

ОБ ИНИЦИИРОВАНИИ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $\text{CH}_4\text{—O}_2$ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ O_2 ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ

А. М. Старик, Б. И. Луховицкий, Н. С. Титова

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

Анализируется возможность интенсификации воспламенения метаноокислородной смеси в сверхзвуковом потоке за фронтом наклонной ударной волны путем возбуждения молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ в электрическом разряде. На основе численного моделирования показано, что активация молекул O_2 электрическим разрядом приводит к ускорению цепных реакций в смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ и сокращению длины зоны индукции. Даже при небольшой энергии, подведенной к молекулам O_2 в разряде ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³), удается в сотни раз сократить длину задержки воспламенения и инициировать горение на расстояниях ≈ 1 м от зоны воздействия при относительно низких температурах газа за фронтом (≈ 1000 К) и невысоких давлениях ($\approx 10^5$ Па). Возбуждение молекул O_2 электрическим разрядом намного эффективнее простого нагрева смеси.

Ключевые слова: воспламенение, горение, электрический разряд, возбужденные молекулы, цепные реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Возбуждение колебательных и электронных состояний реагирующих молекул является весьма перспективным методом интенсификации воспламенения и горения различных смесей [1–3]. Ранее было показано, что присутствие электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в исходной водородовоздушной или метановоздушной смеси приводит к уменьшению температуры воспламенения, сокращению длины зоны индукции и даже к увеличению эффективности преобразования химической энергии компонентов смеси в тепловую [4–6]. Возбуждение молекул O_2 из основного триплетного состояния $X^3\Sigma_g^-$ в синглетные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ возможно как резонансным лазерным излучением, так и электронным ударом при соответствующей энергии электронов [4–9].

Горение водородо- и углеводородовоздушных смесей в большинстве практически интересных случаев происходит в диапазоне давлений $p_0 = 10^4 \div 10^6$ Па. При таких давлениях

для получения заметного количества возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ необходимо использовать несамостоятельный разряд. Проведенные в последние годы теоретические и экспериментальные исследования физико-химических процессов в кислородной плазме, создаваемой несамостоятельным разрядом [10–15], показали, что даже при давлениях, близких к атмосферному, возможно получение значительного количества молекул синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ ($\approx 4\%$). В отличие от случая возбуждения молекул O_2 лазерным излучением в плазме электрического разряда всегда будут присутствовать в небольших количествах атомы O и молекулы O_3 , а также колебательно-возбужденные молекулы O_2 в основном электронном состоянии [10–13]. Поэтому кинетика инициирования горения при использовании для активации молекул O_2 электрического разряда может существенно отличаться от случая возбуждения молекул O_2 резонансным лазерным излучением, который был рассмотрен ранее для смесей $\text{H}_2\text{—O}_2$ (воздух) и $\text{CH}_4\text{—O}_2$ (воздух) в [4–6].

Целью данной работы является анализ кинетических механизмов, ответственных за интенсификацию процесса воспламенения метаноокислородной смеси при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-08-81038, 07-08-12166, 05-02-16419), а также при частичной поддержке МНТЦ (проект № 2740) и INTAS (грант № 03-51-4736).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Анализ проведем для схемы течения, представленной на рис. 1. Молекулярный кислород и метан подаются со сверхзвуковой скоростью по двум соосным каналам, при этом поток O_2 подвергается воздействию специально организованного электрического разряда. Параметры потоков O_2 и CH_4 изменялись в следующих пределах: давление $p_0 = 10^4 \div 10^6$ Па, температура $T_0 = 300 \div 400$ К, число Маха $M_0 = 5 \div 9$. При рассматриваемых параметрах характерный размер зоны смешения двух потоков составляет $\approx 0.1 \div 0.2$ м. Оценки показывают, что на таких расстояниях заметного изменения состава кислородной плазмы не происходит. После смешения однородный поток, состоящий из метана и компонентов, образующихся в зоне разряда, взаимодействует со стационарной ударной волной, фронт которой наклонен под углом $\beta \leq 25^\circ$ к вектору скорости набегающего потока, при этом скорость газа за ударной волной остается сверхзвуковой.

Состав кислородной плазмы определяется начальными параметрами среды (давление и температура), энергией E_s , подводимой к молекулам O_2 в разряде, и величиной приведенной напряженности электрического поля E/N (E — напряженность электрического поля, N — числовая плотность молекул в зоне разряда). Заметим, что для получения максимального выхода молекул синглетного кислорода необходимо поддерживать $E/N = 1.1 \times 10^{-16}$ В·см². При таком значении E/N около 45 % энергии разряда идет на образование возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и ≈ 20 % на об-

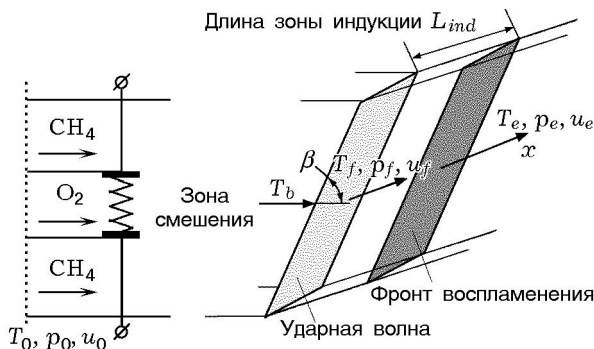


Рис. 1. Схема течения при инициировании горения в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны

разование молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ [10, 11]. При более низких значениях E/N энергия электронов преимущественно тратится на возбуждение колебательных и вращательных состояний молекулы O_2 , а при более высоких — на диссоциацию и ионизацию.

Для расчета состава кислородной плазмы использовалась модель [11], которая основана на совместном решении квазистационарного уравнения Больцмана в двухчленном приближении, кинетических уравнений для концентраций нейтральных и заряженных компонентов плазмы и одномерных уравнений газовой динамики для невязкого, нетеплопроводного газа. Численные расчеты показали, что на выходе из области разряда молярная доля заряженных компонентов (электроны, ионы O^+ , O_2^+ , O_4^+ , O^- , O_2^- , O_3^-) не превышает 10^{-6} во всем рассматриваемом диапазоне параметров газа и мощности разряда. Поэтому их присутствие в плазме при моделировании процессов воспламенения не учитывалось.

В табл. 1 приведены молярные доли компонентов кислородной плазмы (γ_i), а также значения поступательной (T) и колебательной (T_{O_2}) температур O_2 в состоянии $X^3\Sigma_g^-$, полученные при расчете разряда с $E/N = 1.1 \times 10^{-16}$ В·см² для различных значений энергии, подведенной к единице объема газа (E_s), при следующих начальных параметрах потока O_2 : $p_0 = 10^4$ Па, $T_0 = 300$ К. Отметим, что при проведении расчетов состава разрядной плазмы для различных значений M_0 сохранялось время пребывания газа в зоне разряда. Это достигалось путем изменения длины разрядной зоны по потоку. Из табл. 1 видно, что заметная концентрация молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (≥ 2 %) достигается даже при небольшом значении удельной энергии, $E_s = 1.8 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³. В то же время колебательная температура $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ при таком энергоподводе еще невелика, ≈ 790 К. Тем не менее даже при малом значении $E_s = 1.2 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³ она заметно отличается от поступательной температуры.

Как указывалось в [16, 17], при анализе процессов воспламенения и горения смесей H_2 — O_2 (воздух) за ударной волной необходимо использовать термически неравновесную модель химической кинетики. До недавнего времени считалось, что в молекулах углеводородов колебательная релаксация протекает достаточно быстро, и можно с хорошей точностью по-

Таблица 1

Молярные доли основных компонентов кислородной плазмы, а также поступательная и колебательная температуры при различных значениях E_s ($E/N = 1.1 \cdot 10^{-16}$ В · см², $T_0 = 300$ К, $p_0 = 10^4$ Па)

$E_s, 10^{-2}$ Дж/см ³	$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$O_2(a^1\Delta_g)$	$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$O(^3p)$	O_3	$T_{O_2},$ К	$T,$ К
1.2	0.995	$2.95 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$3.38 \cdot 10^{-5}$	686	322
1.8	0.921	$1.94 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$3.56 \cdot 10^{-5}$	789	333
3	0.958	$3.22 \cdot 10^{-2}$	$7.66 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3.52 \cdot 10^{-5}$	985	354
6	0.917	$6.43 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$3.09 \cdot 10^{-3}$	$3.18 \cdot 10^{-5}$	1566	400

лагать, что между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы этих молекул при горении углеводородных топлив (даже при наличии ударных волн или при детонационном режиме горения) существует термодинамическое равновесие. Однако полученные данные по измерению времен колебательной релаксации в молекуле CH_4 [18, 19] показывают, что это предположение может оказаться несправедливым. Поэтому при построении термически неравновесной модели химической кинетики учитывалось конечное время колебательно-поступательной релаксации в молекуле CH_4 . В качестве базового для данной модели принят реакционный механизм [5, 6], разработанный для анализа процессов воспламенения смеси CH_4-O_2 (воздух) при наличии в исходном газе электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Этот механизм включает также процессы с участием молекул O_3 , которые наряду с молекулами синглетного кислорода также генерируются в разряде (см. табл. 1), и содержит 251 обратимую реакцию с участием 31 компонента. Отметим, что в основе этого механизма лежит кинетическая модель [20], позволяющая с хорошей точностью описывать различные эксперименты по измерению времени задержки воспламенения в стехиометрических метанокислородных смесях. Электронно-возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ рассматриваются в этом механизме как отдельные химические компоненты со своей энтальпией образования и своими термодинамическими свойствами. Этот механизм был дополнен процессами колебательного энергообмена в смеси реагирующих молекул. Для рассматриваемого случая исходная смесь перед ударной волной содержит как двухатомные ($O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$) и трехатомные (O_3) молекулы, так и многоатомные (CH_4). За фронтом ударной

волны в заметном количестве могут возникать также двух- и трехатомные молекулы OH , H_2 , CO , H_2O , HO_2 , CO_2 и многоатомные молекулы H_2O_2 , CH_3 , CH_2O , CH_3O , C_2H_4 , C_2H_6 .

Для описания процессов колебательной релаксации в двух- и трехатомных молекулах широко используется модель локальных колебательных температур, которая предполагает наличие бальцмановского распределения молекул по колебательным уровням в каждой отдельной моде со своей колебательной температурой T_ξ ($\xi = 1, \dots, n$, где n — число мод молекул смеси). С использованием модового приближения были построены термически неравновесные модели для описания процессов за сильными ударными волнами, распространяющимися в воздухе [21, 22], и для описания процессов воспламенения при возбуждении молекулярных колебаний реагентов в смесях $H_2-O_2-O_3$ [16, 17, 23], позволившие получить достаточно хорошее соответствие экспериментальным данным.

Однако для многоатомных молекул, таких как молекулы углеводородов, модовая модель неприменима. Из-за наличия большого числа типов колебаний и, соответственно, комбинационных колебательных состояний многие состояния, принадлежащие разным модам, находятся почти в точном резонансе (имеют одинаковую энергию). Поэтому в таких молекулах колебательную релаксацию рассматривают как обмен энергией между различными группами, в которые входят колебательные состояния с близкими значениями энергии [18]. На рис. 2 показаны схемы колебательных уровней молекул CH_4 и CH_3 с выделенными каналами энергообмена между группами А, В, С для молекулы CH_4 и группами А, В, С, D для молекулы CH_3 , основное состояние обозначено буквой G. Состояния, принадлежащие моде ν_i ($i = 1, \dots, 4$), обозначены

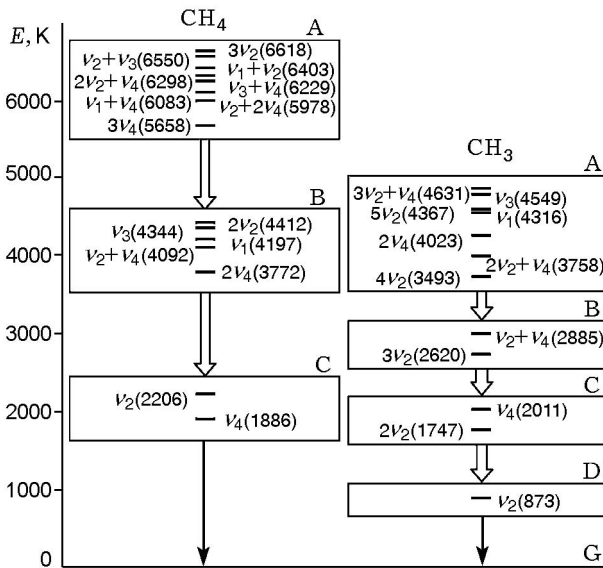


Рис. 2. Схемы колебательных уровней молекул CH₄ и CH₃ и выделенные каналы энергообмена

ны как $l\nu_i$ ($l = 1, \dots, L$), комбинационные состояния — как $l\nu_i + k\nu_j$, а энергия различных состояний приведена в скобках в градусах Кельвина. Для молекулы CH₄ константы скоростей процессов CH₄(A) → CH₄(B) (k_{AB}), CH₄(B) → CH₄(C) (k_{BC}) и CH₄(C) → CH₄(G) (k_{CG}) были измерены в [18] при $T = 300$ К. Измерения показали, что $k_{AB} \approx k_{BC} \gg k_{CG}$. Характерные времена указанных процессов при атмосферном давлении равны: $\tau_{AB} = 2.6$ нс, $\tau_{BC} = 2.2$ нс и $\tau_{CG} = 1.5$ мкс. Это означает, что с хорошей точностью распределение молекул CH₄ (и других углеводородных молекул) по колебательным уровням можно описывать распределением Больцмана с единой колебательной температурой, а релаксацию колебательной энергии рассматривать как процесс колебательно-поступательного (V-T) обмена по каналу CH₄(C) + M = CH₄(G) + M, где M — любая молекула смеси (заметим, что в молекуле CH₄ мода ν_1 не вырождена, мода ν_2 вырождена дважды, а моды ν_3 и ν_4 — трижды).

Для молекулы CH₃ и других углеводородных молекул, включенных в кинетическую модель, данных по измерению времени колебательной релаксации обнаружить не удалось. Однако как для молекулы CH₃, так и для других многоатомных углеводородных молекул (CH₂O, CH₃O и др.) энергия самого нижнего колебательного уровня существенно меньше, чем для молекулы CH₄ (энергия первого

уровня моды ν_4 составляет 1886 К). Так, например, для молекулы CH₃ энергия состояния 010⁰0⁰ (мода ν_2) равна всего 873 К. Оценки, проведенные с использованием формулы Ландау — Теллера [24], показывают, что константы скорости V-T-релаксации для этих молекул, заметно выше, чем для процесса CH₄(ν_4) + M = CH₄(G) + M. Поэтому для всех молекул, содержащих атомы C и H, кроме молекулы CH₄, предполагалось, что их колебательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными, так же, впрочем, как и для молекулы H₂O₂. В табл. 2 даны каналы межмодового колебательно-колебательного (V-V') обмена и колебательно-поступательной (V-T) релаксации, включенные в модель. Здесь же приведены обозначения констант скоростей этих процессов $W_{\xi,p}^M$ ($W_{\xi,p}^M$), где индексы ξ, p принимают значения 1, ..., 19, Σ . Цифры 1–3 отвечают колебаниям молекул O₂ в основном $X^3\Sigma_g^-$ (ν_1) и в возбужденных синглетных $a^1\Delta_g$ (ν_2) и $b^1\Sigma_g^+$ (ν_3) состояниях; $\xi, p = 4-6$ соответствуют симметричным, деформационным и асимметричным колебаниям молекул H₂O (ν_4, ν_5, ν_6); $\xi, p = 7, 8$ — колебаниям молекул H₂ (ν_7) и OH (ν_8), $\xi, p = 9-11$ и 12–14 — симметричной, деформационной и асимметричной модам молекул HO₂ ($\nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}$) и O₃ ($\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{14}$); $\xi = 15$ — колебаниям молекулы CO (ν_{15}); $\xi, p = 16-18$ — симметричной, деформационной и асимметричной модам молекулы CO₂ ($\nu_{16}, \nu_{17}, \nu_{18}$); $\xi = 19$ относится к моде молекулы CH₄ с наименьшей частотой колебаний, $p = 0$ отвечает основному колебательному состоянию любой молекулы, а $p = \Sigma$ — объединенному состоянию (11¹0, 03¹0) молекулы CO₂. Константы скоростей процессов 1, 7–10, 12, 15, 19–21 и 25–27 для M = H₂O, H₂, O₂, O₃, OH, H, O, HO₂, H₂O₂ взяты такими же, как в [17], а для M = C_nH_m и C_nH_mO_l рассчитывались по формуле

$$W_{\xi,p}^M = W_{\xi,p}^{M^*} \frac{Q_{\xi,p}^M}{Q_{\xi,p}^{M^*}}. \quad (1)$$

Здесь $Q_{\xi,p}^{M(M^*)}$ — константы скоростей, полученные с использованием формулы Милликена — Уайта [24] при $M^* = O$ для M = C, CO, CO₂, CH и при $M^* = H_2O$ для всех остальных M. Зависимости $W_{\xi,p}(T)$ для процессов межмолекулярного V-V'-обмена 11, 13, 14, 16–18, 22–24 взяты из [17], а для процессов 32–35 —

Таблица 2

Каналы E-V, V-V' и V-T-обменов, включенные в модель

1	$O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1) + M = O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0) + M$	$W_{1,0}^M$
2	$O_2(a^1\Delta_g, V=1) + M = O_2(a^1\Delta_g, V=0) + M$	$W_{2,0}^M$
3	$O_2(a^1\Delta_g, V=1) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0) = O_2(a^1\Delta_g, V=0) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1)$	$W_{2,1}$
4	$O_2(b^1\Sigma_g^+, V=1) + M = O_2(b^1\Sigma_g^+, V=0) + M$	$W_{3,0}^M$
5	$O_2(b^1\Sigma_g^+, V=1) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0) = O_2(b^1\Sigma_g^+, V=0) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1)$	$W_{3,1}$
6	$O_2(b^1\Sigma_g^+, V=1) + O_2(a^1\Delta_g, V=0) = O_2(b^1\Sigma_g^+, V=0) + O_2(a^1\Delta_g, V=1)$	$W_{3,2}$
7	$H_2O(010) + M = H_2O(000) + M$	$W_{5,0}^M$
8	$H_2O(001) + M = H_2O(100) + M$	$W_{6,4}^M$
9	$H_2O(001) + M = H_2O(020) + M$	$W_{6,5}^M$
10	$H_2O(100) + M = H_2O(020) + M$	$W_{4,5}^M$
11	$H_2O(010) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0) = H_2O(000) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1)$	$W_{5,1}$
12	$H_2(V=1) + M = H_2(V=0) + M$	$W_{7,0}^M$
13	$H_2(V=1) + H_2O(000) = H_2(V=0) + H_2O(001)$	$W_{7,6}$
14	$H_2(V=1) + H_2O(000) = H_2(V=0) + H_2O(100)$	$W_{7,4}$
15	$OH(V=1) + M = OH(V=0) + M$	$W_{8,0}^M$
16	$H_2O(001) + OH(V=0) = H_2O(000) + OH(V=1)$	$W_{6,8}$
17	$H_2O(100) + OH(V=0) = H_2O(000) + OH(V=1)$	$W_{4,8}$
18	$H_2(V=1) + OH(V=0) = H_2(V=0) + OH(V=1)$	$W_{7,8}$
19	$HO_2(001) + M = HO_2(000) + M$	$W_{11,0}^M$
20	$HO_2(100) + M = HO_2(003) + M$	$W_{9,11}^M$
21	$HO_2(010) + M = HO_2(001) + M$	$W_{10,11}^M$
22	$O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1) + HO_2(000) = O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0) + HO_2(010)$	$W_{1,10}$
23	$H_2O(100) + HO_2(000) = H_2O(000) + HO_2(100)$	$W_{4,9}$
24	$H_2O(010) + HO_2(000) = H_2O(000) + HO_2(010)$	$W_{5,10}$
25	$O_3(010) + M = O_3(000) + M$	$W_{13,0}^M$
26	$O_3(001) + M = O_3(010) + M$	$W_{14,13}^M$
27	$O_3(001) + M = O_3(100) + M$	$W_{14,12}^M$
28	$CO(V=1) + M = CO(V=0) + M$	$W_{15,0}^M$
29	$CO_2(00^01) + M = CO_2(11^10, 03^10) + M$	$W_{18,\Sigma}^M$
30	$CO_2(10^00) + M = CO_2(02^00) + M$	$W_{16,17}^M$
31	$CO_2(01^10) + M = CO_2(00^00) + M$	$W_{17,0}^M$
32	$CO_2(00^01) + CO(V=0) = CO_2(00^00) + CO(V=1)$	$W_{18,15}$
33	$CO_2(00^00) + CO(V=1) = CO_2(11^10, 03^10) + CO(V=0)$	$W_{15,\Sigma}$
34	$CO_2(00^00) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1) = CO_2(10^00) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0)$	$W_{1,16}$
35	$CO(V=1) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=0) = CO(V=0) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V=1)$	$W_{15,1}$
36	$CH_4(00^001^1) + M = CH_4(00^00^00) + M$	$W_{19,0}^M$

из [25]. Значения $W_{\xi,p}^M(T)$ для процессов 28–31 при $M = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{OH}, \text{O}_2, \text{O}$ взяты из [25], для других M рассчитывались по формуле (1), в которой $W_{\xi,p}^{M^*}$ и $Q_{\xi,p}^{M^*}$, где $M^* = \text{O}, \text{OH}$, использовались для вычисления $W_{\xi,p}^M$ при $M = \text{C}$ и CH соответственно, а $W_{\xi,p}^{M^*}$ и $Q_{\xi,p}^{M^*}$ с $M^* = \text{H}_2\text{O}$ — для определения $W_{\xi,p}^M$ с $M = \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_3, \text{C}_n\text{H}_m\text{O}_l, \text{C}_n\text{H}_m$. Зависимость $W_{19,0}^M$ для всех M определялась по формуле

$$W_{19,0}^M(T) = W_{19,0}^{\text{CH}_4}(T = 300 \text{ K}) \frac{W_{5,0}^{\text{H}_2\text{O}}(T)}{W_{5,0}^{\text{H}_2\text{O}}(T = 300 \text{ K})}.$$

Здесь $W_{5,0}^{\text{H}_2\text{O}}(T)$ — температурная зависимость константы скорости V-T-релаксации деформационной моды молекулы H_2O при столкновении с $M = \text{H}_2\text{O}$; $W_{19,0}^{\text{CH}_4}(T = 300 \text{ K})$ — значение константы скорости V-T-релаксации колебательной энергии в молекуле CH_4 (k_{CG}), измеренное в [18].

Константы скорости процессов V-T-релаксации мод ν_2 и ν_3 реакций 2, 4 находили по формуле

$$W_{\xi,0}^M = W_{1,0}^M \frac{Q_{\xi,0}^M}{Q_{1,0}^M}, \quad \xi = 2, 3.$$

Здесь $Q_{\xi,0}^M$ и $Q_{1,0}^M$ — константы скорости V-T-релаксации для мод ξ и ν_1 , рассчитанные по формуле Миликена — Уайта. Константы скоростей процессов 3, 5, 6 вычислялись по модели [26].

В модовой термически неравновесной модели константы скоростей химических реакций k_q зависят не только от поступательной, но и от колебательных температур вступающих в реакцию компонентов:

$$k_q = \varphi_q(T, T_\xi) k_q^e(T),$$

где $k_q^e(T)$ — константа скорости q -й химической реакции в равновесных условиях ($T_\xi = T$), $\varphi_q(T, T_\xi)$ — фактор неравновесности. Для вычисления последнего было предложено несколько моделей (см., например, [24]), однако при $T \leq 3500 \text{ K}$ большинство из них дают близкие результаты. В данной работе, как и в [17], использовалась формула

$$\varphi_q(T, T_\xi) = \frac{\prod_{\xi=1}^{b_q} [1 - \exp(-\theta_\xi/T_\xi)]^{-g_\xi}}{\prod_{\xi=1}^{b_q} [1 - \exp(-\theta_\xi/T)]^{-g_\xi}} \times \exp \left[\frac{E_q^*}{K_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{\sum_{\xi=1}^{b_q} \beta_{q\xi}^2}{\sum_{\xi=1}^{b_q} \beta_{q\xi}^2 T_\xi} \right) \right].$$

Здесь θ_ξ — характеристическая колебательная температура ξ -го колебания, а g_ξ — кратность его вырождения; $\beta_{q\xi}$ — коэффициенты разложения q -й реакции по координатам нормальных колебаний; b_q — число мод, участвующих в q -й реакции; E_q^* — энергия, соответствующая некоторому колебательному уровню, являющемуся «узким горлом» при переходе колебательно-возбужденных молекул, участвующих в q -й реакции, в квазинепрерывный (по энергии) континуум; K_B — постоянная Больцмана. Значения $\beta_{q\xi}$ и E_q^* определялись так же, как в [17].

Заметим, что для эндоэргических реакций с участием электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ величина k_q^e зависит от энергии возбужденного состояния [4, 5]. В данной работе зависимости $k_q^e(T)$ для прямых и обратных химических реакций приняты такими же, как в [5, 6]. В рассматриваемой термически неравновесной модели процессы тушения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + M = \text{O}_2(a^1\Delta_g) + M$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g) + M = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + M$ являются по сути процессами электронно-колебательного (E-V) обмена, в которых энергия электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ переходит в колебания молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, а в процессе электронно-электронного (E-E) обмена $2\text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ возбуждаются и колебания молекулы O_2 в состояниях $b^1\Sigma_g^+$ и $X^3\Sigma_g^-$. Важным параметром модовой модели является колебательная энергия молекулы, образующейся в элементарной химической реакции. В данной работе ее значение определялось так же, как в [23].

Очевидно, что любая модель должна адекватно описывать имеющиеся экспериментальные данные по задержкам воспламенения при отсутствии в смеси избыточного (по сравнению с равновесным) количества молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$

Таблица 3

Измеренные и рассчитанные значения времени задержки воспламенения в смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$

[CH ₄], %	[O ₂], %	[Ar], %	ϕ	ρ_0 , моль/см ³	T_0 , К	p_0 , атм	τ_{ind} , мкс			
							эксперимент [29]	расчет		
								данная работа	GRI_Mech 3.0 [27]	Konnov 0.4 [28]
3	6	91	1	$6 \cdot 10^{-5}$	1650	8.12	268	249	182.8	133.6
3	3	94	2	$6 \cdot 10^{-5}$	2000	9.85	45.8	38.9	24.6	24.72
1.5	6	92.5	0.5	$6 \cdot 10^{-5}$	2000	9.85	17.9	17	11.1	9.37
1.5	3	95.5	1	$6 \cdot 10^{-5}$	1650	8.12	436	461	342.2	250.3
2.12	4.24	93.64	1	$6 \cdot 10^{-5}$	1808	8.90	99	94	60.2	50.59
8.48	16.97	74.55	1	$1.5 \cdot 10^{-5}$	1808	2.23	99	107	57.5	46.25
9.5	19	71.5	1	$2 \cdot 10^{-5}$	1400	2.30	1512	1546	1645.4	945.8
9.5	19	71.5	1	$2 \cdot 10^{-5}$	1500	2.46	549	665	540.6	360.2
9.5	19	71.5	1	$2 \cdot 10^{-5}$	1600	2.63	226	306	203	138.2

и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Для тех условий, где термическая неравновесность не проявляется или слабо влияет на изменение газодинамических параметров (проточный реактор, воспламенение за фронтом отраженной от торца ударной волны), термически равновесные и термически неравновесные модели, учитывающие процессы с возбужденными атомами и молекулами, должны давать одинаковые результаты.

В настоящее время для описания воспламенения/горения смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ (воздух) применяется несколько термически равновесных моделей. Наиболее известные из них — модель GRI_Mech 3.0 [27] и модель Коннова в различных модификациях [28]. В табл. 3 представлено сравнение времен задержки воспламенения, измеренных в работе [29] при различных значениях давления p_0 , температуры T_0 и соотношения топливо/окислитель ϕ , рассчитанных по модели данной работы и моделям [27, 28]. Видно, что модель данной работы (результаты расчета для условий эксперимента по термически равновесной и по термически неравновесной моделям практически совпадают) позволяет лучше описать экспериментальные данные, чем модели GRI_Mech 3.0 [27] и Konnov 0.4 [28]. Разработанная в данной работе термически неравновесная модель с участием электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ позволяет также получать в равновесном состоянии системы бальцмановское распределение молекул O_2 по состояниям $X^3\Sigma_g^-$,

$a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ в продуктах сгорания, что является одним из критериев адекватности термически неравновесных моделей.

Система уравнений, описывающая процессы в химически реагирующем колебательно-неравновесном газе за фронтом ударной волны, включает уравнения неразрывности, сохранения импульса и энергии, а также уравнения для изменения концентраций компонентов и релаксационные уравнения для определения среднего запаса колебательных квантов в каждой моде молекулярных компонентов в реагирующей смеси [17]. Граничными условиями для данной системы уравнений служат параметры газа за фронтом ударной волны, которые определяются по известным соотношениям Гюгонио в предположении неизменности химического состава и колебательных температур при переходе через фронт ударной волны. При записи релаксационных уравнений полагалось, что между модами ν_{12} и ν_{14} молекулы O_3 и между модами ν_{17} и ν_{16} молекулы CO_2 существует точный резонанс ($\theta_{12} = \theta_{14}$ и $\theta_{17} = 2\theta_{16}$, где θ_ξ — характеристическая колебательная температура ξ -й моды), а в молекуле CH_4 все моды находятся в резонансе.

КИНЕТИКА ИНИЦИИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

В общем случае энергия разряда может быть затрачена не только на возбуждение элек-

тронных состояний молекулярного кислорода, но и на нагрев газа. Рассмотрим, к каким особенностям в кинетике воспламенения смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ может привести возбуждение молекул O_2 электрическим разрядом при $E/N = 1.1 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ по сравнению со случаем простого нагрева среды. Анализ проведем для стехиометрической смеси, которая в первом случае состоит из метана и компонентов кислородной плазмы (см. табл. 1), а во втором — из метана и молекулярного кислорода $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$. Естественно, что во втором случае температура смеси выше, чем в первом. На рис. 3 показано изменение температуры газа за фронтом ударной волны (число Маха $M_0 = 8$, угол наклона фронта $\beta = 25^\circ$) для двух рассматриваемых случаев при различных значениях удельной энергии, вкладываемой в газ в разряде, E_s . Здесь же для сравнения показана зависимость $T(x)$ для смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в отсутствие какого-либо воздействия ($T_0 = 300 \text{ К}$, $p_0 = 10^4 \text{ Па}$). Из представленных зависимостей видно, что активация (возбуждение) молекул O_2 электрическим разрядом приводит к более значитель-

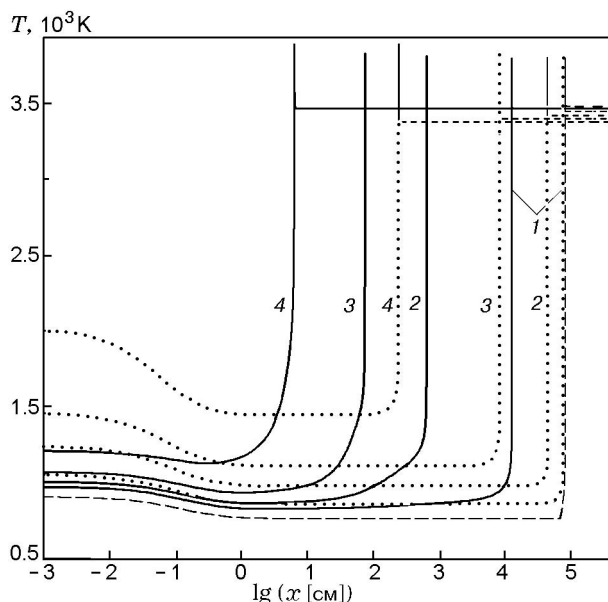


Рис. 3. Изменение температуры газа за фронтом ударной волны ($\beta = 25^\circ$) при активации молекул O_2 электрическим разрядом (сплошные линии) и при расходовании всей энергии разряда на нагрев смеси (пунктирные линии) при $p_0 = 10^4 \text{ Па}$, $M_0 = 8$:

кривые 1–4 — $E_s = 1.2 \cdot 10^{-2}$, $1.8 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^3$ соответственно, штриховая линия — $E_s = 0$

ному сокращению длины зоны индукции L_{ind} (определялась как расстояние от фронта ударной волны до сечения с максимальным градиентом температуры), чем простой нагрев среды, несмотря на то, что температура газа за фронтом в последнем случае заметно выше. Величина этого сокращения зависит от энергии, вложенной в газ, параметров потока и угла наклона фронта ударной волны. Кроме того, при активации молекул O_2 электрическим разрядом достигаются более высокие значения температуры и давления в продуктах сгорания по сравнению со случаем теплового воздействия.

В табл. 4 приведены данные расчета параметров потока перед фронтом (T_b), непосредственно за фронтом ударной волны (T_f) и в конце зоны горения (T_e , p_e), а также длина зоны индукции при горении стехиометрической метанокислородной смеси ($p_0 = 10^4 \text{ Па}$, $M_0 = 8$) за фронтом ударной волны ($\beta = 25^\circ$) для двух рассматриваемых способов подвода энергии к потоку. Так, например, при $E_s = 3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^3$ в случае нагрева среды температура газа за фронтом $T_f = 1461 \text{ К}$, а температура продуктов сгорания $T_e = 3405 \text{ К}$, в то же время при активации молекул O_2 разрядом $T_f = 1072 \text{ К}$, а $T_e = 3466 \text{ К}$. Это говорит о том, что при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом большая доля химической энергии молекул превращается в тепловую энергию по сравнению со случаем простого

Таблица 4

Параметры потока перед и за фронтом ударной волны и в конце зоны горения, а также длина зоны индукции при различных способах подвода энергии E_s к потоку смеси CH_4/O_2 ($p_b = 10^4 \text{ Па}$, $M_b = 8$, $\beta = 25^\circ$)

Способ подвода энергии	$E_s, 10^{-2} \text{ Дж/см}^3$	$T_b, \text{ К}$	$T_f, \text{ К}$	$T_e, \text{ К}$	$p_e, \text{ кПа}$	$L_{ind}, \text{ см}$
Возбуждение молекул O_2	1.2	322	975	3470	766	12802
	1.8	333	1009	3470	734	651
	3.0	354	1072	3466	677	75.4
	6.0	400	1212	3467	586	6.36
Нагрев смеси	0	300	909	3484	854	83091
	1.2	349	1056	3450	681	77529
	1.8	410	1242	3424	550	44569
	3.0	483	1461	3405	452	8293
	6.0	663	2009	3384	318	246

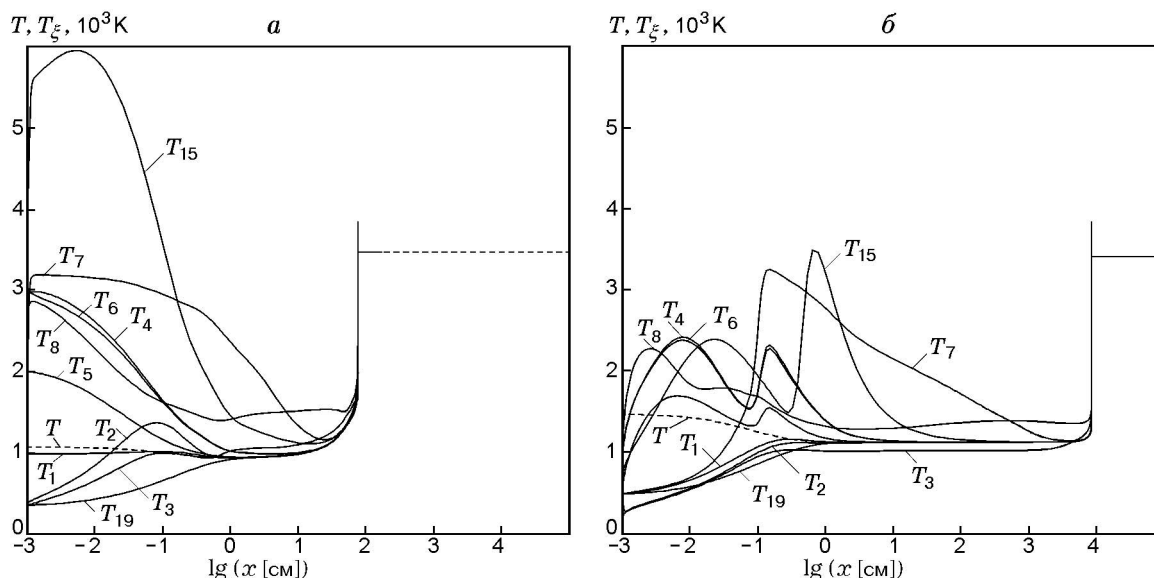


Рис. 4. Изменение поступательной (штриховая линия) и колебательных температур (T_ξ , $\xi = 1-8, 15, 19$) в релаксационной зоне ударной волны ($\beta = 25^\circ$, $M_0 = 8$, $p_0 = 10^4$ Па) при активации молекул O_2 электрическим разрядом (а) и при нагреве среды (б) при $E_s = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³

го нагрева среды, а длина зоны индукции при этом в 110 раз меньше. Отметим также характерное уменьшение температуры газа в зоне, примыкающей к фронту ударной волны, которое заметно сильнее проявляется при тепловом воздействии разряда.

На рис. 4 показано изменение поступательной (T) и колебательных (T_ξ) температур основных компонентов: $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ (T_1), $O_2(a^1\Delta_g)$ (T_2), $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (T_3), H_2O (T_4, T_5, T_6), H_2 (T_7), OH (T_8), CO (T_{15}), CH_4 (T_{19}) — за фронтом ударной волны ($M_0 = 8$, $\beta = 25^\circ$) при $E_s = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³, $p_0 = 10^4$ Па для случаев, когда энергия разряда идет на активацию молекул O_2 и на нагрев смеси. Видно, что уменьшение T за фронтом волны в случае простого нагрева газа обусловлено возбуждением молекулярных колебаний CH_4 и O_2 . Непосредственно за фронтом $T_1 = T_{19} < T_f$ и часть энергии поступательного движения молекул идет на возбуждение молекулярных колебаний CH_4 и O_2 вследствие V-T-обмена. В случае активации молекул O_2 электрическим разрядом при $E_s = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³, $M_0 = 8$, $\beta = 25^\circ$ колебательная температура T_1 молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ близка к T_f и поступательная энергия идет только на возбуждение колебаний молекулы CH_4 . Именно поэтому уменьшение T за фронтом ударной волны в случае нагрева среды заметно выше,

чем при активации молекул O_2 электрическим разрядом. Чем выше значение E_s , тем больше значение T_b и соответственно T_f при нагреве среды электрическим разрядом и, следовательно, большая доля поступательной энергии молекул тратится на возбуждение колебаний молекул CH_4 и O_2 . Поэтому с увеличением E_s падение температуры газа за фронтом усиливается (см. рис. 3). Следует также отметить и появление за фронтом колебательно-возбужденных молекул OH , H_2O , H_2 , CO и CO_2 , а в случае присутствия в исходной смеси электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (активация молекул O_2 электрическим разрядом) — еще и колебательно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Последние образуются вследствие E-V-обмена $O_2(b^1\Sigma_g^+) + M = O_2(a^1\Delta_g, V) + M$. Возбуждение молекул OH , H_2O , H_2 , CO и CO_2 в обоих случаях происходит вследствие реакций $H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-, V) = 2OH(V)$, $H_2 + O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+) = 2OH(V)$, $OH + H_2 = H_2O(V_1V_2V_3) + H$, $H + H + M = H_2(V) + M$, $CH_3 + HCO = CH_4 + CO(V)$, $CO + HO_2 = OH + CO_2(V_1V_2V_3)$, $CO + O_2 = CO_2(V_1V_2V_3) + O$. Однако при активации молекул O_2 колебательные температуры всех основных компонентов выше, чем при нагреве смеси. Термическая неравновесность за фронтом ударной волны проявляется только при $x \leq L_{ind}$. После

воспламенения смеси между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы молекул устанавливается термодинамическое равновесие.

В случае активации молекул O_2 электрическим разрядом присутствие в исходной смеси колебательно- и электронно-возбужденных молекул O_2 , а также в небольших количествах атомов O и молекул O_3 существенно меняет кинетику химических реакций в зоне индукции. На рис. 5 показано изменение молярных долей важнейших компонентов смеси за фронтом ударной волны для двух случаев подвода энергии к смеси — активация молекул O_2 и нагрев при одинаковом значении $E_s = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³. Видно, что в случае активации молекул O_2 практически сразу за фронтом ударной волны, помимо метильного радикала CH_3 (он образуется и при простом нагреве среды), возникают радикалы OH и атомы H , которые практически отсутствуют на начальной стадии процесса при тепловом воздействии. Образование активных радикалов OH , CH_3 и атомов H , являющихся носителями цепного механизма, сопровождается одновременным уменьшением концентраций молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и O_3 , при этом концентрация атомов O , также являющихся носителями цепи, некоторое время остается практически постоянной. При нагреве смеси ($T_b = 483$ К) на начальной стадии процесса, помимо CH_3 , образуются в основном компоненты HO_2 , H_2O и CH_2O . Это означает, что развитие цепного механизма в смеси CH_4-O_2 при активации молекул O_2 и при нагреве смеси происходит по-разному.

На рис. 6 показаны схемы развития цепи в обычной метанокислородной (воздушной) смеси и в смеси, содержащей электронно- и колебательно-возбужденные молекулы O_2 , атомы O и молекулы O_3 , которые возникают при активации молекул O_2 электрическим разрядом. При нагреве смеси CH_4-O_2 до не слишком высоких температур ($T \leq 1200$ К) основной реакцией инициирования цепи является реакция $CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$. Далее цепной процесс развивается по нескольким каналам. Первый — это образование радикалов OH в реакциях $HO_2 + O_2 = OH + O_3$ и $CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$. Далее радикалы OH взаимодействуют с CH_4 в реакции $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$, замыкая одну из цепей. Второй канал развития цепи — реакция $CH_3 + O_2 = CH_3O + O$, в которой образуются активные

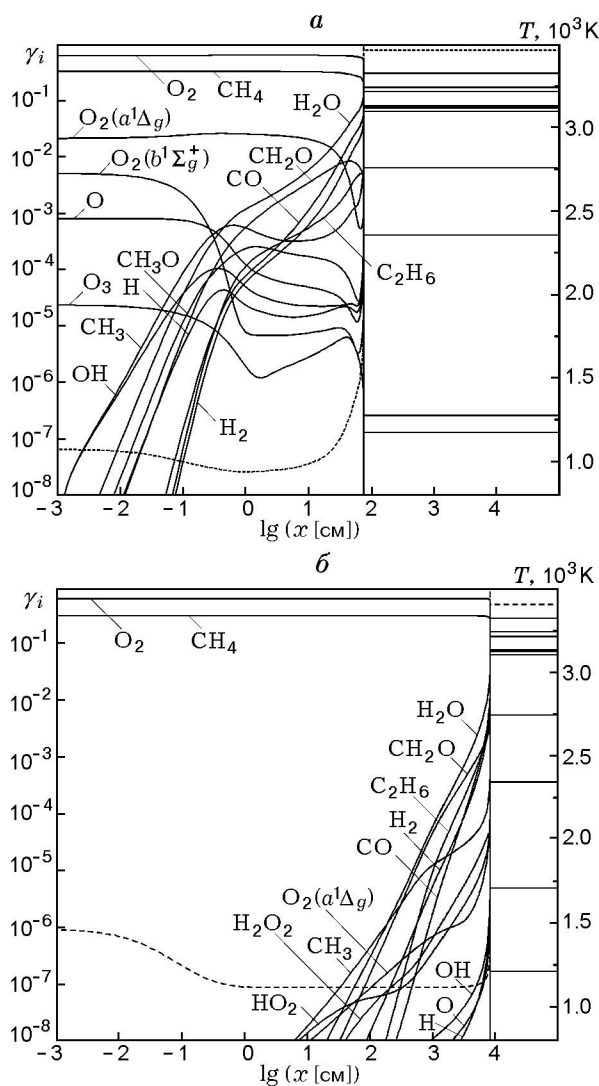


Рис. 5. Изменение молярных долей компонентов за фронтом ударной волны ($\beta = 25^\circ$) при активации молекул O_2 электрическим разрядом (а) и при расходовании всей энергии разряда на нагрев смеси (б) при $E_s = 3 \times 10^{-2}$ Дж/см³

атомы O . Далее атомы O взаимодействуют с исходным топливом CH_4 в реакции разветвления цепи $CH_4 + O = CH_3 + OH$. Третий канал развития цепного механизма связан с диссоциацией CH_3O : $CH_3O + M = CH_2O + H + M$, в результате которой образуются активные атомы H . Последние взаимодействуют с CH_4 в реакции продолжения цепи $CH_4 + H = CH_3 + H_2$, продуктами которой являются метильный радикал и молекулярный водород. Концентрация последнего перед воспламенением достаточно велика ($\gamma_{H_2} \approx 10^{-3}$) и даже превосходит кон-

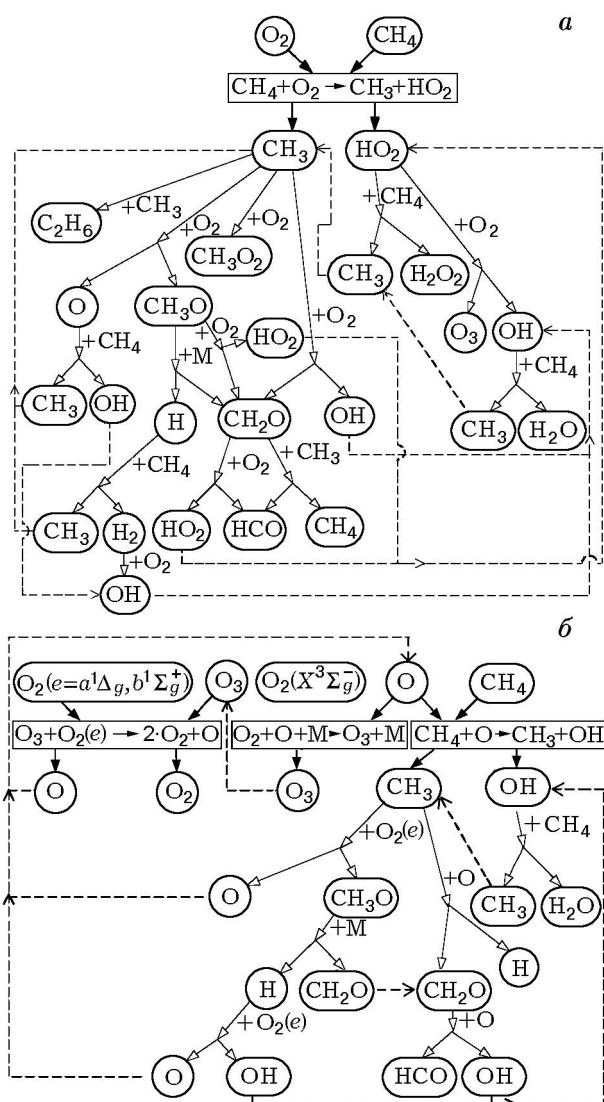


Рис. 6. Схемы развития цепного механизма в смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ при нагреве среды (а) и при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом (б)

центрацию радикалов CH_3 . Поэтому на определенном этапе существенной становится еще одна реакция инициирования цепи: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$. На начальной стадии образования активных радикалов следует отметить важную роль частиц HO_2 , участвующих в реакции инициирования цепи (первый канал образования радикалов OH). Замедление процесса воспламенения в метаноокислородной смеси обусловлено реакциями обрыва цепи $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$, которые при невысоких температурах протекают весьма ин-

тенсивно.

В случае активации молекул O_2 электрическим разрядом процесс образования активных атомов и радикалов протекает иначе. Важную роль в процессе образования атомов O играет реакция $\text{O}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+) = 2\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}$. Именно в результате этой реакции концентрация атомов O на некотором начальном промежутке времени остается практически постоянной (см. рис. 5). Атомарный кислород реагирует с CH_4 в реакции разветвления цепи $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$, продуктами которой являются активные радикалы CH_3 и OH . Далее происходит разветвление процесса. Первый канал развития цепи связан с метильным радикалом. Радикалы CH_3 реагируют с возбужденными молекулами $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в реакции $\text{CH}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+) = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$, а атомы O вступают в реакцию с метильными радикалами $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, продуктами которой являются активные радикалы CH_2O и атомы H . Последние также образуются при диссоциации молекул CH_3O . Концентрация атомов H в зоне индукции в этом случае существенно выше, чем при нагреве смеси (см. рис. 5). Поэтому здесь существенную роль играет реакция разветвления цепи $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+) = \text{O} + \text{OH}$, ускоряющая образование носителей цепного механизма — атомов O и радикалов OH (реакции с возбужденными молекулами $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ протекают значительно быстрее, чем с невозбужденными молекулами O_2). Другой канал развития цепного процесса связан с радикалами OH , которые реагируют с CH_4 (так же, как и в случае нагрева смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$) с образованием CH_3 и H_2O . Конечно, эти два канала тесно связаны друг с другом через радикалы CH_3 и OH . Следует отметить, что в случае активации молекул O_2 роль реакций обрыва цепи становится значительно меньше, чем при нагреве среды.

Длина зоны индукции зависит не только от величин E_s и T_b , но и от других параметров потока: давления p_b , интенсивности ударной волны, которая, в свою очередь, определяется числом Маха потока M_b и углом наклона фронта ударной волны. На рис. 7 показана зависимость длины зоны индукции от давления смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ в случаях активации молекул O_2 электрическим разрядом и нагрева смеси при различных значениях E_s . Видно, что во всем диапазоне рассматриваемых зна-

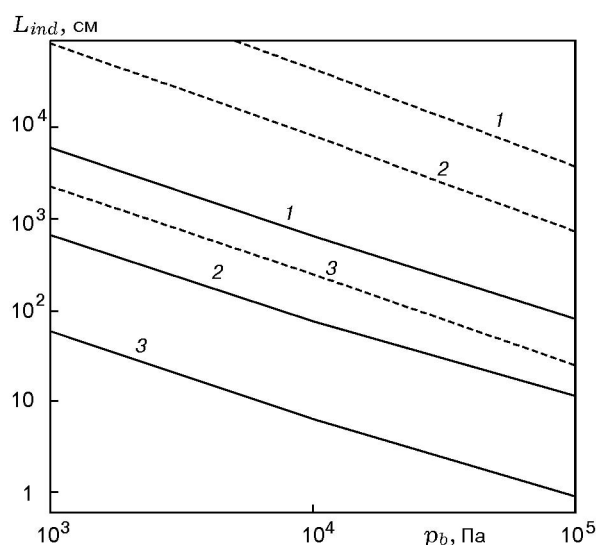


Рис. 7. Зависимость длины зоны индукции от начального давления смеси при инициировании горения за фронтом ударной волны ($\beta = 25^\circ$, $M_0 = 8$) путем активации молекул O_2 электрическим разрядом и при нагреве смеси (сплошные и штриховые линии соответственно) при $E_s = 1.8 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³ (кривые 1–3)

чений p_b активация молекул O_2 в десятки и даже сотни раз эффективнее с точки зрения уменьшения длины зоны индукции, чем простой нагрев газа. При атмосферном давлении в исходной смеси даже при небольшой энергии разряда ($E_s = 1.8 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³) в случае активации молекул O_2 возможно инициирование горения метаноокислородной смеси на расстоянии ≈ 1 м от фронта (давление газа за фронтом ударной волны в этом случае $p_f = 1.3$ МПа). В то же время при нагреве среды электрическим разрядом с той же энергией даже при $p_b = 10^5$ Па не удастся получить $L_{ind} < 70$ м. При $E_s = 6 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³ в случае активации молекул O_2 воспламенение смеси происходит практически сразу за фронтом ($L_{ind} \approx 1$ см). Изменяя энергию, подводимую к газу в разряде, в случае активации молекул O_2 можно сохранять необходимую величину L_{ind} при изменении давления среды, т. е. управлять процессом горения смеси CH_4-O_2 в сверхзвуковом потоке.

Определим теперь количество энергии, переходящей в тепло, при горении смеси CH_4-O_2 в случае активации молекул O_2 электрическим разрядом и при тепловом способе инициирования горения. Сравнение проведем для слу-

Таблица 5
Газодинамические параметры исходной смеси и продуктов горения, а также значения энергии, подведенной к газу, и энергии, перешедшей в тепло

Метод инициирования горения	T_b , К	T_e , К	p_e , кПа	M_e	ΔH_{ch} , Дж/г	E_m , Дж/г
Возбуждение O_2	354	3 466	691	1.65	3 273	190
Нагрев смеси	750	3 382	286	2.76	2 214	582

чая, когда оба эти метода позволяют получить одинаковую длину зоны индукции при одних и тех же значениях p_b , M_b и β . Расчеты показывают, что при $M_0 = 8$, $p_0 = 10^4$ Па, $T_0 = 300$ К, $\beta = 25^\circ$ для того, чтобы обеспечить такую же длину зоны индукции, как и в случае активации молекул O_2 электрическим разрядом с $E_s = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³, необходимо нагреть смесь до $T_b = 750$ К. При этом температура газа за фронтом ударной волны $T_f = 2 271$ К (при активации молекул O_2 $T_f = 1 072$ К). Длина зоны индукции в обоих случаях составляет 75.4 см. В табл. 5 приведены: энергия, подведенная к единице массы газа, — $E_m = E_s/\rho$ (где ρ — плотность газа), которая при обоих способах инициирования горения обеспечивает значение $L_{ind} = 75.4$ см; химическая энергия ΔH_{ch} , выделяемая при горении; значения T_e , p_e и M_e для двух рассматриваемых способов подвода энергии. Из представленных результатов следует, что при возбуждении (активации) молекул O_2 электрическим разрядом необходимо затратить в 3 раза меньше энергии для воспламенения смеси на расстоянии 75.4 см от фронта, чем при нагреве газа. Кроме того, в случае активации молекул O_2 большая доля химической энергии переходит в тепловую в процессе горения (выигрыш по ΔH_{ch} при рассматриваемых условиях составляет 48 %).

Большее тепловыделение в сверхзвуковом потоке в случае активации молекул O_2 электрическим разрядом приводит к более сильному изменению газодинамических параметров газа. Так, например, конечное значение давления газа при активации O_2 почти в 2.5 раза выше, чем при нагреве смеси. Выше и значение T_e , хотя, конечно, отличие существенно меньше. Эта тенденция сохраняется и при других параметрах газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активация молекулярного кислорода в специально организованном электрическом разряде с приведенной напряженностью электрического поля $E/N = 1.1 \cdot 10^{-16}$ В·см² приводит, помимо возбуждения молекул O₂ в синглетные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, также и к генерации в небольших количествах колебательно-возбужденных молекул O₂, атомов O и молекул O₃. Присутствие этих компонентов в кислородной плазме вызывает появление новых каналов образования активных радикалов CH₃, OH, атомов O и H и к интенсификации цепных реакций в смеси, состоящей из метана и кислородной плазмы, по сравнению с метанокислородной смесью. Это способствует значительному ускорению воспламенения в сверхзвуковом потоке за фронтом наклонной ударной волны. Даже при небольшой энергии, вложенной в молекулы O₂ в разряде с $E_s = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³, удается воспламенить смесь при низкой температуре газа за фронтом ($T_f \approx 1070$ К) и давлении за фронтом, близком к атмосферному, на расстоянии $L_{ind} \leq 1$ м, хотя при нагреве смеси CH₄—O₂ тем же количеством энергии воспламенение при указанных параметрах практически не реализуется ($L_{ind} \approx 80$ м). Важную роль при воспламенении за фронтом ударной волны играет нарушение термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул. Из-за присутствия колебательно-возбужденных молекул O₂ в кислородной плазме и меньшей температуры за фронтом ударной волны изменение параметров в релаксационной зоне ударной волны, обусловленное возбуждением молекулярных колебаний реагентов, меньше в случае активации молекул O₂, чем при нагреве среды тем же количеством энергии, выделившейся в разряде. Возможность инициирования горения при низких температурах газа за фронтом ударной волны в случае возбуждения молекул O₂ электрическим разрядом позволяет получить более высокую эффективность преобразования химической энергии молекул в тепловую по сравнению с традиционным тепловым методом инициирования горения. Энергетический выигрыш по выделившейся в процессе горения энергии для стехиометрической смеси CH₄—O₂ может достигать ≈ 50 %. Больше энергетическое выделение в процессе горения приводит и к более высоким значе-

ниям температуры и давления в продуктах сгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brown R. C.** A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // *Combust. Flame*. 1985. V. 62, N 1. P. 1–12.
2. **Старик А. М., Даутов Н. Г.** О возможности ускорения горения смеси H₂ + O₂ при возбуждении колебательных степеней свободы молекул // *Докл. АН*. 1994. Т. 336, № 5. С. 617–622.
3. **Старик А. М., Титова Н. С.** Низкотемпературное иницирование детонационного горения газовых смесей в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекулярного кислорода в состоянии O₂($a^1\Delta_g$) // *Докл. АН*. 2001. Т. 380, № 3. С. 332–337.
4. **Старик А. М., Титова Н. С.** О возможности инициирования горения смесей CH₄—O₂ (воздух) при возбуждении молекул O₂ лазерным излучением // *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40, № 5. С. 3–15.
5. **Старик А. М., Титова Н. С.** Об интенсификации окисления богатых метановоздушных смесей при возбуждении молекул O₂ в состоянии $a^1\Delta_g$ // *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47, № 4. С. 504–513.
6. **Старик А. М., Луховицкий Б. И.** О механизмах интенсификации горения при одновременном возбуждении колебательных и электронных состояний реагирующих молекул // *Докл. АН*. 2005. Т. 402, № 3. С. 333–338.
7. **Eisenberg W. C., Snelson A., Butler R., Taylor K., Murray R. W.** Gas phase generation of O₂($a^1\Delta_g$) at atmospheric pressure by direct laser excitation // *J. Photochem*. 1984. V. 25, N 3. P. 439–448.
8. **Райзер Ю. П.** Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
9. **Capitelli M., Ferreira C. M., Gordietz B. F., Osipov A. I.** *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Springer Series on Atomic Optical, and Plasma Physics. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2000.
10. **Napartovich A. P., Deryugin A. A., Kochetov I. V.** Discharge production of the singlet delta oxygen for an iodine laser // *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2001. V. 34, N 12. P. 1827–1833.
11. **Naumov V. V., Zhdanok S. A., Starik A. M., Cenian A., Chernukho A. P.** Modeling of singlet oxygen production in nonequilibrium O₂ gas discharge plasma // *Nonequilibrium Processes and their Applications*. Contributed Papers. Minsk, 2002. P. 62–66.
12. **Ionin A. A., Klimachev Yu. M., Kotkov A. A., Kochetov I. V., Napartovich A. P., Seleznev L. V., Sinityn D. V.,**

- Hager G. D. Non-self-sustained electric discharge in oxygen gas mixtures: singlet delta oxygen production // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36, N 8. P. 982–989.
13. Vasiljeva A. N., Klopovskiy K. S., Kovalov A. S., Lopaev D. V., Mankelevich Y. A., Popov N. A., Rakhimov A. T., Rakhimova T. V. On the possibility of $O_2(a^1\Delta_g)$ production by a non-self-sustained discharge for oxygen-iodine laser pumping // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37, N 17. P. 2455–2468.
 14. Stafford D. S., Kushner M. J. $O_2(^1\Delta)$ production in He/ O_2 mixtures in flowing low pressure plasmas // J. Appl. Phys. 2004. V. 96, N 5. P. 2451–2465.
 15. Hicks A., Norberg S., Shawcross P., Lempert W. R., Rich J. W., Adamovich I. V. Singlet oxygen generation in a high pressure non-self-sustained electric discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 3812–3824.
 16. Starik A. M., Titova N. S. Effects of thermal nonequilibrium in combustion // AIAA Paper. N 99-3637. 1999.
 17. Старик А. М., Титова Н. С. О кинетических механизмах инициирования горения водородовоздушных смесей в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекулярных колебаний исходных реагентов // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71, № 8. С. 1–12.
 18. Klaassen J. J., Coy S. L., Steinfeld J. I., Abel B. Direct measurement of rotational and vibrational relaxation in methane overtone levels by time resolved infrared double-resonance spectroscopy // J. Chem. Phys. 1994. V. 101, N 12. P. 10533–10547.
 19. Menard-Bourcin F., Boursier C., Doyennette L., Menard J. Rovibrational energy transfer in methane excited to $2\nu_3$ in CH_4-N_2 mixtures from double-resonance measurements // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105, N 51. P. 11446–11454.
 20. Даутов Н. Г., Старик А. М. К вопросу о выборе кинетической схемы горения метана в воздухе // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 2. С. 207–230.
 21. Knab O., Frühauf H.-H., Messerschmid E. W. Theory and validation of the physically consistent coupled vibration-chemistry-vibration model // J. Thermophys. Heat Transfer. 1995. V. 9, N 2. P. 219–226.
 22. Sarma G. S. R. Physico-chemical modelling in hypersonic flow simulation // Progress in Aerospace Sciences. 2000. V. 36. P. 281–349.
 23. Луховицкий Б. И., Старик А. М., Титова Н. С. О возможности интенсификации цепных процессов в горючих смесях при возбуждении молекулярных колебаний реагентов лазерным излучением // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 4. С. 29–38.
 24. Chernyi G. G., Losev S. A., Macheret S. O., Potapkin B. V. Physical and chemical processes in gas dynamics: cross sections and rate constants // Prog. Astronaut. Aeronaut. 2002. V. 196.
 25. Сальников В. А., Старик А. М. Численный анализ энергетических характеристик газодинамических лазеров на продуктах сгорания углеводородных топлив // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33, № 1. С. 121–133.
 26. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model // J. Thermophys. Heat Transfer. 1998. V. 12, N 1. P. 57–65.
 27. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr., Lissianski V. V., Qin Z. GRI Mech 3. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 28. Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. 1998. Release 0.4 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
 29. Frenklach M., Bornside D. E. Shock-initiated ignition in methane-propane mixtures // Combust. Flame. 1984. V. 56, N 1. P. 1–27.

*Поступила в редакцию 20/II 2007 г.,
в окончательном варианте — 12/IX 2007 г.*