

# 单脉冲激波管在化学动力学研究上的应用

崔季平 范秉诚 何宇中

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

## 摘 要

本文介绍单脉冲激波管的运行原理与实验装置,介绍了近年来单脉冲激波管在化学动力学研究方法上的新进展,包括使用对比速率法和自由基清扫技术,以及在反应气体中释入自由基的方法等。

## 1 引言

激波管是一种用气体动力学原理产生平面激波的实验装置,作为可产生高温的实验工具,在研究高温科学和短瞬间现象方面具有其他化学反应器所没有的特点,激波只加热反应气体而不加热器壁,在较大程度上免除了器壁效应,气体中导致发生化学反应的粒子间的碰撞,本质上是由分子热运动所决定的,是真正的“热”过程。激波加热气体除波面耗散层外,气体是热平衡的,其中的化学反应本质上是在一个平衡的惰性气体,如氩气的热浴条件下进行的。显然,具备成为一种理想的化学反应器的条件,加上使用对比速率法和自由基清扫技术,使得激波管实验方法可在化学动力学领域开展研究工作。

本实验室采用最新设计思想,自行设计建造可进行化学反应动力学方面研究用化学激波管,即魔洞型单脉冲激波管,测量部分耦合一台国产 103 气相色谱仪,信号记录系统为一台微电脑数据处理积分仪。从气体动力学特性至测量系统均适合进行快速反应和中间暂态过程的分析研究。

本文将对本实验室所建造的化学激波管的实验装置和最新激波管中化学动力学实验技术加以介绍。

## 2 实验设备及主要改进部分介绍

最简单的激波管是由高、低压段与膜片三部份构成。运行的准备状态是高压段充以高压力的驱动气体,低压段充以低压力的实验气体。当膜片破开时,驱动气体冲入低压段将实验气体被强烈压缩形成向下游传播的激波。激波后的气体温度在几个微秒之内由室温上升,当激波运动到低压段端头时,被端面反射回来,反射激波进一步加热实验气体,可达几百至几千度,这

1991年8月6日收到

—374—

个均匀的高温区便是化学反应的反应区。在破膜的同时，稀疏波运动到高压段端头被反射回来，追赶上分界面之后，将以很大的速度冷却实验气体，化学反应便被中止。我们实验室在80年代中，改进了传统的激波管装置，我们在普通激波管的低压段靠近膜片处，加入一个大吸收室，用以消除二次反射激波的脉冲加热，可称这一吸收室为魔洞<sup>[1]</sup>。对魔洞的作用进行了分析<sup>[2]</sup>，其作用相当于膜片下游低压段口径的扩张，而对于反射激波的作用相当于一个分叉管。实验气体的冷却过程是靠由高压段端头反射回的稀疏波来完成的，反射激波后实验气体的停留时间由低压段长度和高、低压段长度比确定。这种魔洞型单脉冲激波管不同于早先Hertzberg等人的装置，由于不需要两道膜的破膜控制，比早先的化学激波管操作简单，重复性好。

魔洞单脉冲激波管结构如下：高压段内径44毫米，长0.8米；低压段内径44毫米，长1.5米；魔洞连接管内径44毫米，高150毫米，呈90度连接，吸收室内径188毫米，总容积为20升，全部材料为不锈钢，主要运行状态参数如下：高压段压力为 $(1\sim 2) \times 10^5 \text{Pa}$ ；低压段压力为 $(0.8\sim 2) \times 10^4 \text{Pa}$ ；吸收室压力等于低压段压力；激波马赫数为2至4；反射激波后温度为几百至2000K；反射激波后压力为 $9 \times 10^4 \text{Pa}$ ；实验时间为500微秒左右。使用工业用99.9%氢气作高压段驱动气体，低压段气体的引入是经过专用装置，将反应物按比例用氩气作稀释剂制备，存放于恒温80℃，通过阀门与低压段相连接的不锈钢容器中，静置24小时均匀混合。使用时经漏样阀送样，高灵敏膜片式压力计读数，氩气纯度为99.4%，膜片采用赛璐璐或0.1毫米铝箔。全部设备外部用加热丝和保温棉包裹，恒温于80℃，以防止化学物质充入激波管后凝聚和吸附于管壁。

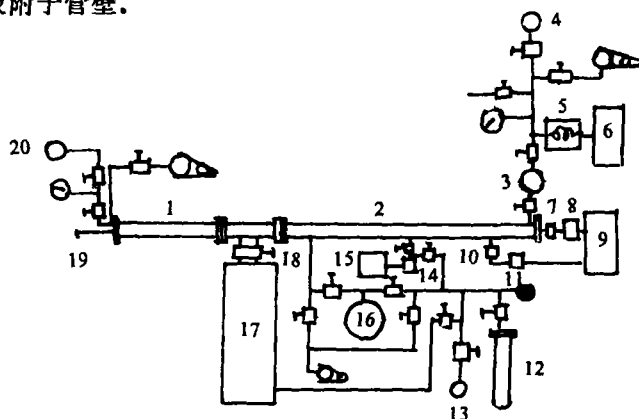


Fig.1 The experimental setup of the single pulse shock tube

1.high pressure section 2.low pressure section 3. sampling bulb 4.standard sample gas 5.sampling loop 6.GC. 7.10. charge amplifier 8.11.A / D converter 9.X-Y plotter 12. liquid sample tube 13.argon 14.pressure transducer 15.digital pressure meter 16.sample gas store tank 17.magic hole 18.valve 19.diaphragm piecing plunger 20.hydrogen

### 3 单脉冲激波管中反应动力学实验研究新技术

在普通激波管中，研究化学反应动力学多采用光吸收法测量某一反应物或者反应产物在激波加热后其浓度随时间的演化，单脉冲激波管则牺牲了这种实时测量的优点，而是做激波加热脉冲结束后的冷却产物分析。这一方法的好处是可以充分运用传统的分析化学方法进行检测，

可以获得较高的灵敏度。用气相色谱，便容易地检知 ppm 量级的微量成份，且得到的是全部终产物的分布，它含有更大的信息量可以利用。

单脉冲加热、冷却后的终态产物的测量方法有一大缺点，就是不能直接得到反应过程中自由基的贡献。不能直接用于研究产物是自由基的反应。针对这样的缺点，我们采用自由基清扫剂技术，这就是在实验气体中放入比被研究物浓度大几个量级的、易与自由基产生反应而生成活性程度比较低的物质。常用的清扫剂例如甲苯<sup>[3]</sup>、三甲苯<sup>[4]</sup>、环戊烷<sup>[5]</sup>、环己烷<sup>[6]</sup>等。加入了清扫剂使反应历程简化，初始反应产生的活性自由基与清扫剂相互作用而被清除，不再干扰反应的进行。清扫剂又是自由基的指示剂。

单脉冲激波管另一个技术的改进，是使用对比速率法<sup>[3]</sup>克服非理想条件所引起对采样成分准确性影响。因为反射激波温度与动力学参数的关系是幂指数关系，反应速率常数  $k$  对温度  $T$  极为敏感。使用测定激波速度和正激波关系来确定化学反应的温度，精度是不够的。对比参照物与反应产物同时被色谱检测，由于其反应速率常数为已知，便可由反应产物推定反应进行的温度。所以，用对比速率法标准参考物可获得抵消了非理想影响的实验温度，常用内部标准物有六甲基乙烷<sup>[7]</sup>、1-甲基环己烯<sup>[4]</sup>、环己烷<sup>[6]</sup>等。

最新的一个单脉冲激波管应用是推广氢原子攻击分子的反应。本文作者曾与 Tsang 合作，在起始样品中搀加定量的六甲基乙烷  $C_8H_{18}$ ，其技术关键在于使它在激波管中释放氢原子。这一办法首先由 Robaugh 和 Tsang 应用于研究氢原子攻击甲苯的反应动力学<sup>[8]</sup>，继而由 He、Cui、Mallard 和 Tsang 等用于研究氢原子攻击苯酚<sup>[7]</sup>、苯胺<sup>[9]</sup>、氯甲苯<sup>[10]</sup>、氯苯<sup>[11]</sup>等芳香族化合物。并且，Tsang、Cui 及 Walker<sup>[12]</sup>等人将这一研究方法系统化。

#### 4 结束语

单脉冲激波管具有可实现在高温高压条件下进行反应动力学研究的能力，经过近年来的努力，本实验室的设备按新思想加以改进，并使用自由基清扫技术和对比速率法，扩大了激波管研究方法的可靠性和实用性。在高温下分子的稳定性以及有关燃烧化学动力学问题的研究方面，已经发挥了卓有成效的作用。

#### 参 考 文 献

- [1] 食谷健治等，“冲击波の化学物理”，1968。
- [2] 范秉诚、崔季平，气动实验与测量控制，V.4, No.3,58(1990)。
- [3] Tsang, W., in "Shock Waves in Chemistry", edited by Lifshitz, A., New York, 59(1981)。
- [4] Cui, J.P., He, Y.Z. and Tsang, W., *Energy and Fuels*, (Amer.Chem.Soc.) 2,614(1988)。
- [5] Tsang, W., *J.Phys. Chem.*, 90,414(1986)。
- [6] 何宇中、范秉诚、崔季平，化学物理学报，V.4, No.4, 325(1991)。
- [7] He, Y.Z., Mallard, W.G. and Tsang, W., *J.Phys. Chem.*, 92,2196(1988)。

- [8] Robaugh, D. and Tsang, W., *J.Phys. Chem.*, **90**,4159(1986).  
[9] He, Y.Z., Gui, J.P., Mallard, W.G. and Tsang, W., *J.Phys.Chem.*, **92**,1510(1988).  
[10] Tsang, W., He, Y.Z., Mallard, W.G., Cui, J.P., Proc. 16th Inter. Symp. On Shock Tubes and Waves, Achen. July, 467(1987).  
[11] Cui, J.P., He, Y.Z. and Tsang, W., *J.Phys.Chem.*, **93**,724(1989).  
[12] Tsang, W., Cui, J.P. and Walker, J.A., Proc. 17th Inter.Symp. Oh Shock Tubes and Waves. Lehigh Univ. Bethlehem (1989).

## The Application of Single Pulse Shock Tube in Chemical Kinetics Studies

Cui Jiping    Fan Bingcheng    He Yuzhong  
(*Institute of Mechanics Academia Sinica*)

### Abstract

This paper is concerned with the principle and installation of the single pulse shock tube. The new experimental methods developed recently for the single pulse shock tube chemical kinetics studies, including the comparative rate method, the using of the scavengers and the techniqne of introducing reactive radical in the reacting gases are described.