

ОБ УСКОРЕНИИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ O_2 В СОСТОЯНИИ $a^1\Delta_g$

В. Е. Козлов, А. М. Старик, Н. С. Титова

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

Анализируется возможность увеличения скорости распространения ламинарного пламени в водородовоздушной смеси при возбуждении молекул O_2 в синглетное состояние $a^1\Delta_g$. Показано, что наличие в кислороде 10 % молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ приводит к заметному (до 50 %) ускорению выгорания смеси. При этом увеличивается температура продуктов сгорания, а также концентрации H_2O , NO и других компонентов смеси. Наибольшее влияние молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ проявляется при горении бедных смесей, наименьшее — богатых. Обусловлены эти эффекты интенсификацией цепного механизма при наличии в водородовоздушной смеси сверхравновесного количества возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$.

Ключевые слова: водородовоздушная смесь, синглетный кислород, ламинарное пламя.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления процессами воспламенения и горения различных смесей путем возбуждения колебательных либо электронных степеней свободы реагирующих молекул достаточно давно обсуждается в литературе [1–3]. Известно, что колебательно- и электронно-возбужденные молекулы в десятки и даже сотни раз более реакционноспособны, чем невозбужденные [4–6]. Ранее было показано, что возбуждение колебаний молекул или их электронных состояний может приводить к снижению температуры воспламенения, уменьшению периода индукции, инициированию детонационной волны в сверхзвуковом потоке на небольших расстояниях от зоны воздействия и даже позволяет увеличить эффективность преобразования химической энергии в тепловую [3, 7, 8]. При этом оказалось, что весьма значительного сокращения временных и пространственных характеристик процесса можно добиться при небольших значениях энергии, затраченной на возбуждение реагентов.

Весьма эффективным методом ускорения процесса воспламенения является использование электронно-возбужденных молекул O_2 ($O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$) для интенсификации цепных реакций в водородовоздушных и углеводородовоздушных смесях. Возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ являются ме-

тастабильными и образуются в электрическом разряде при воздействии на молекулярный кислород резонансного лазерного излучения либо при фотодиссоциации молекул O_3 . Как в электрическом разряде, так и при фотодиссоциации озона синглетный кислород образуется в основном в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$, молекулы же $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, также присутствующие в кислородной плазме, в результате реакции тушения все равно переходят в более низкое энергетическое состояние $O_2(a^1\Delta_g)$.

Одной из важнейших фундаментальных характеристик в теории горения является скорость распространения ламинарного пламени, которая, по сути, показывает скорость выгорания смеси и используется для анализа различных процессов: погасания пламени, стабилизации горения и др. Увеличение скорости выгорания смеси — исключительно важная задача, поскольку современная техника требует создания более компактных и энергоемких камер сгорания с высокой теплонапряженностью. Поэтому представляет интерес определить, как присутствие возбужденных молекул синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ в горючей смеси может повлиять на скорость распространения ламинарного пламени. Такой анализ на примере водородовоздушной смеси и проводится в данной работе.

Следует отметить, что ранее в [9] было экспериментально обнаружено увеличение скорости пламени в очень бедных водородокислородных смесях при низком давлении в случае воздействия электрическим разрядом. И хотя

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-01-00355, 06-08-81038), а также при частичной поддержке МНТЦ (проект № 2740).

этот эффект мог быть связан с образованием синглетных молекул O_2 в разряде (такая гипотеза рассматривалась в [10]), детального анализа причин этого явления проведено не было.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Классическая задача о распространении ламинарного пламени в бесконечном канале постоянного сечения описывается системой уравнений, включающей уравнение неразрывности, уравнение энергии для теплопроводного газа и уравнения для изменения концентрации компонентов вследствие протекания химических реакций и диффузии [11].

Поскольку в результате электронно-электронного обмена помимо молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в реагирующей смеси могут возникать также возбужденные молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, кинетическая модель должна включать химические реакции с участием этих компонентов, а также процессы тушения указанных возбужденных состояний. Такая модель была разработана ранее для анализа динамики воспламенения водородокислородных смесей при воздействии резонансного лазерного излучения [7]. Она была дополнена процессами образования молекул NO , NO_2 , в том числе и реакциями с возбужденными молекулами O_2 , приведенными в [12]. В табл. 1 представлены все реакции, включенные в модель. Константы скоростей прямых и обратных реакций, а также необходимые для вычислений термодинамические данные и молекулярные постоянные взяты такими же, как в [7, 12]. Как и в [7], электронно-возбужденные молекулы рассматривались как отдельные компоненты со своей энтальпией образования. Численное интегрирование определяющей системы уравнений проводилось с использованием пакета прикладных программ CHEMKIN IV [13]. При вычислении коэффициентов переноса для электронно-возбужденных молекул O_2 учитывалось изменение размера частиц по сравнению с размерами невозбужденных молекул.

В настоящее время существует несколько реакционных механизмов, разработанных для описания процессов воспламенения и горения водородовоздушных смесей [7, 14–16]. Отметим, что модель GRI-Mech 3.0 [14] позволяет рассматривать воспламенение и горение углеводородовоздушных смесей C_nH_m + воздух,

$C_nH_m = CH_4, C_2H_6, C_3H_8$. Однако она содержит и механизм окисления H_2 и достаточно часто используется для анализа процессов горения водорода. На рис. 1 представлено сравнение результатов расчета скорости распространения ламинарного пламени (u_n) при давлении $p_0 = 10^5$ Па в водородовоздушной смеси с использованием модели данной работы, модели GRI-Mech 3.0 [14] и модели [16] с экспериментальными данными, полученными в работах [16–19] при различных значениях эквивалентного соотношения топливо/воздух ϕ . Видно, что модель, принятая в данной работе, достаточно хорошо описывает весь набор экспериментальных данных как для бедных ($\phi < 1$), так и для богатых ($\phi > 1$) смесей. В то же время модель GRI-Mech 3.0 и модель [16] не позволяют с достаточной точностью описать экспериментальные данные во всем диапазоне изменения ϕ . Модель GRI-Mech 3.0 дает завышенные значения u_n при $\phi < 1.5$, а модель [16] — при $\phi > 2$. Следует отметить, что разработанная кинетическая модель позволяет получить больцмановское распределение молекул O_2 по электронным состояниям $X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ в продуктах сгорания, что свидетельствует о непротиворечивости модели.

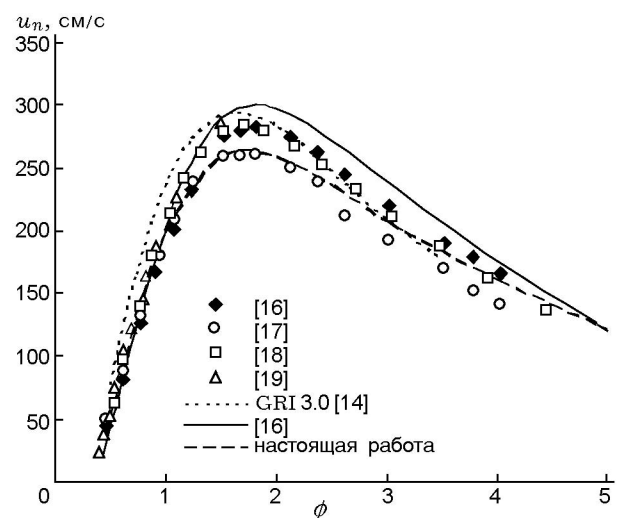


Рис. 1. Изменение скорости распространения ламинарного пламени водородовоздушной смеси в зависимости от величины ϕ при $p_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 300$ К, рассчитанное с использованием модели данной работы и моделей из [14] и [16] (точки — экспериментальные данные из [16–19])

Т а б л и ц а 1

Список реакций, включенных в кинетическую модель

Реакции с O, H, OH, O ₂ , H ₂ , H ₂ O	Реакции с N, N ₂ , NO, NO ₂
1. O ₂ + M = 2O + M	30. N ₂ + M = 2N + M
2. H ₂ + M = 2H + M	31. NO + M = N + O + M
3. OH + M = O + H + M	32. NO ₂ + M = NO + O + M
4. H ₂ O + M = OH + H + M	33. O + N ₂ = N + NO
5. H ₂ + O ₂ = 2OH	34. O + NO = N + O ₂
6. H + O ₂ = OH + O	35. O ₂ + NO = O + NO ₂
7. H ₂ + O = OH + H	36. NO ₂ + N = 2NO
8. H ₂ O + H = OH + H ₂	37. 2NO ₂ = 2NO + O ₂
9. H ₂ O + O = 2OH	38. O ₃ + NO = NO ₂ + O ₂
Реакции с HO ₂	39. H + NO = N + OH
10. HO ₂ + M = H + O ₂ + M	40. OH + NO = H + NO ₂
11. H ₂ + O ₂ = H + HO ₂	41. OH + NO ₂ = NO + HO ₂
12. H ₂ O + O = H + HO ₂	42. N + HO ₂ = NO + OH
13. H ₂ O + O ₂ = OH + HO ₂	Реакции с O ₂ (a ¹ Δ _g), O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)
14. H ₂ O + OH = H ₂ + HO ₂	43. O ₂ (a ¹ Δ _g) + M = O ₂ + M
15. 2OH = H + HO ₂	44. O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + M = O ₂ (a ¹ Δ _g) + M
16. OH + O ₂ = O + HO ₂	45. O ₂ (a ¹ Δ _g) + M = O + O + M
Реакции с H ₂ O ₂	46. O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + M = O + O + M
17. H ₂ O ₂ + M = 2OH + M	47. H ₂ + O ₂ (a ¹ Δ _g) = 2OH
18. H + H ₂ O ₂ = H ₂ + HO ₂	48. H ₂ + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = 2OH
19. H + H ₂ O ₂ = H ₂ O + OH	49. H + O ₂ (a ¹ Δ _g) = OH + O
20. 2HO ₂ = H ₂ O ₂ + O ₂	50. H + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = OH + O
21. HO ₂ + H ₂ O = H ₂ O ₂ + OH	51. H ₂ + O ₂ (a ¹ Δ _g) = H + HO ₂
22. OH + HO ₂ = H ₂ O ₂ + O	52. H ₂ + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = H + HO ₂
23. H ₂ O + O ₂ = H ₂ O ₂ + O	53. OH + O ₂ (a ¹ Δ _g) = O + HO ₂
Реакции с O ₃	54. OH + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = O + HO ₂
24. O ₃ + M = O ₂ + O + M	55. O ₂ + O ₂ (a ¹ Δ _g) = O ₃ + O
25. O ₃ + H = OH + O ₂	56. O ₂ + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = O ₃ + O
26. O ₃ + O = 2O ₂	57. O ₃ + O ₂ (a ¹ Δ _g) = O ₂ + O ₂ + O
27. O ₃ + OH = HO ₂ + O ₂	58. O ₃ + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = O ₂ + O ₂ + O
28. O ₃ + H ₂ = OH + HO ₂	59. 2O ₂ (a ¹ Δ _g) = O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + O ₂
29. O ₃ + HO ₂ = OH + 2O ₂	60. N + O ₂ (a ¹ Δ _g) = O + NO
	61. N + O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) = O + NO
	62. O ₂ (a ¹ Δ _g) + NO = O + NO ₂
	63. O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + NO = O + NO ₂

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ ПРИ НАЛИЧИИ МОЛЕКУЛ $O_2(a^1\Delta_g)$ В СМЕСИ

Как известно, горение водородокислородной смеси проходит по механизму цепных реакций. Как было показано в [3, 7], присутствие возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси H_2-O_2 интенсифицирует как реакции зарождения, так и реакции продолжения цепи. Обусловлен этот эффект уменьшением активационного барьера некоторых эндозергических реакций при участии в них возбужденных молекул O_2 , что ранее было показано экспериментально и теоретически [20–22]. Из теории пламен с разветвленными цепными реакциями следует, что скорость распространения пламени зависит от константы скорости реакций разветвления цепи [11]. Для смеси H_2-O_2 (воздух) такими реакциями являются $H + O_2 = O + OH$ и $H_2 + O = H + OH$. При $T = 600$ К (это значение характерно для низкотемпературной зоны пламени) константа скорости реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) = O + OH$ примерно в 3 000 раз выше, чем для реакции $H + O_2 = O + OH$. При более высоких температурах это различие становится меньше и при $T = 1\,500$ К составляет ≈ 17 раз. Поэтому уже из элементарной теории следует, что введение даже в небольших количествах возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в исходную водородовоздушную смесь ($\approx 5\%$ от невозбужденных молекул O_2) должно привести к увеличению скорости распространения пламени. Заметим, что расчеты [23] и эксперименты [24, 25] дают достаточно высокие концентрации молекул синглетного кислорода в кислородной плазме. Так, даже при давлении газа $p_0 \approx 0.25$ атм в экспериментах [24] было зарегистрировано более 5% молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Расчеты [23] и измерения [25] демонстрируют возможность получения значительных концентраций молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в несамостоятельном электрическом разряде и при атмосферном давлении. Поэтому в наших исследованиях полагалось, что концентрация молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси может меняться в диапазоне $0 \div 10\%$ от концентрации молекул O_2 .

На рис. 2 представлены результаты расчета скорости распространения пламени u_n в водородовоздушных смесях ($\phi = 0.5 \div 5$) с различным содержанием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ при температуре смеси $T_0 = 300$ и 450 К. Как и ожидалось из элементарной теории, присутствие возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в

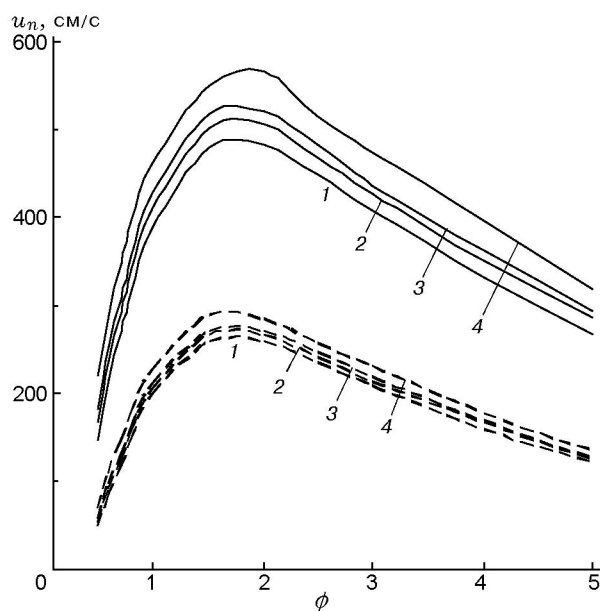


Рис. 2. Зависимость скорости распространения ламинарного пламени водородовоздушной смеси ($p_0 = 10^5$ Па) от величины ϕ при различных концентрациях молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси:

1–4 — соответственно $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0; 0.03; 0.05$ и $0.1\gamma_{O_2}^0$ при $T_0 = 300$ К (штриховые линии) и 450 К (сплошные линии)

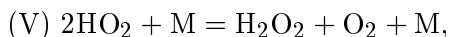
смеси приводит к увеличению u_n . Чем выше концентрация $O_2(a^1\Delta_g)$ и начальная температура смеси, тем сильнее увеличивается скорость распространения пламени. Наибольший ее рост наблюдается в смеси, обедненной топливом ($\phi = 0.5$), наименьший — в богатой смеси ($\phi = 5$). При $T_0 = 450$ К увеличение u_n при $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.1\gamma_{O_2}^0$ (индекс нуль соответствуетначальному состоянию смеси) для смеси с $\phi = 0.5$ составляет $\approx 49\%$, для стехиометрической смеси — $\approx 20\%$, а для смеси с $\phi = 2$ — $\approx 14\%$. Следует отметить, что полученные результаты качественно коррелируют с экспериментальными данными [9], где было обнаружено увеличение скорости распространения пламени при активации молекул O_2 в электрическом разряде. Причем увеличение u_n было больше в смеси, содержащей меньшее количество H_2 .

Основной причиной увеличения скорости распространения пламени в водородовоздушной смеси является ускорение цепных реакций при наличии в смеси возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Конечно, в реальности цепной про-

цесс проходит несколько стадий и рост u_n при введении в смесь синглетного кислорода не описывается количественно элементарной теорией. Напомним, что цепной механизм обусловлен протеканием следующих реакций:

- (I) реакция инициирования цепи $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$,
 (II) реакция продолжения цепи $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$,
 (III) реакции разветвления цепи $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ и $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$,
 (IV) реакции обрыва цепи $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ и $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$.

В пламенах весьма важным процессом является диффузия атомов Н из высокотемпературной зоны пламени в низкотемпературную (предпламенную) область. Именно этот процесс является источником появления активных атомов Н в предпламенной области, а не реакции (I) и (II). Действительно, характерное время диффузии атомов Н в низкотемпературную зону пламени в смеси с $\phi = 0.5$ при $T = 300$ К и $p_0 = 10^5$ Па составляет ≈ 0.1 мс, а время образования радикалов ОН и атомов Н в реакциях (I) и (II) существенно больше. При низких температурах и достаточно высоких давлениях ($p_0 \geq 10^9$ Па) происходит образование пассивных молекул H_2O_2 в реакции



что также отрицательно сказывается на образовании активных атомов О, Н и радикалов ОН.

Присутствие возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в водородовоздушной смеси ускоряет процесс образования носителей цепного механизма — атомов О, Н и радикалов ОН, особенно в низкотемпературной зоне пламени. Это иллюстрирует рис. 3. Видно, что, например, при $T = 600$ К концентрация атомов О при наличии в смеси молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ($\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.1\gamma_{\text{O}_2}^0$) в 10 раз больше, чем при $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$. Заметно выше при этом и концентрация атомов Н и радикалов ОН. Концентрация же молекул HO_2 и H_2O_2 в этом случае, наоборот, меньше. Это означает, что в низкотемпературной зоне пламени в случае избытка молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в смеси реакции разветвления цепи протекают быстрее, а реакции обрыва цепи (IV), а следовательно, и реакция (V), наоборот, медленнее. Обусловлено это тем, что реакции продолжения

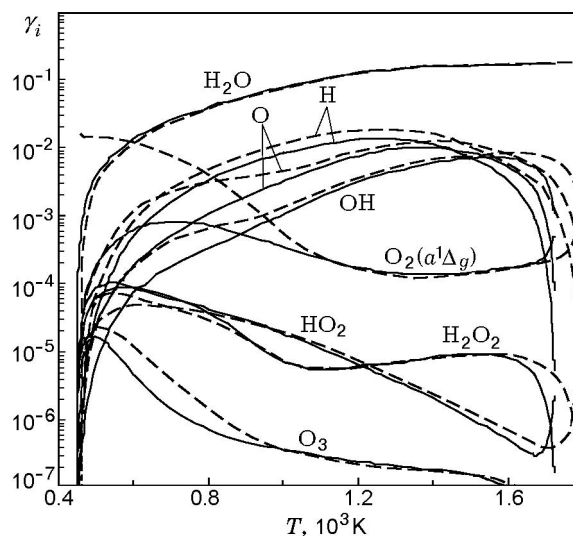


Рис. 3. Молярные доли компонентов H_2O , HO_2 , H_2O_2 , O_3 , OH , O , H и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в зависимости от температуры водородовоздушной смеси во фронте пламени при $\phi = 0.5$, $T_0 = 450$ К, $p_0 = 10^5$ Па и $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$ и $0.1\gamma_{\text{O}_2}^0$ (сплошные и штриховые линии соответственно)

цепи с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ имеют пониженный барьер по сравнению с реакциями с участием молекул O_2 в основном электронном состоянии. Так, например, для реакции $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{O}$ барьер составляет 3188 К [7], а для реакции $\text{H} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{OH} + \text{O}$ уже 8455 К. Поэтому при наличии возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в водородовоздушной смеси цепной процесс идет по схеме $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{O}$, $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$. Первичные атомы Н, как и в случае отсутствия молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, приходят в предпламенную область вследствие диффузии. Поскольку концентрация атомов О в этом случае существенно больше, чем при отсутствии молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси, то последняя реакция протекает с большей скоростью и происходит интенсификация цепного механизма. В то же время реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ и $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ безбарьерные, и поэтому скорости этих реакций почти такие же, как и при наличии молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в смеси [7], т. е. значительного увеличения скоростей реакций обрыва цепи при введении в смесь возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ не происходит.

Таблица 2

Скорость распространения пламени, температура и молярные концентрации продуктов сгорания водородовоздушной смеси при $T_0 = 450$ К, $p_0 = 10^5$ Па, $\phi = 0.5, 1, 2$ и $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$ и $0.1\gamma_{O_2}^0$

Параметры	$\phi = 0.5$		$\phi = 1$		$\phi = 2$	
	O ₂ (a ¹ Δ _g), %					
	0	10	0	10	0	10
T_e , К	1726	1827	2429	2452	2203	2226
u_n , см/с	149	221	388	465	483	552
Δu , см/с	372	579	1421	1729	1606	1865
γ_{H_2O}	$1.79 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$3.07 \cdot 10^{-1}$	$3.05 \cdot 10^{-1}$	$2.58 \cdot 10^{-1}$	$2.58 \cdot 10^{-1}$
γ_{OH}	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$7.16 \cdot 10^{-4}$	$8.53 \cdot 10^{-4}$
γ_H	$5.10 \cdot 10^{-6}$	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$4.23 \cdot 10^{-3}$	$4.82 \cdot 10^{-3}$	$5.01 \cdot 10^{-3}$	$5.77 \cdot 10^{-3}$
γ_O	$7.94 \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-3}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$
γ_{HO_2}	$2.10 \cdot 10^{-6}$	$3.50 \cdot 10^{-6}$	$7.02 \cdot 10^{-6}$	$7.33 \cdot 10^{-6}$	$3.03 \cdot 10^{-9}$	$4.19 \cdot 10^{-9}$
$\gamma_{H_2O_2}$	$1.56 \cdot 10^{-7}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	$2.55 \cdot 10^{-7}$	$2.57 \cdot 10^{-7}$	$2.29 \cdot 10^{-9}$	$2.83 \cdot 10^{-9}$
γ_{O_3}	$1.68 \cdot 10^{-9}$	$2.36 \cdot 10^{-9}$	$2.51 \cdot 10^{-10}$	$2.55 \cdot 10^{-10}$	$6.47 \cdot 10^{-16}$	$1.13 \cdot 10^{-15}$
γ_N	$9.09 \cdot 10^{-12}$	$6.19 \cdot 10^{-11}$	$1.93 \cdot 10^{-7}$	$2.35 \cdot 10^{-7}$	$1.96 \cdot 10^{-9}$	$2.70 \cdot 10^{-9}$
γ_{NO}	$1.42 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^{-6}$	$3.71 \cdot 10^{-3}$	$3.84 \cdot 10^{-3}$	$3.26 \cdot 10^{-6}$	$4.14 \cdot 10^{-6}$
γ_{NO_2}	$8.80 \cdot 10^{-8}$	$1.79 \cdot 10^{-7}$	$2.86 \cdot 10^{-6}$	$2.79 \cdot 10^{-6}$	$1.62 \cdot 10^{-11}$	$2.30 \cdot 10^{-11}$
$\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}$	$4.73 \cdot 10^{-4}$	$6.50 \cdot 10^{-4}$	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-8}$	$2.34 \cdot 10^{-8}$
$\gamma_{O_2(b^1\Sigma_g^+)}$	$3.05 \cdot 10^{-6}$	$5.37 \cdot 10^{-6}$	$5.05 \cdot 10^{-6}$	$5.26 \cdot 10^{-6}$	$2.71 \cdot 10^{-10}$	$4.13 \cdot 10^{-10}$
γ_{H_2}	$4.58 \cdot 10^{-5}$	$8.55 \cdot 10^{-5}$	$1.86 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-2}$	0.25023	0.25019
γ_{O_2}	0.101	$9.82 \cdot 10^{-2}$	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$8.26 \cdot 10^{-3}$	$2.52 \cdot 10^{-6}$	$3.48 \cdot 10^{-6}$
γ_{N_2}	0.7183	0.7169	0.6424	0.6408	0.4859	0.4855

При более высоких температурах ($T > 1000$ К) резко уменьшается концентрация возбужденных молекул O₂(a¹Δ_g). При $T = 1120$ К в случае наличия 10 % O₂(a¹Δ_g) в исходной смеси и в случае отсутствия дополнительного количества O₂(a¹Δ_g) значения $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}$ становятся одинаковыми. Поэтому в высокотемпературной зоне пламени отличие концентраций атомов О, Н, радикалов ОН (так же, впрочем, как и концентраций НО₂ и Н₂О₂) в этих двух случаях становится не столь значительным.

Наличие в смеси возбужденных молекул O₂(a¹Δ_g) в количестве, большем равновесного, приводит к более высокой температуре продуктов сгорания (T_e) и к большей концентрации паров воды. Причем такая тенденция проявляется не только для бедных, но и для стехиометрической и богатых смесей. В табл. 2 представлены значения скорости распространения

пламени, температуры T_e и состава продуктов сгорания для бедной ($\phi = 0.5$), стехиометрической ($\phi = 1$) и богатой ($\phi = 2$) водородовоздушных смесей при $T_0 = 450$ К, $p_0 = 10^5$ Па и $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$ и $0.1\gamma_{O_2}^0$. Здесь также показана и разность скоростей исходных продуктов и продуктов сгорания (Δu) в указанных смесях. Наиболее заметное увеличение концентрации в продуктах сгорания при наличии в исходной смеси сверхравновесного количества O₂(a¹Δ_g) характерно для ОН, О, Н, Н₂, НО. Видно, что наибольшее увеличение температуры T_e и концентрации паров воды в продуктах сгорания при введении в водородовоздушную смесь молекул O₂(a¹Δ_g) наблюдается в бедной смеси ($\phi = 0.5$): увеличение T_e составляет ≈ 100 К, а γ_{H_2O} — ≈ 7 %. Естественно, что при этом уменьшается и концентрация других компонентов.

С ростом ϕ изменение T_e при введении мо-

лекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ уменьшается (при $\phi = 1$ и 2 оно составляет ≈ 23 К). Уменьшается при этом и различие в концентрациях компонентов. Отметим также изменение величины Δu , которое при $\phi = 0.5$ составляет ≈ 55 %. Объясняются эти эффекты тем, что смесь, содержащая возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, обладает повышенным запасом химической энергии, поскольку энтальпия образования молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ больше энтальпии образования молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ на 94.7 кДж/моль. Эта энергия, выделяющаяся в процессе горения в движущемся газе, идет на дополнительный нагрев смеси и на увеличение кинетической энергии потока (Δu растет). Чем больше O_2 в смеси, а следовательно, и $O_2(a^1\Delta_g)$, тем сильнее увеличивается T_e и Δu . Поэтому в бедных смесях изменение T_e и Δu больше, чем в стехиометрической и тем более в богатой смеси, при одинаковом отношении $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0/\gamma_{O_2}^0$. При переходе от бедной к богатой смеси возникают и другие особенности. Это иллюстрирует рис. 4, на котором показано изменение молярных долей компонентов и температуры газа во фронте пламени водородовоздушной смеси при $\phi = 0.5$ и 2. Во-первых, видно, что в богатой смеси толщина фронта пламени заметно больше, чем в бедной. Во-вторых, увеличение температуры в бедной смеси заметно больше, чем в богатой в случае присутствия $O_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси. И это приводит к более сильному отличию концентраций компонентов, особенно О, Н и ОН, в высокотемпературной зоне пламени при наличии и отсутствии $O_2(a^1\Delta_g)$ в бедной смеси по сравнению с богатой.

Еще одним существенным отличием процессов в богатой смеси ($\phi = 2$) является значительно большая (до 10^3 раз) концентрация атомов Н в зоне пламени с $T > 1000$ К. Такая большая концентрация атомарного водорода ($\gamma_H^{\max} = 0.1$ при $x = 0.1$ см) приводит к заметной диффузии атомов Н из высокотемпературной ($T = 1200$ К) в низкотемпературную зону пламени. Влияние диффузии атомов из высокотемпературной в низкотемпературную зону пламени проявляется не только для водородовоздушного пламени, но и для углеводородовоздушных пламен [26, 27]. Появление заметного количества атомов Н в исходной смеси ($T_0 = 450$ К) приводит к протеканию целого комплекса химических реакций, которые резко интенсифицируются при наличии возбужден-

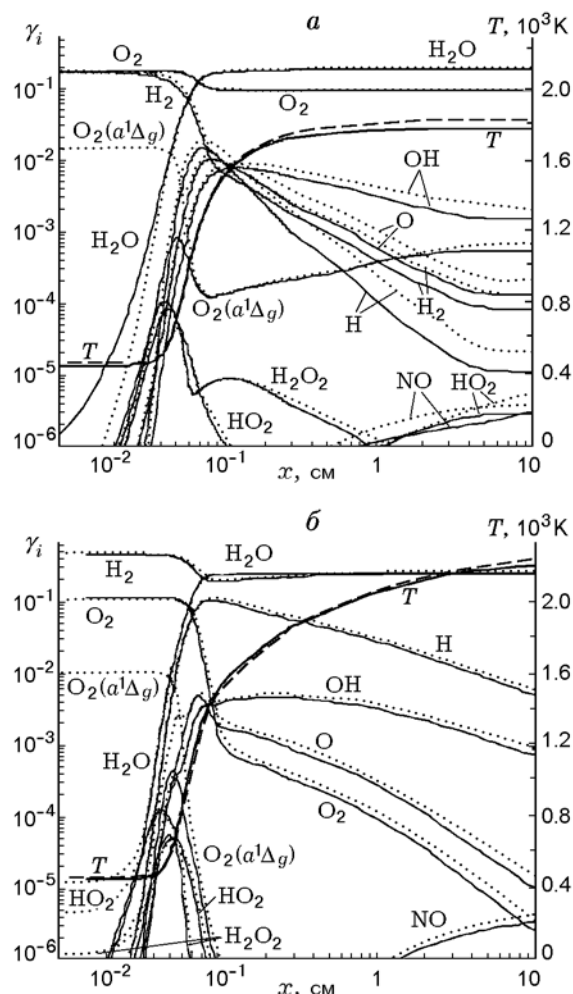


Рис. 4. Изменение молярных долей компонентов смеси и температуры газа во фронте пламени водородовоздушной смеси при $\phi = 0.5$ (а) и $\phi = 2$ (б), $p_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 450$ К и $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$ и $0.1\gamma_{O_2}^0$ (сплошные и пунктирные линии соответственно)

ных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. В этом случае основными реакциями в низкотемпературной зоне являются $H + O_2(a^1\Delta_g) = OH + O$, $OH + H_2 = H_2O + H$. Эти две реакции поддерживают достаточно высокую концентрацию атомов Н в холодной смеси и приводят к образованию молекул H_2O ($\gamma_{H_2O} \approx 10^{-5}$ при $T_0 = 450$ К). Атомы Н быстро рекомбинируют с $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ в реакции $H + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M = HO_2 + M$. Далее в смеси благодаря реакции $2HO_2 = H_2O_2 + O_2$ формируются молекулы H_2O_2 . Именно поэтому, как видно из рис. 4, в низкотемпературной зоне пламени при $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.1\gamma_{O_2}^0$ для $\phi = 2$ наблюдается повышенная концентрация H_2O ,

HO_2 и H_2O_2 . Чем больше ϕ , тем выше концентрация этих компонентов в холодной зоне. Следует отметить, что при $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$ эти процессы происходят значительно медленнее и в этом случае концентрации H_2O , HO_2 , H_2O_2 в холодной зоне существенно меньше.

Заметное влияние на скорость химических процессов, а значит, и на распространение пламени оказывает давление газа. Уменьшение давления приводит к снижению u_n . На рис. 5 показано изменение скорости распространения пламени в зависимости от ϕ для водородовоздушной смеси с $p_0 = 0.02$ и 0.04 МПа при различном содержании $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Видно, что при повышении давления введение синглетного кислорода в смесь вызывает значительный рост скорости u_n . Например, при $p_0 = 0.02$ МПа изменение содержания $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси в диапазоне $0 \div 10\%$ от концентрации молекул O_2 приводит при $\phi = 1$ к увеличению u_n от 3.2 до 4 м/с. Интересно отметить, что при $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.1\gamma_{\text{O}_2}^0$ и $p_0 = 0.02$ МПа величина u_n при всех значениях ϕ превышает скорость распространения пламени в смеси, не содержащей синглетного

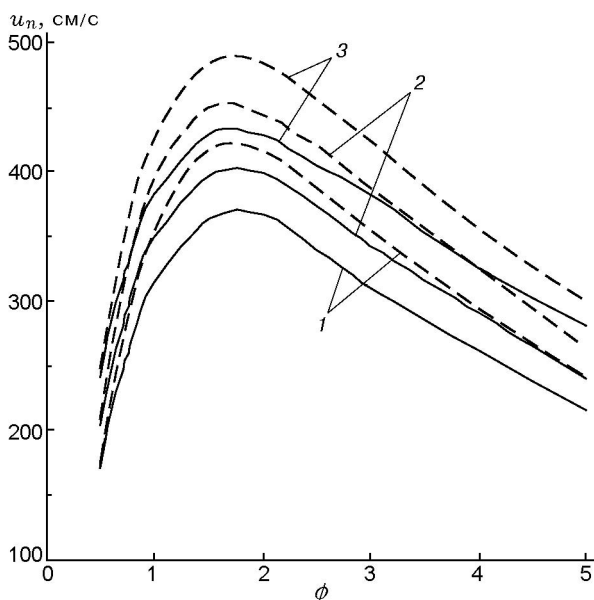


Рис. 5. Зависимость скорости распространения ламинарного пламени водородовоздушной смеси от величины ϕ при $p_0 = 0.02$ и 0.04 МПа (сплошные и штриховые линии), $T_0 = 450$ К и различной концентрации молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси:

1–3 — соответственно $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0; 0.05; 0.1\gamma_{\text{O}_2}^0$

кислорода даже при вдвое большем давлении ($p_0 = 0.04$ МПа).

С уменьшением давления смеси увеличиваются ширина фронта пламени, а также концентрации активных атомов O и H , радикалов OH и паров воды в низкотемпературной зоне пламени. На рис. 6 показано изменение молярных долей компонентов и температуры смеси H_2 — воздух при $\phi = 0.5$, $p_0 = 0.02$ МПа, $T_0 = 450$ К во фронте пламени в случае как присутствия, так и отсутствия синглетного кислорода в исходной смеси. Сравнивая распределения $\gamma_i(x)$, представленные на рис. 4, а и рис. 6, можно сделать вывод, что уменьшение p_0 приводит к интенсификации химических реакций в низкотемпературной зоне пламени даже в отсутствие молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси. Уже при $T < 500$ К наблюдается заметный рост концентрации основных компонентов, являющихся носителями цепного механизма (O , H , OH). Обусловлено это тем, что уменьшение давления ведет к увеличению коэффициента диффузии i , как следствие, атомы H , как самые легкие, диффундируют с достаточно большой скоростью из горячей зоны пламени в более холодную даже в бедной водородовоздушной смеси.

Введение синглетного кислорода ускоряет химические процессы. Особенно сильно при введении молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ увеличивается ско-

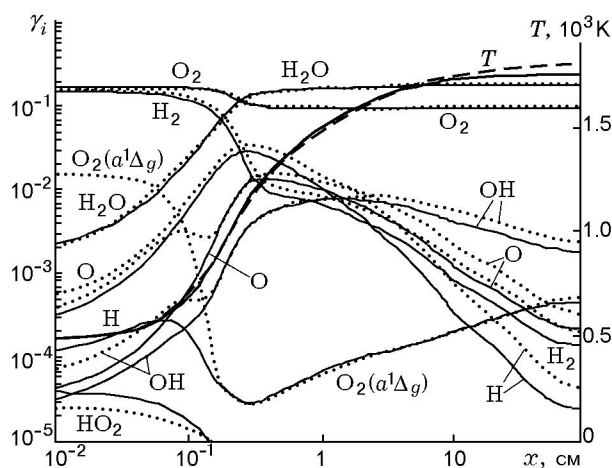


Рис. 6. Изменение молярных долей компонентов смеси и температуры газа во фронте пламени водородовоздушной смеси при $p_0 = 0.02$ МПа, $T_0 = 450$ К, $\phi = 0.5$ в случае отсутствия и присутствия ($\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.1\gamma_{\text{O}_2}^0$) синглетного кислорода в смеси (соответственно сплошные и пунктирные линии)

рость реакции $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{O}$, что и приводит к существенному росту концентрации атомов O в низкотемпературной зоне пламени. При $p_0 = 0.02$ МПа, $T_0 = 450$ К введение в исходную водородовоздушную смесь ($\phi = 0.5$) 10 % синглетного кислорода (относительно полной концентрации O_2) почти в десять раз увеличивает концентрацию атомов O в низкотемпературной зоне пламени. В то же время концентрация OH возрастает всего в два раза, а изменение концентрации атомов H еще меньше. Для богатых смесей диффузия атомов H при уменьшении p_0 заметно сильнее сказывается на кинетике химических реакций в низкотемпературной зоне пламени по сравнению с бедными смесями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численный анализ показал, что присутствие в водородовоздушной смеси даже небольшого количества возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (5 ÷ 10 % от концентрации O_2) приводит к существенному (до 50 %) увеличению скорости распространения фронта ламинарного пламени, т. е. к более быстрому выгоранию смеси. При этом наибольший рост скорости пламени наблюдается в смеси, обедненной топливом, наименьший — в богатой смеси. Основной причиной ускорения выгорания водородовоздушной смеси при возбуждении молекул O_2 в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ является интенсификация цепного механизма горения, так как реакции разветвления и продолжения цепи с участием возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ протекают в сотни раз быстрее, чем с невозбужденными молекулами кислорода. Поскольку смесь, содержащая молекулы синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, обладает повышенным запасом химической энергии по сравнению с обычной водородовоздушной смесью, то горение такой смеси приводит к более высокой температуре продуктов сгорания и к ускорению потока (энергия, выделяющаяся в процессе горения в движущемся газе, идет на нагрев смеси и на увеличение кинетической энергии потока). Чем больше в смеси синглетного кислорода, тем сильнее изменение параметров продуктов сгорания. Изменяя концентрацию $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в исходной смеси, т. е. изменяя степень возбуждения, можно сохранять скорость распространения пламени постоянной при изменяющихся параметрах смеси (давлении, температуре).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Brown R. C.** A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // *Combust. Flame*. 1985. V. 62, N 18. P. 1–12.
2. **Старик А. М., Даутов Н. Г.** О возможности ускорения горения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при возбуждении колебательных степеней свободы молекул // *Докл. АН*. 1994. Т. 336, № 5. С. 617–622.
3. **Старик А. М., Титова Н. С.** Низкотемпературное инициирование детонационного горения газовых смесей в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекулярного кислорода в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ // *Докл. АН*. 2001. Т. 380, № 3. С. 332–337.
4. **Light G. C.** The effect of vibrational excitation on the reaction of $\text{O}(^3P)$ with H_2 and the distribution of vibrational energy in the product OH // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68, N 6. P. 2831–2843.
5. **Lifshitz A., Teitelbaum H.** The unusual effect of reagent vibrational excitation on the rates of endothermic and exothermic elementary combustion reactions // *Chem. Phys.* 1997. V. 219, N 2/3. P. 243–256.
6. **Wodtke A. M.** Chemistry with stretched molecules // *Phys. Chem. Earth (C)*. 2001. V. 26, N 7. P. 467–471.
7. **Старик А. М., Титова Н. С.** О кинетике инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (воздух) при возбуждении молекул O_2 резонансным лазерным излучением // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44, № 1. С. 35–46.
8. **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.
9. **Басевич В. Я., Когарко С. М.** О механизме влияния продуктов тлеющего разряда на скорость водородокислородных пламен в условиях полуострова воспламенения // *Кинетика и катализ*. 1966. Т. 7, № 3. С. 393–401.
10. **Басевич В. Я., Беляев А. А.** Расчет увеличения скорости распространения водородокислородного пламени при добавках синглетного кислорода // *Хим. физика*. 1989. Т. 8, № 8. С. 1124–1127.
11. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
12. **Старик А. М., Титова Н. С.** Инициирование горения метановоздушной смеси в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекул O_2 лазерным излучением // *Журн. техн. физики*. 2004. Т. 74, № 9. С. 15–22.
13. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., Coltrin M. E., Grcar J. F., Meeks E., Moffat H. K., Lutz A. E., Dixon-Lewis G.,**

- Smooke M. D., Warnatz J., Evans G. H., Larson R. S., Mitchell R. E., Petzold L. R., Reynolds W. C., Caracotsios M., Steward W. E., Glarborg P., Wang C., Adigun O., Houf W. G., Chou C. P., Miller S. F., Ho P., Young D. J. CHEMKIN Release 4.0, Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2004.
14. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R., Song S., Gardiner W. C., Lissianski V., Qin Z. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 15. Mueller M. A., Kim T. J., Yetter R. A., Dryer F. L. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction // Intern. J. Chem. Kinetics. 1999. V. 31, N 2. P. 113–125.
 16. Tse S. D., Zhu D. L., Law C. K. Morphology and burning rates of expanding spherical flames in H_2/O_2 /inert mixtures up to 60 atmospheres // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 1793–1800.
 17. Aung K. T., Hassan M. I., Faeth G. M. Flame stretch interactions of laminar premixed hydrogen/air flames at normal temperature and pressure // Combust. Flame. 1997. V. 109, N 1/2. P. 1–24.
 18. Taylor S. C. Burning Velocity and the Influence of Flame Stretch: Ph. D. thesis. University of Leeds, 1991.
 19. Law C. K. In Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems / N. Peters, B. Rogg (Eds). Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 15.
 20. Cupitt L. T., Takacs G. A., Glass G. P. Reaction of hydrogen atoms and $O_2(a^1\Delta_g)$ // Intern. J. Chem. Kinetics. 1982. V. 14, N 5. P. 487–497.
 21. Басевич В. Я., Веденеев В. И. Константа скорости реакции $H + O_2(^1\Delta) = OH + O$ // Хим. физика. 1985. Т. 4, № 8. С. 1102–1106.
 22. Mayer S. W., Schieber L. Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons // J. Phys. Chem. 1968. V. 72, N 7. P. 2628–2631.
 23. Naumov V. V., Zhdanok S. A., Starik A. M., Cenian A., Chernukho A. P. Modeling of singlet oxygen production in nonequilibrium O_2 gas discharge plasma // Nonequilibrium Processes and Their Applications: Contributed Papers. Minsk, 2002. P. 62–66.
 24. 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.
 25. Pliavaka K. F., Gorbatov S. V., Shushkov S. V., Pliavaka F. V., Chernukho A. P., Zhdanok S. A., Naumov V. V., Starik A. M., Bourig A., Martin J.-P. Singlet oxygen production in electrical non-self-sustained HV pulsed + DC cross discharge at atmospheric pressure with application to plasma assisted combustion technologies // Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies: Contributed Papers. Minsk, 2006. P. 186–191.
 26. Бунев В. А. О роли диффузии атома водорода при ингибировании пламени водорода // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 4. С. 3–7.
 27. Liu F., Gulder O. L. Effects of H_2 and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames // Combust. Flame. 2005. V. 143, N 3. P. 264–281.

*Поступила в редакцию 1/VI 2007 г.,
в окончательном варианте — 20/XII 2007 г.*