

## СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 544.45

О ВЛИЯНИИ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ НА УРОВЕНЬ  
НЕРАВНОВЕСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ  
ВОДОРОДОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙА. В. Ерёмин<sup>1</sup>, М. Р. Коршунова<sup>1,2</sup>, Е. Ю. Михеева<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, ekaterina.mikheyeva@gmail.com<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва

Исследовано неравновесное излучение, возникающее при воспламенении 10%-й стехиометрической водородокислородной смеси с добавками ингибиторов горения, разбавленной аргонном, за ударными волнами. Вместо ожидаемого уменьшения сверхравновесного излучения активных радикалов в зоне воспламенения при добавлении галогенсодержащих ингибиторов обнаружено усиление УФ-излучения в районе длин волн 220 и 411 нм, характерных для радикала  $\text{HO}_2$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому гипотеза о механизме ингибирования путем тушения возбужденного радикала  $\text{HO}_2^*$  не подтверждается, и действие ингибирующих добавок обусловлено связыванием атомов Н и О.

Ключевые слова: воспламенение водорода, ингибирование, взрывобезопасность, неравновесное излучение.

DOI 10.15372/FGV20190114

Хорошо известно, что зона воспламенения водородокислородных смесей сопровождается интенсивным УФ-излучением, обычно приписываемым возбужденным радикалам  $\text{OH}^*$ . В то же время, как следует из работ [1–4], существенный вклад в наблюдаемые спектры излучения могут вносить электронно-возбужденные молекулы  $\text{H}_2\text{O}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  и радикал  $\text{HO}_2^*$ . При этом предполагается, что интенсивность сверхравновесного излучения в момент воспламенения служит индикатором скорости развития процесса воспламенения. Поэтому при изучении чрезвычайно актуальных проблем ингибирования воспламенения водорода регистрация неравновесного УФ-излучения обычно рассматривается как один из основных методов диагностики. В предшествующих работах авторов [5, 6] было показано, что галоген-

содержащие углеводороды являются эффективными ингибиторами воспламенения водорода и существенно увеличивают задержку воспламенения водородокислородных смесей за ударными волнами. В недавней работе [7] было высказано предположение, что одним из механизмов ингибирования может быть резонансное тушение возбужденных состояний активных радикалов при соударениях с молекулами ингибиторов. Это касается, в частности, пероксильного радикала  $\text{HO}_2^*$ , играющего ключевую роль в разветвлении цепей при воспламенении водородокислородных смесей  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^* \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ ,  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$  [8, 9].

В данной работе исследовалось влияние галогенсодержащих ингибиторов горения ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ ), воздействие которых на воспламенение водорода ранее подробно было изучено авторами [5, 6], а также влияние инертной добавки  $\text{CO}_2$  на уровень неравновесного УФ-излучения в диапазоне длин волн 220 ÷ 411 нм, возникающего при воспламенении водородокислородных смесей за ударными волнами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда фундаментальных исследований (проект № 14-19-00025).

© Ерёмин А. В., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю., 2019.

Исследуемые смеси и параметры экспериментов

H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	Ar	Обозначение смеси	T, К	p, атм
Содержание, %								
6.7	3.3	—	—	—	90	1	1 030 ÷ 1 400	4.3 ÷ 5.8
6.7	3.3	10	—	—	80	2	1 045 ÷ 1 300	4.3 ÷ 5.5
6.7	3.3	—	2	—	88	3	1 180 ÷ 1 400	4.3 ÷ 4.4
6.7	3.3	—	—	1	89	4	1 130 ÷ 1 400	5.6 ÷ 5.8

Эксперименты проводились в ударной трубе стандартной конструкции, оснащенной современными оптическими методами диагностики. Воспламенение за отраженной ударной волной детектировалось с помощью пьезоэлектрических датчиков давления, а также неравновесного излучения, регистрируемого с помощью ФЭУ, на длине волн  $\lambda = 310 \pm 5$  нм (что соответствует электронному переходу радикала OH\*), а также на длинах  $\lambda = 220 \pm 10$  и  $411 \pm 4$  нм, характерных для излучения электронно-возбужденных радикала HO<sub>2</sub>\* и молекул H<sub>2</sub>O\*, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\* [10, 11]. Параметры исследуемых смесей, диапазоны температуры и давления за отраженными ударными волнами приведены в таблице.

На рис. 1 представлены примеры характерных осциллограмм давления (а) и неравновесного излучения в областях  $\lambda = 310$  нм (б) и 411 нм (в) (для  $\lambda = 220$  нм сигнал подобен области  $\lambda = 411$  нм) при воспламенении смесей H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> без ингибитора и с добавлением 2 % CCl<sub>4</sub> при близких температурах за ударными волнами. В момент воспламенения, характеризующегося резким подъемом давления, возникает пикообразный сигнал излучения на всех длинах волн.

Из приведенных осциллограмм хорошо видно, что добавление ингибитора действительно существенно увеличивает задержку воспламенения и при этом снижает интенсивность неравновесного излучения радикала OH\*. Однако в области  $\lambda = 411$  нм, напротив, наблюдается существенное усиление неравновесного излучения.

Подобные осциллограммы были получены во всех исследованных смесях при температурах  $T = 1\,050 \div 1\,400$  К. Отметим, что в дополнительной серии экспериментов по измерению поглощения интенсивного излучения от газоразрядной лампы ДКсШ-150 (имеющей яркостную температуру около 4 000 К в данных обла-

стях спектра) на фоне сигнала от источника также детектировалось дополнительное излучение, что свидетельствует о сильно сверхравновесном характере наблюдаемого излучения, с эффективной температурой возбуждения выше яркостной температуры источника сравнения.

Температурные зависимости максимальной амплитуды  $I_{\max}$  зарегистрированных сигналов излучения при  $\lambda = 220, 310$  и 411 нм представлены на рис. 2. Видно, что на длине  $\lambda = 310$  нм, соответствующей хемиллюминесцентному сигналу радикала OH\*, в исследованном диапазоне температуры наличие добавок приводит к уменьшению наблюдаемой амплитуды сигнала в 2 ÷ 3 раза, при этом на длине  $\lambda = 220$  нм при добавлении CO<sub>2</sub> амплитуда сигнала не изменялась, а при использовании добавок C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> и CCl<sub>4</sub> зарегистрировано увеличение сигнала излучения почти на порядок. Но самое существенное увеличение неравновесного излучения наблюдалось на длине волны 411 нм, где все добавки, включая инертный CO<sub>2</sub>, приводили почти к 20-кратному усилению интенсивности излучения.

Для анализа возможных механизмов усиления неравновесного УФ-излучения при добавлении ингибиторов в водородокислородную смесь было выполнено численное моделирование кинетики воспламенения исследуемых смесей с использованием программы Chemkin по кинетическим схемам, предложенным в работе [12] для водородокислородной смеси без добавок и с добавкой CO<sub>2</sub> и в недавней работе [5] для смесей с добавками CCl<sub>4</sub>. Оба механизма записаны в виде «формальной» кинетики, предполагающей равновесие по внутренним степеням свободы. Отметим, что для C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> в настоящее время не разработано подробного кинетического механизма горения, поэтому численного моделирования не проводилось.

Результаты расчетов показали, что теоретическая модель хорошо описывает экспе-

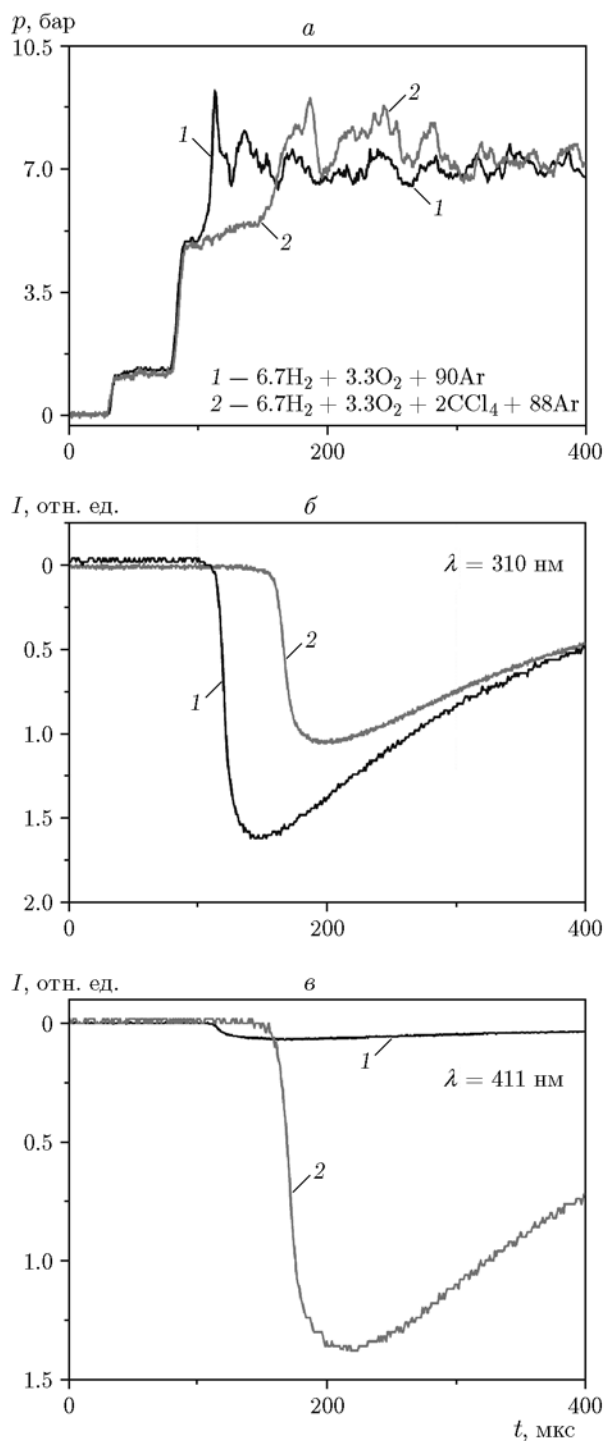


Рис. 1. Примеры характерных осциллограмм давления (а), а также неравновесного излучения в областях длин волн 310 (б) и 411 нм (в), при воспламенении смесей  $\text{H}_2/\text{O}_2$  без ингибитора ( $p_5 = 5.2$  атм,  $T_5 = 1215$  К) и с добавлением 2 %  $\text{CCl}_4$  ( $p_5 = 5$  атм,  $T_5 = 1250$  К) при близких температурах за ударными волнами

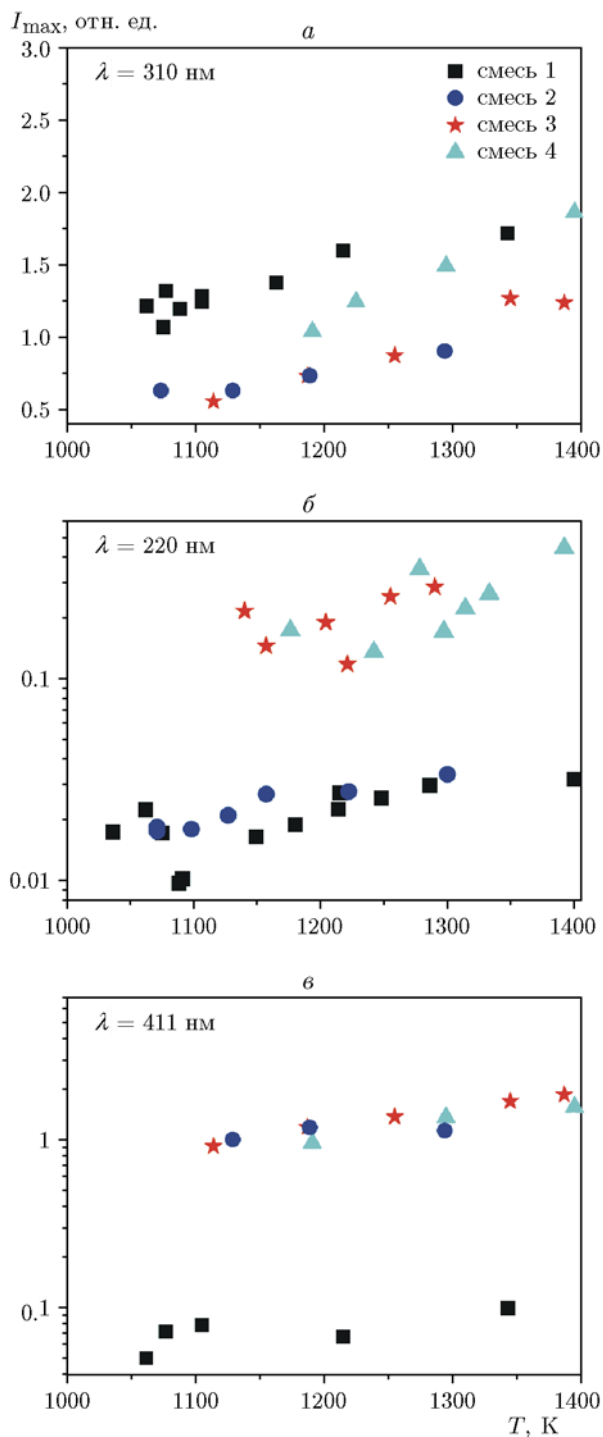


Рис. 2. Температурные зависимости максимума излучения, зарегистрированного на длинах волн 310 (а), 220 (б) и 411 нм (в) в различных смесях (см. таблицу)

риментально измеренное увеличение задержки воспламенения при добавлении ингибиторов. Кроме того, экспериментальная зависимость максимальной интенсивности излучения на длине волны 310 нм хорошо коррелирует с расчетами для концентрации радикала OH: наличие добавок снижает максимальную концентрацию радикала OH во время воспламенения, что естественно должно отразиться и на снижении скорости наработки возбужденных частиц OH\*.

При этом добавление ингибитора CCl<sub>4</sub> приводит к снижению максимальной концентрации радикала HO<sub>2</sub> (в основном состоянии) и лишь немного увеличивает максимальную концентрацию перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температурах выше 1100 К. Таким образом, наблюдаемое увеличение интенсивности УФ-излучения можно отнести к росту концентрации электронно-возбужденных молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, что может свидетельствовать о перераспределении каналов реакции, но, разумеется, никак не может приводить к наблюдаемому эффекту ингибирования.

В заключение отметим, что в данной работе впервые экспериментально обнаружено существенное увеличение уровня неравновесного УФ-излучения в областях длин волн 220 и 411 нм, возникающего при воспламенении водорода в присутствии ингибирующих добавок галогенсодержащих углеводородов. Таким образом, предположение о механизме ингибирования воспламенения водорода путем тушения возбужденных радикалов не подтверждается, и реальный механизм ингибирования, как это показано в работах [5, 6], заключается в захвате ингибиторами первичных радикалов H и O.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Fiala T., Sattelmayer T.** Comparison between excited hydroxyl radical and blue radiation from hydrogen rocket combustion // *J. Propul. Power.* — 2016. — V. 33. — P. 490–500.
2. **Schefer R. W., Kulatilaka W. D., Patterson B. D., Settersten T. B.** Visible emission of hydrogen flames // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156. — P. 1234–1241.
3. **Vanpee M., Mainiero R. J.** The spectral distribution of the blue hydrogen flame continuum and its origin in hydrogen-nitric oxide flames // *Combust. Flame.* — 1979. — V. 34. — P. 219–230.
4. **Padley P. J.** The origin of the blue continuum in the hydrogen flame // *The Faraday Soc. Contributors.* — 1960. — V. 16. — P. 449–454.
5. **Drakon A., Eremin A., Matveeva N., Mikheyeva E.** The opposite influences of flame suppressants on the ignition of combustible mixtures behind shock waves // *Combust. Flame.* — 2017. — V. 176. — P. 592–598.
6. **Drakon A., Eremin A.** On relative effectiveness of halogenated hydrocarbons for suppression of hydrogen-oxygen mixture autoignition // *Combust. Sci. Technol.* — 2018. — V. 190, N 3. — P. 550–555.
7. **Screbkov O.** Vibrational non-equilibrium in the hydrogen-oxygen reaction. Comparison with experiment // *Combust. Theory Model.* — 2015. — V. 19. — P. 138–151.
8. **Getsinger R. W., Schott G. L.** Kinetic studies of hydroxyl radicals in shock waves. V. Recombination via the H + O<sub>2</sub> + M → HO + M reaction in lean hydrogen-oxygen mixtures // *J. Chem. Phys.* — 1965. — V. 43. — P. 3237–3247.
9. **Darwent B. B., Krasnansky V. J.** Reactions of hydrogen atoms with oxygen // *Symp. (Int.) on Combust.* — 1958. — V. 7. — P. 3–7.
10. **Hong Z., Lam K.-Y., Sur R., Wang S., Davidson D. F., Hanson R. K.** On the rate constants of OH + HO<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>: a comprehensive study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thermal decomposition using multi-species laser absorption // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34. — P. 565–571.
11. **Kijewski H., Troe J.** Study of the pyrolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub> and CO by use of UV absorption of HO<sub>2</sub> // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1971. — V. 3. — P. 223–235.
12. **Hong Z., Davidson D., Hanson R.** An improved H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158. — P. 633–644.

Поступила в редакцию 12/VII 2018 г.