

## ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ

С. С. Кацнельсон, Г. А. Поздняков

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск  
savelli@itam.nsc.ru

Экспериментально и теоретически исследован процесс инициирования горения в кислородно-водородной смеси пучком электронов с энергией  $\approx 10$  кэВ и средним поперечным размером  $\approx 10$  см. Начальное давление смеси 500 Па. За протеканием реакции наблюдали посредством регистрации временной зависимости интенсивности свечения в линиях молекулярного ( $\lambda = 310$  нм) и атомарного водорода, дублета натрия ( $\lambda = 589$  нм). Расчеты проведены на основе разработанной полуэмпирической модели в трехтемпературном ( $T_0, T_e, T_v$ ) приближении. Времена индукции и горения, определяемые в эксперименте и расчетах, хорошо согласуются друг с другом.

Ключевые слова: электронный пучок, реакция горения, интенсивность излучения, время индукции, математическое моделирование.

В работе на примере кислородно-водородной смеси демонстрируется возможность инициирования горения сильноточным пучком электронов низкой энергии ( $\approx 10$  кэВ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установка, подробно описанная в [1], состояла из следующих основных элементов: цилиндр 4 диаметром 300 мм и высотой 170 мм, система подготовки и напуска газовой смеси (11–14), электронная пушка 1 и система диагностики. Последняя включает пояс Роговского 5 для измерения тока пучка, делитель напряжения  $R1, R2$  для измерения напряжения на пушке, систему измерения интенсивности свечения области реакции, состоящую из объектива 15, монохроматора МДР-2 (16) и ФЭУ (17). Внутри экспериментального объема расположен графитовый коллектор электронов 2 диаметром 150 мм, находящийся на расстоянии 90 мм от выпускного окна. Коллектор, соединенный проводником с корпусом установки, предназначен для измерения электронного тока, прошедшего через газовую смесь. Соединительный проводник пропущен через интегрирующий пояс Роговского. Внутри экспериментального объема установлен отражатель

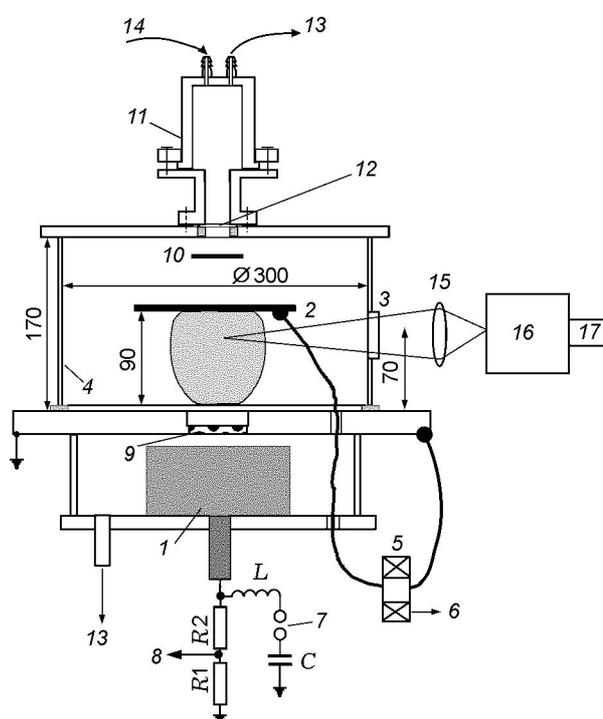


Рис. 1. Схема установки:

1 — электронная пушка, 2 — коллектор, 3 — оптическое окно, 4 — цилиндрический корпус экспериментальной части, 5 — пояс Роговского, 6 — к осциллографу, 7 — управляемый разрядник, 8 — к осциллографу, 9 — решетка, 10 — отражатель, 11 — ячейка с газом, 12 — мембрана, 13 — к форвакуумному насосу, 14 — к системе подготовки газа, 15 — объектив, 16 — монохроматор, 17 — ФЭУ

Работа выполнена при финансовой поддержке EOARD/CRDF (грант № PRO-1393-NO-03).

потока 10, предназначенный для защиты коллектора от силового воздействия во время запуска газа. За протеканием реакции наблюдали посредством регистрации временной зависимости интенсивности свечения области, находящейся по оси установки на расстоянии 70 мм от выпускного окна пушки 9. Наблюдение велось в нескольких спектральных участках, выделяемых с помощью монохроматора.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Устанавливалась лавсановая мембрана 12, затем проводилась откачка экспериментальной части и ячейки 13. Ячейка заполнялась газовой смесью или чистым газом в зависимости от цели опыта. Заряжался конденсатор *C*. Пуск установки проходил в следующей последовательности. Импульсным током нагревалась нихромовая проволока, на которую опиралась мембрана, в результате чего мембрана разрушалась и газ заполнял экспериментальный объем. Как было установлено, наполнение экспериментального объема заканчивалось через 15 мс. С этой задержкой относительно момента разрушения мембраны производился пуск электронной пушки.

Использованная в экспериментах электронная пушка обладала [1] широкой апертурой — диаметр пучка более 100 мм, низкой энергией электронов — до 10 кэВ, большой плотностью тока — от 1 до 10 А/см<sup>2</sup>, продолжительным временем действия — до 200 мкс.

На первом этапе экспериментов по иницированию горения исследовалось воздействие электронного пучка, получаемого при постоянных условиях, на водородно-кислородные смеси различной концентрации. Ток электронного пучка и интенсивность свечения облучаемой области регистрировались синхронно. Давление рабочей смеси составляло  $\approx 500$  Па. Результаты измерений интенсивности излучения из центральной области реакционной зоны на длине волны  $\lambda = 310$  нм представлены на рис. 2. Здесь и далее интенсивность излучения  $I$  нормирована на максимум для всей группы кривых. С увеличением доли кислорода яркость линии уменьшается, запаздывание относительно воздействия увеличивается, полуширина растет.

В условиях данных экспериментов время индукции реакции горения следует отсчитывать от момента прекращения облучения, поскольку, пока работает электронная пушка, ре-

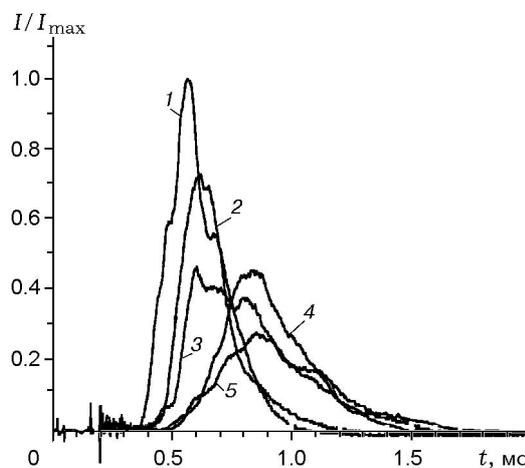


Рис. 2. Интенсивность свечения линии  $\lambda = 310$  нм в зависимости от времени для различных составов смеси:

облучение включается в момент времени  $t = 200$  мкс, длительность воздействия электроном  $\approx 150$  мкс; 1 —  $\text{H}_2$ , 2 —  $32\text{H}_2 + \text{O}_2$ , 3 —  $8\text{H}_2 + \text{O}_2$ , 4 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (стехиометрическая смесь), 5 —  $\text{H}_2 + 2\text{O}_2$

акция не идет, а время работы пушки можно сделать достаточно коротким. Тогда по уровню интенсивности  $I/I_{\max} = 0.2$  можно принять время индукции  $\approx 200$  мкс для стехиометрической смеси и  $\approx 100 \div 150$  мкс для обогащенных водородом смесей.

Предполагается, что здесь регистрируется излучение молекулярного водорода (излучение с такой же длиной волны наблюдается и при облучении чистого водорода — кривая 1 на рис. 2).

Так как горение начинается после прекращения действия пучка, было сделано предположение, что при облучении электронами происходит диссоциация молекул и во время работы пушки должно наблюдаться излучение атомов, например, водорода. Для проверки этого предположения была проведена серия опытов по изучению временной зависимости излучения в линии атомарного водорода  $\text{H}\gamma$ . На рис. 3 показаны соответствующие осциллограммы для стехиометрической смеси, синхронизированные с электронным током, прошедшим через смесь. Наблюдалось два пика интенсивности излучения. Первый из них связан с излучением атомов водорода, возникших в результате диссоциации молекулярного водорода при электронно-пучковом воздействии. На вставке рис. 3 представлены осциллограммы,

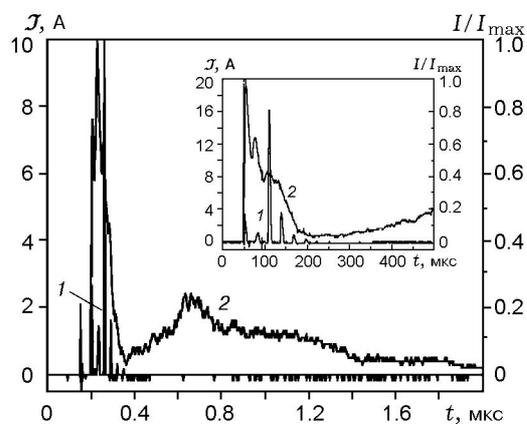


Рис. 3. Интенсивность линии атомарного водорода  $H_\gamma$ , нормированная на максимум (2) и синхронно регистрируемая амплитуда тока коллектора (1) (смесь стехиометрическая)

полученные с более высоким разрешением. Интенсивность свечения линии  $H_\gamma$  коррелирует с амплитудой тока электронов. Второй пик излучения ( $t \approx 700$  мкс) коррелирует с излучением на длине волны  $\lambda = 310$  нм и, очевидно, связан с излучением атомов водорода, вовлеченных в цепную реакцию горения.

Для подтверждения осуществления иницирования реакции горения электронным пучком регистрировалась временная зависимость свечения дублета натрия. Натрий специально в смесь не вводился, он всегда имеется в газах в следовых количествах. Интенсивность свече-

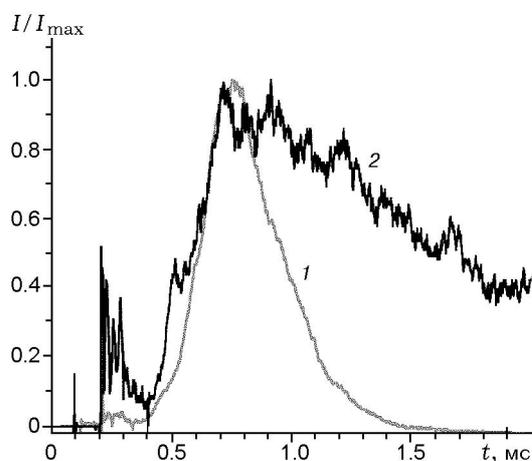


Рис. 4. Нормализованные зависимости интенсивностей линий молекулярного водорода (1) и дублета натрия (2;  $\lambda = 589$  нм) от времени

ния дублета качественно определяется температурой газа, поскольку монотонно зависит от нее в исследуемом нами диапазоне (до 3 000 К). Свечение дублета натрия наблюдалось для стехиометрического состава. На рис. 4 эта зависимость показана вместе с зависимостью интенсивности линии водорода, приведенной на рис. 2 (стехиометрический состав).

Реакция горения развивается после прекращения облучения смеси электронами и протекает за время  $\approx 500$  мкс при времени индукции  $100 \div 200$  мкс. Затем газ медленно остывает, о чем свидетельствует постепенное падение интенсивности дублета натрия.

Для стехиометрической водородно-кислородной смеси были проведены контрольные эксперименты по иницированию горения электрическим разрядом при давлении смеси 500 Па. Энергия, рассеиваемая в разряде, примерно равнялась полной энергии инжектированных электронов. Эти опыты показали, что воспламенение такой смеси не происходит.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Воздействие электронного пучка с энергией электронов  $\approx 10$  кэВ на химические реакции, идущие в газофазной области, изучено мало. С одной стороны, такие электроны являются быстрыми относительно тепловых электронов и получаемых в газоразрядной плазме, а с другой стороны, они являются медленными по сравнению с релятивистскими и околорелятивистскими электронами в пучках, широко используемых в различных технологических процессах. Электроны в рассматриваемой области энергий способны эффективно возбуждать внутренние степени свободы реагентов, и в первую очередь колебательные, что должно привести к повышению скоростей химических реакций, например, таких, как горение углеводородных топлив. Однако подобные реакции носят цепной характер, и результат электронно-пучкового воздействия на характер развития таких реакций практически не изучен.

Основным моментом теоретического исследования подобных задач является определение деградиационного спектра электронов, что представляет собой самостоятельную, также весьма сложную задачу. Однако накопленный к настоящему времени опыт расчета функции распределения электронов по энергиям при

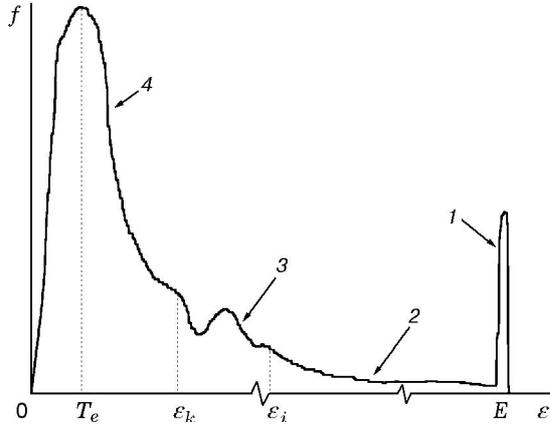


Рис. 5. Качественный вид деградационного спектра электронов в газе:

1 — первичные электроны источника, 2 — электроны каскада, 3 — электроны в области порогов неупругого возбуждения, 4 — тепловые электроны;  $T_e$  — температура тепловых электронов,  $\varepsilon_k$  — пороговая энергия возбуждения  $k$ -го уровня,  $\varepsilon_i$  — энергия ионизации,  $E$  — энергия первичных электронов

взаимодействии электронных пучков с плазмой свидетельствует, что первичные электроны очень быстро теряют энергию в ионизационных процессах и устанавливается спектр, качественный вид которого показан на рис. 5, взят из обзорной работы [2]. Подавляющая доля электронов, способных стимулировать химические реакции, находится в области максимума плотности функции распределения и приближенно может быть описана максвелловской функцией распределения, однако тогда вопрос определения их начальных плотности и температуры остается открытым. В представленной ниже математической модели эти параметры считаются известными, определяемыми из экспериментов. Далее, поскольку диаметр облучаемой электронами области много больше области наблюдения, предполагается, что реакция идет одновременно во всем объеме, и процессами диффузии пренебрегается.

В этом случае система кинетических уравнений может быть записана в виде

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j \beta_{ij} r_j, \quad (1)$$

где  $r_j = k_f \prod_{i(j)} n_i - k_r \prod_{i(j)} n_i$  — эффективная скорость элементарной реакции  $j$ ;  $k_f$  и  $k_r$  — константы скоростей прямой и обратной реак-

ций; первое произведение относится ко всем частицам  $i$  реагентов реакции, второе — продуктов;  $\beta_{ij}$  — элемент матрицы стехиометрических коэффициентов механизма реакции, при этом коэффициенты на стороне продуктов реакции записываются со знаком (+), а на стороне реагентов — со знаком (−).

Система (1) дополняется системой уравнений, представляющих собой законы сохранения для средних энергий реагирующих компонентов. Использовано многогрупповое температурное приближение: молекулы, атомы и ионы характеризуются единой поступательной температурой  $T_0$ , колебательно-возбужденные молекулы — температурой  $T_v$ , электронное возбуждение в атомах и молекулах —  $T_{e^*}$ , электроны — температурой  $T_e$ . В балансных законах сохранения энергии, определяющих величины  $T_{e^*}$ ,  $T_v$ , обмен энергией происходит в результате неупругих соударений, а в уравнениях, определяющих  $T_e$ ,  $T_0$ , необходимо учитывать также обмен энергией при упругих столкновениях частиц с электронами. Тогда искомая система уравнений запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} kn_e T_e \right) &= \omega_{e,i} - \dot{\omega}_{e,j}, \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} kn_0 T_0 \right) &= -\omega_{e,i} - \dot{\omega}_{0j}, \\ \frac{d}{dt} (c_v^v n_v T_v) &= -\dot{\omega}_{v,j}, \\ \frac{d}{dt} (c_v^e n_{e^*} T_{e^*}) &= -\dot{\omega}_{e^*,j}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $c_v^v$ ,  $c_v^e$  — колебательная теплоемкость и теплоемкость электронного возбуждения;  $n_0$ ,  $n_e$ ,  $n_v$ ,  $n_{e^*}$  — суммарные концентрации всех частиц с температурами  $T_0$ ,  $T_e$ ,  $T_v$ ,  $T_{e^*}$  соответственно;  $\omega_{e,i} = \sum_i \frac{2m_e}{m_i} \frac{3}{2} k \nu_{e,i} n_e (T_0 - T_e)$ ,  $m_e$  — масса электрона,  $m_i$  — масса иона,  $\nu_{e,i}$  — частота столкновений электрона со всеми частицами, участвующими в механизме реакции (за исключением самого электрона);  $\dot{\omega}_{s,j} = \sum_j \Delta H_j^s r_j$  ( $s \equiv 0, e, v, e^*$ ),  $\Delta H_j^s$  — теплоты соответствующих элементарных реакций.

Данная математическая модель была разработана для оценки роли возможных элементарных кинетических реакций при экспериментальном исследовании процессов горения, сти-

Таблица 1

$j$	Реакция	$A_j$	$b_j$	$E_j$
1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0	47.78
2	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$1.21 \cdot 10^{17}$	-0.91	69.1
3	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$1.5 \cdot 10^7$	2.0	31.6
4	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.08 \cdot 10^8$	1.6	13.8
5	$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.5 \cdot 10^9$	1.14	0
6	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$9.7 \cdot 10^{16}$	-0.6	0
7	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$1.47 \cdot 10^{23}$	-2.0	0
8	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2.0 \cdot 10^{18}$	-0.8	0
9	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0	4.2
10	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	2.9
11	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0	0
12	$\text{O} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	0
13	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	0
14	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{12}$	0	0
15	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.7 \cdot 10^{12}$	0	15.7
16	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	15.0
17	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$7.0 \cdot 10^{12}$	0	6.0

мулируемых сильноточным электронным пучком низкой ( $\approx 10$  кэВ) энергии. Ниже приводятся предварительные результаты моделирования для реакции окисления водорода.

Пробный механизм реакции включал следующий набор элементарных реакций.

### I. Реакции в системе $\text{H}_2\text{—O}_2$

Данный механизм реакции достаточно хорошо изучен [3], его представляют элементарные реакции, приведенные в табл. 1.

Константы скоростей реакций находили по формуле

$$k_{f,j} = A_j T_0^{b_j} \exp\left(-\frac{E_j}{T_0}\right),$$

$$[A] = \text{см}^3/\text{моль}, [E] = \text{кДж/моль};$$

$$k_{r,j} = \frac{k_{f,j}}{K_{eq,j}}.$$

Константы равновесия  $K_{eq,j}(T_0)$  и теплоты реакций  $\Delta H_j^0$  определяли на основе линейной интерполяции табличных значений из [4].

Таблица 2

$j$	Реакция	$\Delta H = U$ , эВ
18	$\text{e} + \text{H} = \text{H}^+ + 2\text{e}$	13.5
19	$\text{e} + \text{O} = \text{O}^+ + 2\text{e}$	13.6
20	$\text{e} + \text{O}_2 = \text{O}_2^+ + 2\text{e}$	12.5
21	$\text{e} + \text{H}_2 = \text{H}_2^+ + 2\text{e}$	15.44
22	$\text{e} + \text{OH} = \text{OH}^+ + 2\text{e}$	13.18

Таблица 3

$j$	Реакция	$A$	$\Delta H$ , эВ
23	$\text{e} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	-10.6
24	$\text{e} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}$	$3.0 \cdot 10^{-8}$	-10.88
25	$\text{e} + \text{OH}^+ \rightarrow \text{O} + \text{H}$	$3.0 \cdot 10^{-8}$	-9.03

## II. Реакции в системе заряженных частиц

II.1. Ионизация атомов и молекул электронным ударом [5] — реакции см. в табл. 2,

$$k_{f,j} = \sqrt{\frac{8kT_e}{m_e}} \sigma_0 \exp\left(-\frac{U}{T_e}\right), \quad \sigma_0 \approx 10^{-16} \text{ см}^2,$$

$$k_{r,j} = \frac{k_{f,j}}{K_{eq,j}}, \quad K_{eq,j} = 4.85 \frac{g_i}{g_0} T_e^{3/2} \exp\left(-\frac{U}{T_e}\right).$$

Здесь  $g_i, g_0$  — статистические веса основных состояний иона и атома (молекулы) соответственно,  $U$  — потенциал ионизации.

II.2. Процессы гибели заряженных частиц.

II.2.1. Гибель электронов [5].

II.2.1.1. Диссоциативная рекомбинация электрона с ионом — реакции см. в табл. 3,

$$k_{f,j}(T_e, T_0) = \frac{A}{\sqrt{T_e T_0}}.$$

II.2.1.2. Диссоциативное прилипание электронов к нейтральным частицам — реакции см. в табл. 4,

$$k_{f,j}(T_e) = \sigma_a(\varepsilon_{\max}) \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\max}}{m}} \frac{\Delta\varepsilon}{T_e} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\max}}{T_e}\right).$$

Здесь  $\sigma_a$  — сечение процесса,  $\varepsilon_{\max}$  — энергия электронов, соответствующая резонансу,  $\Delta\varepsilon$  — его ширина.

Таблица 4

$j$	Реакция	$\varepsilon_{\max}$ , эВ	$\sigma_a(\varepsilon_{\max})$	$\Delta\varepsilon$	$\Delta H$ , эВ ( $T_e = 1$ эВ)
26	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	6.7	$10^{-18}$	1	2.42
27	$e + H_2O \rightarrow O^- + H_2$	8.6	$10^{-18}$	2.1	2.6
28	$e + H_2O \rightarrow H^- + OH$	6.5	$7 \cdot 10^{-18}$	1	2.16

Таблица 5

$j$	Реакция	$\Delta H$ , эВ
29	$H^+ + H^- \rightarrow 2H$	-12.85
30	$H^+ + O^- \rightarrow H + O$	-12.33
31	$O^+ + O^- \rightarrow 2O$	-12.59
32	$H_2^+ + H^- \rightarrow H_2 + H$	-14.59
33	$H_2^+ + O^- \rightarrow H_2 + O$	-14.1
34	$O_2^+ + H^- \rightarrow O_2 + H$	-11.35
35	$O_2^+ + O^- \rightarrow O_2 + O$	-10.85

### II.2.2. Гибель ионов.

II.2.2.1. Ион-ионная рекомбинация [6–8] — реакции см. в табл. 5,

$$k_{f,j} = \frac{8\pi e^6}{27} \frac{\bar{v}_{от}}{(kT_0)^3 \lambda},$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\bar{v}_{от} = \sqrt{\frac{8kT_0}{\pi\mu_j}}$  — средняя относительная скорость;  $\mu_j$  — приведенная масса ионов, участвующих в реакции;  $\lambda \approx \frac{1}{n_0 Q_{i0} + n_i Q_{ii}}$  — средняя длина свободного пробега иона;  $n_0$  — суммарная плотность всех нейтральных частиц;  $n_i$  — суммарная плотность всех ионов. Сечения столкновений:  $Q_{i0} = \frac{10^{-13}}{\sqrt{T_0}}$ ;  $Q_{ii} = \frac{1}{4} Q_{e,i}(T_0)$ , где электрон-ионное сечение столкновения  $Q_{e,i}(T) = \frac{\pi^3 \ln \Lambda}{16} \left( \frac{e^2 Z_i}{4\pi\varepsilon} \right)^2 \frac{1}{(kT)^2}$ ,  $Z_i$  — зарядовое число,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Для рассматриваемых ниже параметров кулоновский логарифм  $\ln \Lambda \approx 10$ .

II.2.2.2. Разрушение отрицательных ионов с восстановлением электрона [5] — реакции см. в табл. 6.

Таблица 6

$j$	Реакция	$k_{f,j}$ , см <sup>3</sup> /с	$\Delta H$ , эВ
36	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$2 \cdot 10^{-10}$	-3.6
37	$O^- + H_2 \rightarrow 2H_2O + e$	$10^{-9}$	-3.5

### III. Реакции с участием колебательно-возбужденных частиц [5, 9]

III.1. Колебательное возбуждение молекул электронным ударом (e-v-релаксация) — реакции см. в табл. 7. Здесь и далее рассматриваются процессы, связанные с колебательными переходами молекул (0–1) нижнего электронного состояния. В этом приближении колебательная энергия  $\varepsilon_v$  может быть представлена в виде

$$\varepsilon_v(T_v) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT_v} - 1} = \frac{\omega_e}{e^{\omega_e/kT} - 1},$$

где  $\omega_e$  — колебательный квант указанного перехода.

III.2. v-T-релаксация — реакции см. в табл. 8,

$$\Delta H = \varepsilon_v(T_v) - \varepsilon_v(T_0).$$

III.3. Химические реакции колебательно-возбужденных частиц — реакции см. в табл. 9.

Таблица 7

$j$	Реакция	$k_{f,j}$ , см <sup>3</sup> /с	$\Delta H = \omega_e$ , эВ
38	$H_2 + e \rightarrow H_2^* + e$	$4.5 \cdot 10^{-10} \times (T_v/11\ 600)$	0.33
39	$H_2O + e \rightarrow H_2O^* + e$	$10^{-10}$	0.5
40	$O_2 + e \rightarrow O_2^* + e$	$6.0 \cdot 10^{-10} \times (T_v/11\ 600)$	0.09
41	$OH + e \rightarrow OH^* + e$	$3 \cdot 10^{-10}$	0.5

Таблица 8

$j$	Реакция	$k_{f,j}$ , см <sup>3</sup> /с	$\omega_e$ , эВ
42	$O_2^* + M \rightarrow O_2 + M$	$10^{-10} \times \exp(-129 \cdot T_v^{-1/3})$	0.09
43	$H_2^* + M \rightarrow H_2 + M$	$10^{-16}$	0.33
44	$H_2O^* + M \rightarrow H_2O + M$	$5 \cdot 10^{-16}$	0.5
45	$OH^* + M \rightarrow OH + M$	$10^{-12} \times \exp(-14 \cdot T_v^{-1/3})$	0.5

Таблица 9

$j$	Реакция	$E_a$ , эВ	$\alpha$	$\Delta H$ , эВ
46	$\text{H} + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	1.85	0.99	1.83
47	$\text{OH} + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.52	1	1.48
48	$\text{OH} + \text{OH}^* \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	1.85	0.9	1.65
49	$\text{O} + \text{H}_2^* \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	0.43	0.31	0.08
50	$\text{H} + \text{H}_2^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	0.33	0.35	0
51	$\text{OH} + \text{H}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	0.25	0.24	-0.64
52	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	0.98	0.75	0.6
53	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	3	0.88	2.6
54	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	3.3	0.73	2.1
55	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	1.3	0.86	1.1

Константа скорости реакции может быть представлена в виде

$$k_r(\varepsilon_v) = k_0 \exp \left[ \left( - \frac{E_a - \alpha \varepsilon_v}{T_0} \right) \theta(E_a - \alpha \varepsilon_v) \right].$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент использования колебательной энергии,  $E_a$  — энергия активации,  $\theta(E)$  — функция Хевисайда,  $k_0 \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ .

На данном этапе реализации модели реакции  $v-v$ -релаксации и реакции с участием электронно-возбужденных частиц не рассматриваются.

Таким образом, в механизме окисления водорода с участием каскадных электронов, возникших в результате электронно-пучкового воздействия, участвует 20 частиц ( $1 \leq i \leq 20$ ):  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $e$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2^*$ ,  $\text{O}_2^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$ ,  $\text{OH}^*$ .

Для стехиометрической смеси задавались следующие начальные условия:

$$n_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}, \quad n_{\text{H}_2} = 10 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3},$$

$$T_0 = 300 \text{ К}.$$

Начальная температура  $T_e = 10^4 \text{ К}$ , начальная плотность электронного газа  $n_e = 15 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Исходная система (1), (2), где согласно сделанному допущению в (2) опущено последнее уравнение с участием электронно-возбужденных частиц, обезразмеривалась по

начальным параметрам с временным масштабom, определяемым по максимальному значению  $r_j$ . Для реализации численного решения использовалась явная разностная схема.

Результаты расчетов частично представлены на рис. 6, 7. Анализ динамики развития рассматриваемых реакций показал, что на начальной стадии преобладают процессы образования положительных и отрицательных ионов, приводящие к быстрому снижению температуры электронов. Параллельно с ними идут рекомбинационные процессы (реакции 23–25, 29–35), в результате которых высвобождается значительное количество энергии, что вызывает интенсивный рост температуры газа, а так-

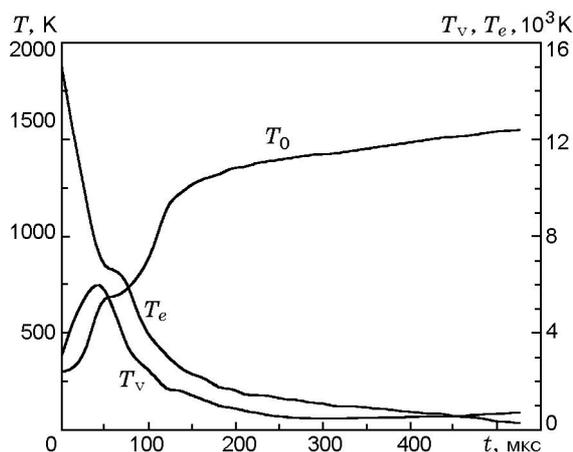


Рис. 6. Зависимости температур от времени

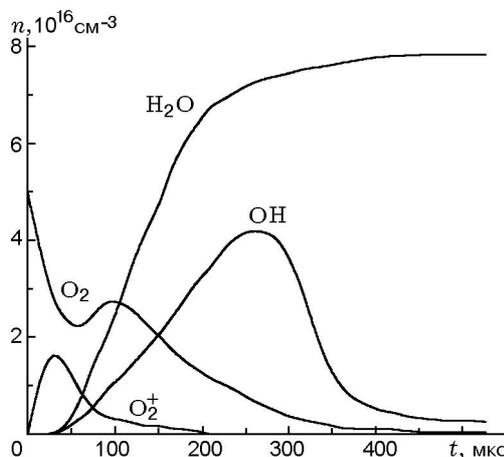


Рис. 7. Зависимости концентраций компонентов смеси от времени

же быстрый рост колебательной температуры. Это приводит к значительному возрастанию соответствующих констант реакций, и данная стадия является, по-видимому, триггерным механизмом запуска основной реакции окисления, определяемым элементарными реакциями 1–17 с участием колебательно-возбужденных частиц (реакции 46–55).

На основании рис. 6, 7 можно заключить, что временем индукции следует считать время, в течение которого идут реакции в системе заряженных частиц, стимулируемые свободными электронами. На графике температур это приближенно соответствует точке перегиба на профиле  $T_0$  и составляет  $\approx 100$  мкс, а время горения около 400 мкс, что согласуется с экспериментальными результатами.

Дальнейшее развитие математической модели предполагает уточнение констант реакций и корректного учета реакций с участием электронно-возбужденных частиц и реакций  $v-v$ -обмена, которые в значительной мере определяют установление средней колебательной температуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что сильноточным электронным пучком низкой энергии можно инициировать реакцию горения водорода в кислороде при различных концентрациях смеси. Разработана полумпирическая кинетическая модель подобных реакций. Определены

основные механизмы реакции при ее инициировании электронным пучком. Результаты расчетов согласуются с экспериментально наблюдаемыми данными.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Golovnov I. A., Pozdnyakov G. A.** The observation of the combustion initiated by a free electrons cloud // Proc. of the AIAA/CIRA 13th Intern. Space Planes and Hypersonics Systems and Technologies, AIAA 2005-3426, Capua, Italy, 16–20 May, 2005.
2. **Коновалов В. П., Сон Э. Е.** Деградационные спектры электронов в газах // Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1985. Вып. 12. С. 194–227.
3. **Химия горения** / Под ред. У. Гардинера-мл. М.: Мир, 1988.
4. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ.** М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. II.
5. **Русанов В. Д., Фридман А. А.** Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
6. **Энгель А.** Ионизованные газы. М.: Гос. изд-во по физ.-мат. лит., 1959.
7. **Саттон Дж., Шерман А.** Основы технической магнитной газодинамики. М.: Мир, 1968.
8. **Neuman W.** Über den radialen Temperaturverlauf im stationären und im impulsmodulierten Argon-Hochtemperaturbogen // Beitrage aus der Plasma phusik. 1962. Bd 2, H. 2. S. 80–115.
9. **Радциг А. А., Смирнов Б. М.** Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.

*Поступила в редакцию 21/12 2005 г.*