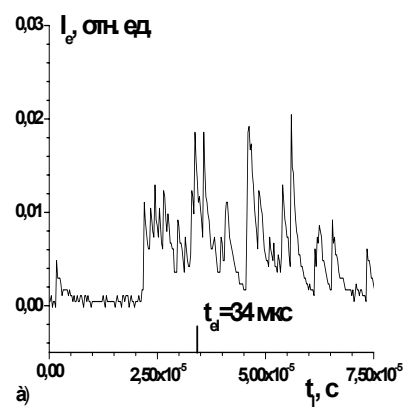
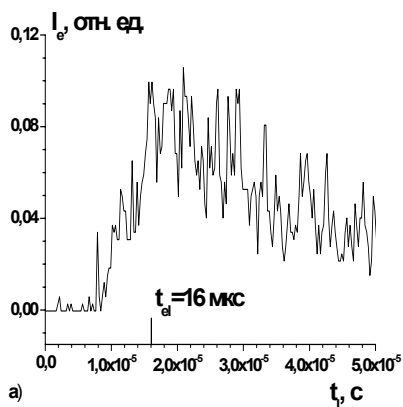
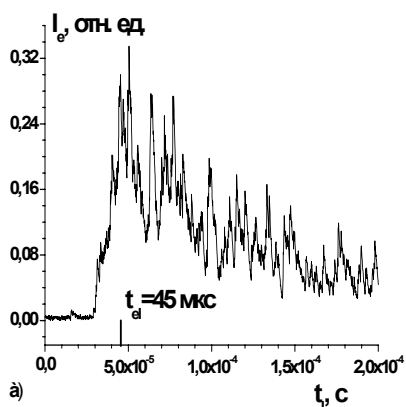


Рис. 6. (подпись, как на рис. 3)
 $V_0 = 1.24$ км/с, $P_0 = 0.06$ атм,
 $T = 1592$ К, $P = 1.104$ атм,
 $s = 0.03, f = 1,$
 $t_e = 152$ мкс, $t_g = 134$ мкс.

Рис. 7. (подпись, как на рис.3)
 $V_0 = 1.34$ км/с, $P_0 = 0.09$ атм,
 $T = 1777$ К, $P = 1.90$ атм,
 $s = 0.05, f = 2,$
 $t_e = 57$ мкс, $t_p = 13.4$ мкс, $t_g = 38.3$ мкс.

Рис. 8. (подпись, как на рис. 3)
 $V_0 = 1.3$ км/с, $P_0 = 0.12$ атм,
 $T = 1680$ К, $P = 2.378$ атм,
 $s = 0.05, f = 6,$
 $t_e = 112$ мкс, $t_p = 27.2$ мкс, $t_g = 72.2$ мкс.

увеличивающихся значениях этого коэффициента, $f = 1; 2$ и 6 . Характер изменения измеренных развёрток, показанных на рис. 6а, 7а и 8а, аналогичен изменениям на развёртках предыдущих четырёх рисунков, хотя диапазон температур газа $T = (1592-1777)$ К, в котором получены данные развёртки, меньше 200 К.

На рис. 6а, 7а интенсивность излучения в начальной части измеренных развёрток монотонно увеличивается до максимального значения (кривая среднего значения интенсивности выпукла вверх). Развёртка на рис. 8а при температуре 1680 К подобна развёртке на рис. 5а при температуре 2214 К, монотонного возрастания интенсивности излучения не происходит (кривая среднего значения интенсивности выпукла вниз). Однако в отличие от последней, в начальной части развёртки интенсивности излучения на рис. 8а достаточно отчётливо виден локальный

максимум излучения при $t_{el} = 25$ мкс, предшествующий основному при $t_{el} = 34$ мкс.

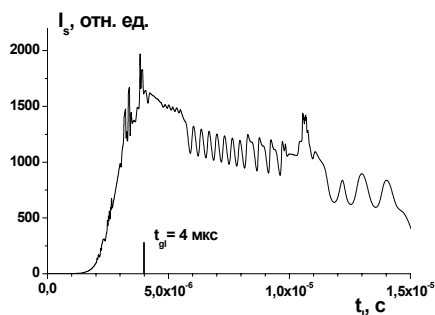


Рис. 9. Рассчитанная развёртка интенсивности излучения при выключенной реакции (5),

$$V_0 = 1.52 \text{ км/с}, P_0 = 0.09 \text{ атм}, \\ T = 2214 \text{ К}, P = 2.45 \text{ атм}, s = 0.05, f = 2, \\ t_g = 14.2 \text{ мкс}.$$

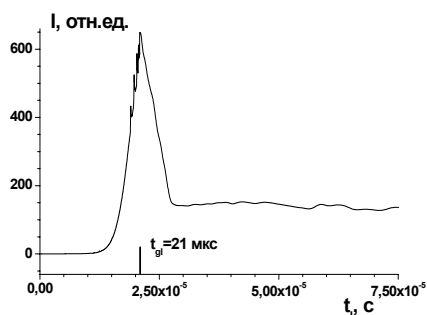


Рис. 10. Рассчитанная развёртка интенсивности излучения при выключенной реакции (5),

$$V_0 = 1.3 \text{ км/с}, P_0 = 0.12 \text{ атм}, \\ T = 1680 \text{ К}, P = 2.378 \text{ атм}, s = 0.05, f = 6, \\ t_g = 72.2 \text{ мкс}.$$

На рассчитанных развёртках интенсивности излучения на рис. 6б локальный максимум не проявляется, на рис. 7б, появляется, на рис. 8б величина интенсивности его максимума сравнима с интенсивностью основного максимума. Из рис. 8б и 7б видно, что отношение интенсивностей локального и основного максимумов излучения при величине $f = 6$ заметно больше, чем при величине $f = 2$, хотя в обоих случаях одинаковы значения коэффициента s , а температура газа в первом случае даже меньше температуры во втором.

Этот результат становится понятным при рассмотрении реакции (5). В ней одним из реагирующих компонентов является водород, поэтому увеличение его доли в горючей смеси должно приводить к увеличению концентрации электронно-возбуждённого радикала OH^* и интенсивности излучения, что и подтверждают расчёты.

То, что именно реакция (5) приводит к образованию локального максимума интенсивности излучения, демонстрируют и рис. 9, 10, на которых приведены рассчитанные развёртки интенсивностей излучения при выключенной реакции (5) в условиях, соответствующих приведенным на рис. 5 и 8. Рисунки, с одной стороны, указывают на полное отсутствие локальных максимумов интенсивности излучения а, с другой стороны, показывают, что основные максимумы излучения остаются близкими к максимумам на рис. 5б, 8б. Это свидетельствует о том, что механизмы образования этих максимумов независимы друг от друга.

Сравнение измеренных развёрток интенсивности излучения, приведенных на рис. 5а и

8а, с рассчитанными при протекающей реакции (5) на рис. 5б, 8б и при выключенной реакции (5) на рис. 9, 10 показывает, что измеренные развёртки явно больше соответствуют рассчитанным с протекающей реакцией (5).

Таким образом, проведенное численное моделирование воспламенения водородо-кислородных смесей за фронтом падающих ударных волн позволило удовлетворительно согласовать рассчитанные развёртки интенсивности излучения с измеренными в экспериментах. Высказанное предположение о взаимосвязи рассчитанного локального максимума с отмеченными особенностями в измеренных развёртках интенсивности излучения подтверждается отмеченными данными. Однако выяснение детального механизма образования и высвечивания электронно-возбуждённого радикала OH^* на длине волны $\lambda=306.4$ нм за фронтом падающих и отражённых ударных волн требует проведения дальнейших исследований.

В последующей серии расчётов численное моделирование воспламенения водородо-кислородных смесей проводилось при заданных значениях температуры и давления. Это позволяет сравнивать вычисленные времена индукции с измеренными, поскольку экспериментальные данные, как правило, приводятся как функции отмеченных параметров.

На рис. 11 на одном графике представлены времена индукции t_e , измеренные в настоящей работе и приведенные в работах [1,2], в зависимости от температуры при различных значениях начальных параметров. Экспериментальные данные настоящей работы обозначены тёмными кружками, экспериментальные данные работ [1, 2] обозначены тёмными треугольниками. Здесь же даны рассчитанные времена индукции t_g (светлые кружки и треугольники).

В работе [3] рассматривалось время индукции t_m , которое определялось как величина, равная среднему геометрическому времён достижения локального и основного максимумов концентраций, совпадающих с максимумами интенсивностей излучения, $t_m = \sqrt{t_p t_g}$. На рис. 11 рассчитанные времена индукции t_m представлены светлыми квадратами и ромбами. Аппроксимационные кривые проведены с использованием значений времён индукции, полученных как в настоящей работе, так и в работах [1,2].

Из рис. 11 видно, что измеренные в [1,2] и в настоящей работе времена индукции перекрываются во всём исследованном диапазоне температур $T = (900-2500)$ К. Это свидетельствует о том, что полученные на различных ударных трубах данные о временах индукции согласуются друг с другом. Кривая 1 показывает средние значения измеренных времён индукции. Из рисунка

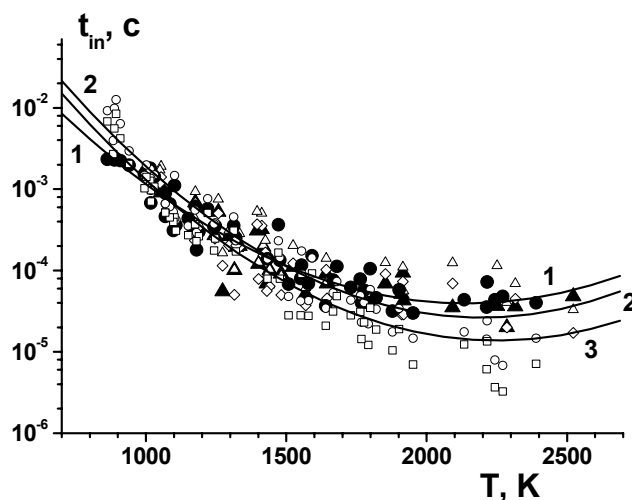


Рис. 11. Измеренные в настоящей работе и работах [1,2] (тёмные символы) и вычисленные (светлые символы) времена индукции. Аппроксимационные кривые: 1 – измеренные значения t_e , 2 – вычисленные значения t_g , 3 – вычисленные значения t_m .

видно, что рассчитанные средние времена индукции t_g (кривая 2) отличаются от измеренных значений t_e (кривая 1) примерно в 1.5 раза во всём указанном диапазоне температур. Рассчитанные времена индукции t_m при температурах $T > 1500$ K отличаются от измеренных значений t_e значительно больше.

Таким образом, измеренному в [1,2] и в настоящей работе времени индукции t_e лучше всего соответствует рассчитанное время достижения основного максимума интенсивности излучения t_g , а не время индукции t_m , рассматривавшееся в работе [3].

Следует отметить, что разброс экспериментальных и рассчитанных значений времени индукции, приведенных на рис. 11, а также отмеченный в работе [11], объясняется не только случайными и систематическими ошибками опытов, но и значительным отличием трёх начальных параметров исследованных смесей (доли горючей смеси в газе, коэффициента избытка горючего и давления). Вопрос о зависимости времени индукции от указанных параметров требует отдельного рассмотрения.

Заключение

Сравнение полученных в экспериментах развёрток интенсивностей излучения возбуждённого радикала OH^* на длине волны $\lambda = 306.4$ нм с рассчитанными при воспламенения водо-

родо-кислородных смесей за фронтом падающих ударных волн, показывает, что при температурах $T = (1000-2200) \text{ K}$ результаты экспериментов и расчетов согласуются друг с другом. Наблюдаемые максимумы интенсивностей излучения соответствуют основным рассчитываемым максимумам интенсивности свечения радикала OH^* . Средние значения всех времён индукции, измеренных в настоящей работе и в работах [1, 2], удовлетворительно совпадают с рассчитанными в диапазоне температур $T = (900-2500) \text{ K}$.

В расчётах интенсивности излучения OH^* появляется дополнительный максимум, указывая на реакцию, ответственную за его происхождение. Высказано предположение о взаимосвязи этого максимума с отмеченными особенностями в измеренных развёртках интенсивности излучения. Уточнены значения параметра оптической модели излучения и константы скорости реакции (5).

Таким образом, описанная в [9] база данных, содержащая константы скоростей химических реакций, включая процессы с участием электронно-возбуждённых компонентов $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$, $\text{O}^*(^1\text{D})$ и $\text{O}_2^*(^1\Delta)$, и предложенная оптическая модель излучения радикала OH^* применимы для адекватного описания процесса воспламенения и свечения водородо-кислородных смесей в ударных волнах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-01-00032-а).

Литература

1. Скребков О.В., Мягков Ю.П., Каркач С.П., Васильев В.М., Смирнов А.Л. Механизм образования возбуждённого радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$ при воспламенении ударной волной разбавленной смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ // Докл.РАН. Сер. Физ. Химия. 2002. Т. 383. № 6. С. 1-4.
2. Skrebkov O.V., Karkach S.P., Vasil'ev V.M., Smirnov A.L. Hydrogen-Oxygen Reactions Behind Shock Waves Assisted by $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$ Formation // Chem Phys Letters. 2003. V. 375. P. 413-418.
3. Смехов Г.Д., Ибрагимова Л.Б., Каркач С.П., Скребков О.В., Шаталов О.П. Численное моделирование воспламенения водородо-кислородной смеси с учётом электронно-возбуждённых компонентов // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 3. С. 440-452.
4. Смехов Г.Д. Эффективные алгоритмы расчёта состояний многокомпонентного реагирующего газа в газовой динамике // Матем. моделирование. 1993. Т. 5. № 2. С. 104-118.
5. Смехов Г.Д. Равновесие и кинетика в химически реагирующем многотемпературном газе при заданных температурах подсистем // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 6. С. 26-35.
6. Shultz E., Shepherd J. Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation. Graduate Aeronautical Laboratories. Explosion Dynamics Laboratory. Report FM99-5. California. Pasadena. CA: Institute of Technology. 2000. 242 p.
7. Ryu S., Hwang S.M., Rabinowitz M.J. Shock Tube and Modeling Study of the $\text{H}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{O}$ Reaction over a Wide Range of Composition, Pressure and Temperature // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 38. P.13984-13991.
8. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я. Факторы Франка – Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во Московск. ун-та. 1984. 344 стр.
9. Ibraguimova L.B., Smekhov G.D., Shatalov O.P. Recommended Rate Constants of Chemical Reactions in

- H₂-O₂ Gas Mixture with Electronically Excited Species O₂(¹Δ), O(¹D), OH(²Σ) Involved. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2003. Т.1. 31 с. (<http://www.chemphys.edu.ru>).
10. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. Ингибирование горения и детонации водородо-воздушных смесей за фронтом ударной волны // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835-846.
 11. Smekhov G.D., Shatalov O.P. Modeling of Hydrogen-Oxygen Mixture Combustion and Calculation of the Ignition Time. CD Proc. of the Europ. Conf. for Aerospace Sciences, July. Moscow. Russia. July 4-7, 2005. 6 p.

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2008 г.