

На правах рукописи



Шарипов Александр Сергеевич

**Исследование процессов воспламенения и горения
синтетических топлив в адиабатическом реакторе
и за ударными волнами в термически
неравновесных условиях**

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в ФГУП "Центральный институт авиационного
моторостроения имени П.И. Баранова"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
А.М. Старик

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
зав. лаб., ФГБУН Объединенный инсти-
тут высоких температур РАН, г. Москва,
профессор А.В. Еремин

доктор физико-математических наук,
профессор физического факультета МГУ
профессор А.В. Уваров

Ведущая организация: ФГБУН Институт общей физики им.
А.М. Прохорова РАН (г. Москва)

Защита состоится 23 мая 2014 г. в 15 часов на заседании диссертационного
совета Д.501.001.89 при Московском государственном университете
им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы,
д. 1, Главное здание МГУ, аудитория 16-10

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» марта 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.501.001.89,

доктор физико-математических наук



В.В. Измоленов

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Нарушение равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул реализуется во многих природных явлениях и в технических устройствах при протекании химических реакций в различных газодинамических течениях: в ударных и детонационных волнах, при воздействии резонансного лазерного излучения, в верхней и средней атмосфере, в электрическом разряде, в расширяющихся сверхзвуковых потоках, при обтекании движущихся с большой сверхзвуковой скоростью тел.

Интерес к этой проблеме обусловлен еще и тем, что химические реакции с участием возбужденных даже в нижние колебательные или электронные состояния молекул протекают на несколько порядков величины быстрее, чем с участием невозбужденных [1–3]. Ранее было показано, что предварительное возбуждение молекул реагентов открывает возможность энергетически более эффективного, по сравнению с термически равновесным нагревом смеси, ускорения цепных реакций в химически реагирующих системах [4]. Теоретическое обоснование данного метода управления цепными процессами и процессами горения и полученные численные результаты были подтверждены и экспериментально [5].

Принципиальным для развития этого сравнительно нового направления является детальное исследование кинетики реакций с участием возбужденных молекул, построение новых кинетических моделей, описывающих все основные стадии развития цепного процесса и анализ влияния неравновесного возбуждения внутренних степеней свободы реагирующих молекул и газодинамических процессов на воспламенение и горение многокомпонентных смесей в различных газодинамических течениях. Эта задача требует привлечения современных методов и подходов из различных отраслей науки: физико-химической газовой динамики, квантовой химии, физико-химической кинетики, физики низкотемпературной плазмы, плазмо- и фотохимии, теории горения.

В настоящее время в качестве альтернативы углеводородным топливам рассматривается возможность использования так называемых синтетических топлив (наиболее известен синтез-газ, состоящий из CO и H₂), как в энергетике, так и в двигателях различных транспортных систем, включая и реактивные двигатели. Ранее были созданы реакционные механизмы и кинетические модели процессов в смесях H₂/воздух и CH₄/воздух с участием электронно-возбужденных молекул O₂(a¹Δ_g), O₂(b¹Σ_g⁺) и атомов O(¹D) [6, 7]. Однако для построения детальных реакционных механизмов

окисления синтетических топлив имеющих в литературе данных по кинетике элементарных процессов при наличии электронно-возбуждённых молекул O_2 недостаточно, и требуется привлечение как квантово-химических *ab initio* расчётов, так и полуэмпирических подходов. Отсутствуют при этом также и термически-неравновесные кинетические модели, способные описывать процессы воспламенения и горения синтетических топлив при возбуждении колебаний молекул H_2 , CO и N_2 , а также при горении, инициированном ударной волной.

Поэтому актуальной задачей является построение таких реакционных механизмов и кинетических моделей и теоретическое исследование кинетики элементарных процессов, протекающих при воспламенении синтетических топлив в случае возбуждения молекул реагентов в различных газодинамических условиях: за отраженной ударной волной, в области воздействия резонансного лазерного излучения и в проточном реакторе.

Цель диссертационной работы

Задачей данной работы являлось теоретическое исследование кинетики элементарных процессов с участием возбужденных молекул и анализ влияния неравновесного возбуждения электронных и колебательных состояний молекул реагентов на процессы воспламенения синтетических топлив в адиабатическом реакторе и за ударными волнами.

Научная новизна состоит в следующем:

- Проведён квантово-химический анализ реакций молекул CO , H_2 , H_2O и атомов H с молекулами O_2 в электронных состояниях $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, на основе которого были определены продукты реакций и с использованием теории переходного комплекса рассчитаны соответствующие константы скорости реакционных каналов. На основе полученных при квантово-химическом расчете поверхностей потенциальной энергии определена константа скорости дезактивации возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ при столкновении с атомами H и показано, что вероятность канала тушения $O_2(a^1\Delta_g)+H=O_2(X^3\Sigma_g^-)+O$ существенно (в 10 раз) меньше вероятности реакционного канала $O_2(a^1\Delta_g)+H=OH+O$.

- Проведено обобщение предложенного ранее полуэмпирического метода расчета констант скорости реакции с участием электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в случае, когда константа скорости аналогичной реакции с участием молекулы O_2 в основном электронном состоянии $X^3\Sigma_g^-$ известна, на реакции, в ходе которых образуются электронно-возбужденные компоненты. Показана достаточно хорошая предсказательная способность данного метода.

- Разработана оригинальная детальная кинетическая модель для опи-

сания процессов воспламенения и горения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ (воздух), CO-O_2 (воздух), $\text{CO-H}_2\text{O-O}_2$ (воздух) и $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ (воздух) при наличии в них электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Данная модель позволяет с высокой точностью описать имеющиеся экспериментальные данные по задержке воспламенения, скорости распространения пламени и эволюции концентрации компонентов в широком диапазоне температур, давлений и состава смеси.

○ На основе численного моделирования показано, что возбуждение молекул O_2 в синглетное состояние $a^1\Delta_g$ приводит к ускорению процесса окисления в смесях CO-O_2 , $\text{CO-H}_2\text{O-O}_2$ и $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ и позволяет значительно сократить время индукции и уменьшить температуру воспламенения даже при малом содержании молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в обычном кислороде. Исследованы механизмы, ответственные за интенсификацию процесса воспламенения. Показано, что такой метод инициирования горения в десятки раз более эффективнее с точки зрения сокращения периода индукции, чем нагрев смеси. Кроме того, показана возможность эффективной низкотемпературной конверсии монооксида углерода в углекислый газ во влажном воздухе при электронном возбуждении молекул кислорода в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$.

○ Разработана детальная термически-неравновесная кинетическая модель для описания процессов воспламенения и горения смеси $\text{CO-H}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ в условиях отсутствия равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул и показано, что замедленное возбуждение молекулярных колебаний за фронтом ударной волны приводит к замедлению химических реакций, в основном, вследствие уменьшения числовой плотности молекул. Игнорирование этих эффектов приводит к занижению длины зоны индукции.

○ Проведён анализ механизмов, ответственных за интенсификацию цепных реакций и воспламенения смеси синтез-газ/воздух в сверхзвуковом потоке за фронтом наклонной ударной волны при предварительном возбуждении колебаний молекул реагентов. Показано, что возбуждение колебаний молекул H_2 , N_2 и CO перед фронтом ударной волны гораздо более эффективно с точки зрения ускорения воспламенения смеси и уменьшения длины зоны индукции, чем нагрев газа. Наибольший эффект наблюдается при возбуждении молекул H_2 .

○ Проведен анализ влияния возбуждения колебаний молекул CO резонансным лазерным излучением с длиной волны 4.7 мкм на кинетику инициирования горения смеси синтез-газ/воздух и определен диапазон параметров, в которых инициирование горения путём лазерно-индуцированного возбуждения наиболее эффективно.

Практическая значимость

Созданные кинетические модели могут быть использованы при разработке новых высокоэффективных систем зажигания различных горючих смесей и управления процессом горения, в том числе и поддержания стабильного горения при изменяющихся параметрах газа в камерах сгорания реактивных двигателей различного назначения (газотурбинные, прямоточные и ракетно-прямоточные) и в двигателях внутреннего сгорания. Полученные результаты могут применяться при разработке новых методов снижения эмиссии загрязняющих атмосферу веществ, образующихся при горении синтетических топлив в камерах сгорания реактивных двигателей и энергоустановок. Они могут использоваться также в плазмохимии, лазерной химии, при моделировании процессов, протекающих в верхней и средней атмосфере, при управлении химико-технологическими процессами, при моделировании детонационного горения.

Проведенные теоретические исследования показали высокую эффективность метода инициирования горения синтетических топлив, основанного на возбуждении колебательных и электронных степеней свободы реагирующих молекул. Полученные результаты могут лечь в основу работ, направленных на практическую реализацию данного метода.

Достоверность диссертационной работы обусловлена корректностью и обоснованностью применяемых теоретических методов и моделей и сопоставлением полученных результатов с расчётами других авторов, а также с экспериментальными данными, полученными в ударных трубах и проточном реакторе.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

- результаты исследования поверхностей потенциальной энергии и рассчитанные на основе квантово-химических *ab initio* расчётов температурные зависимости констант скорости реакций молекул CO, H₂, H₂O и атомов H с молекулами кислорода в электронных состояниях $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ и тушения молекул O₂($a^1\Delta_g$) на атомах H;
- детальная кинетическая модель для описания процессов, протекающих при инициировании воспламенения и горения смесей H₂-воздух и CO-H₂O-H₂-воздух путем возбуждения молекул O₂ в метастабильные электронные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$;
- результаты численного исследования влияния возбуждения молекул O₂ в состояние $a^1\Delta_g$ на время задержки воспламенения, а также на температуру воспламенения в смесях H₂-воздух и CO-H₂-H₂O-воздух, и анализ возможности осуществления низкотемпературной конверсии CO в CO₂.

○ термически неравновесная кинетическая модель для исследования физико-химических процессов при воспламенении смесей $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ в условиях нарушения равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул.

○ обоснование возможности существенного сокращения длины зоны индукции в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны при инициировании горения смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ путем предварительного возбуждения колебаний молекул H_2 , CO и N_2 ;

○ результаты численного исследования влияния возбуждения колебаний молекул CO резонансным лазерным излучением на время задержки воспламенения, а также на температуру воспламенения в смесях CO-O_2 и CO-H_2 -воздух и анализ энергетической эффективности метода интенсификации горения, основанного на возбуждении колебательных степеней свободы молекул CO , и метода, основанного на нагреве смеси.

Апробация работы

Основные результаты докладывались на 11-ти российских и международных конференциях: 1) 50, 51, 53 научные конференции МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук", 23-27 ноября, 2007-2009, Москва, МФТИ. 2) XIV симпозиум по горению и взрыву, 13-17 октября, 2008, Черноголовка, ИПХФ РАН 3) 6-ой Международный коллоквиум по импульсной и непрерывной детонации, 10 - 12 ноября, 2008, Москва, ИХФ РАН 4) 4th International Symposium on Non-Equilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena, Sochi, Russia, 5-9 October 2009. 5) III Международная научно-техническая конференция "Авиадвигатели XXI века", 30 ноября-3 декабря, 2010, Москва, ЦИАМ 6) 2-ой Международный коллоквиум по физике ударных волн, горению и детонации, 14-18 ноября 2011 года, Минск, Беларусь. 7) 34th International Symposium on Combustion, July 29-August 3, Warsaw, Poland, 2012 8) 5th International Symposium on Non-Equilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena, Sochi, Russia, 1-6 October 2012. 9) 31st International colloquium on plasma and ionized gases (ICPIG), July 14-19, Granada, Spain, 2013.

Результаты работы обсуждались на семинаре по механике сплошных сред под руководством А.Г. Куликовского, В.П. Карликова и О.Э. Мельника в НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова (13 ноября 2013 г) и на семинаре по фундаментальным проблемам горения и формирования экологически опасных веществ под руководством А.М. Старика в ЦИАМ им. П.И. Баранова (31 октября 2012 г).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

В соответствии с областью исследований специальности 01.02.05 - "Механика жидкости, газа и плазмы" диссертация включает в себя теоретическое исследование процессов воспламенения и горения синтетических топлив в термически неравновесных условиях, в том числе за ударными волнами. Полученные результаты соответствуют пунктам 4 и 8 паспорта специальности.

Публикации и личный вклад автора

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 16 работах [A1–A16], в том числе в 9 статьях [A1–A9] в рекомендованных ВАК журналах. Во всех работах, кроме [A8], соискателю принадлежит участие в постановке задачи, численном моделировании и анализе результатов. В работе [A8] соискатель участвовал в разработке и тестировании кинетической модели. Все положения, выносимые на защиту, получены лично соискателем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и одного приложения. Работа изложена на 162 листах, содержит 47 рисунков, 7 таблиц и библиографический список из 191 наименования.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава содержит обзор работ, посвященных актуальности использования синтетических топлив в энергетике и в двигателях различных транспортных систем, а также методам интенсификации воспламенения и горения различных топлив при использовании различных физических методов воздействия на систему. Также рассмотрены существующие кинетическим механизмы, описывающие процессы окисления в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$ в отсутствие возбуждения молекул, и имеющиеся в литературе реакционные механизмы, разработанные для моделирования процессов в смесях $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ при наличии в смеси возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Дан также обзор имеющихся литературных данных по отдельным элементарным процессам, которые потенциально могут протекать в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$ при электронном возбуждении молекул O_2 , а также

по теоретическим методам, применяющимся для исследования кинетики элементарных процессов.

Интенсификация воспламенения и горения различных топлив при использовании физических методов воздействия на систему – одно из перспективных направлений исследований в современной науке о горении. При этом для стимулирования процессов горения рассматривается возможность применения ионизирующего излучения, равновесной и неравновесной плазмы, резонансного лазерного излучения. На сегодняшний день наиболее перспективным с точки зрения интенсификации воспламенения и горения, и в то же время наименее энергоемким, является селективное возбуждение колебательных и электронных степеней свободы молекул [6, 8].

Интерес к управлению процессами воспламенения и горения именно синтетических топлив, таких как H_2 и смесь H_2 -CO (синтез-газ), связан с перспективами развития безуглеродной энергетики [9]. Для теоретического моделирования процессов воспламенения и горения при воздействии на систему, приводящему к возбуждению внутренних степеней свободы молекул, необходимо решать систему уравнений физико-химической газовой динамики с учётом отсутствия термодинамического равновесия между электронными состояниями атомов и молекул и между колебательными и поступательными степенями свободы молекул. Теоретическое моделирование процессов воспламенения и горения в термически-неравновесных условиях осложняется недостатком или даже отсутствием данных о кинетике элементарных реакций с участием электронно-возбужденных атомов и молекул. Для построения кинетической модели необходимо знать по каким каналам протекают химические реакции и каковы сечения этих реакций. При этом далеко не все процессы с компонентами даже в основном электронном состоянии достаточно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Для реакций с электронно-возбужденными молекулами подчас заранее неизвестны не только величины активационного барьера и константы скорости, но и продукты реакции. Ответы на подобные вопросы может дать использование различного рода полуэмпирических методов, а также методов квантовой химии, которые развиваются очень интенсивно на протяжении последних 20 лет и позволяют рассчитывать поверхность потенциальной энергии (ППЭ) рассматриваемой молекулярной системы, а значит и определить продукты реакции и энергию активационного барьера.

Вторая глава содержит описание подходов, использованных при анализе элементарных процессов с участием электронно-возбужденных молекул, а также результаты теоретического анализа отдельных элементарных процессов с участием молекул как в основном, так и возбужденных электронных состояниях, необходимых для построения реакционных механизмов в

смесях $\text{CO-H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)\text{-O}_2(b^1\Sigma_g^+)$.

При моделировании физико-химических процессов в многокомпонентных средах с участием электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, эти молекулы обычно рассматриваются как отдельные химические компоненты со своими термодинамическими свойствами. В этом случае взаимодействие электронно-возбужденных молекул и атомов с другими молекулами смеси, а также электронно-электронный ($E - E$) обмен и электронно-поступательную ($E - T$) релаксацию описывают как обычные химическими реакции. При теоретическом анализе кинетики элементарных реакций с участием возбужденных молекул синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, наиболее важных для смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$, были использованы два взаимодополняющих подхода.

Первый подход основан на детальном исследовании ППЭ реагирующей системы с помощью методов квантовой химии. При этом необходимо решать стационарное уравнение Шрёдингера. Для проведения подобных расчётов был использован свободно распространяемый программный комплекс FIREFLY 7.1, основанный на исходном коде PC GAMESS [10]. На основе этого подхода построены ППЭ реакций $\text{CO+O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$, $\text{H}_2+\text{O}_2=\text{H+HO}_2$, $\text{H}_2\text{O+O}_2=\text{OH+HO}_2$, $\text{H+O}_2=\text{OH+O}$, в которых молекулярный кислород находится как в основном $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, так и в возбужденных электронных состояниях $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. При этом оценка констант скоростей этих процессов проводилась с помощью метода переходного состояния с учётом поправки Вигнера на туннельный эффект [11].

Второй подход к оценке констант скорости процессов с участием возбужденных молекул, используемый в данной работе, был основан на полупериодической модели вибранных термов, обобщенной на реакции с электронно-возбужденными молекулами в [6]. Эта модель позволяет оценить активационный барьер реакции с участием электронно-возбужденной молекулы, если известен соответствующий барьер реакции с молекулой в основном состоянии. В работе автора [Аб] эта модель была расширена на случай образования электронно-возбужденных продуктов реакции.

Третья глава посвящена построению и валидации детального реакционного механизма для описания воспламенения смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ в широком диапазоне изменения температуры, давления, состава смеси, включающего химические реакции с участием следующих компонентов: H_2 , $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, H_2O , OH , $\text{O}(^3P)$, H , $\text{HO}_2(A'')$, H_2O_2 , O_3 , CO , CO_2 , HCO , CH_2O . Глава также содержит описание модели адиабатического реактора, которую принято использовать для моделирования процессов воспламенения горючих смесей за отраженной ударной волной (УВ) в ударных

трубах, часто применяемых для экспериментальных исследований времени задержки воспламенения.

На основе критического анализа последних экспериментальных и теоретических работ были пересмотрены константы скорости некоторых важнейших процессов с участием отдельных компонентов в основном электронном состоянии. На основе квантовохимических расчетов и полуэмпирических оценок в модель были включены дополнительные реакции с электронно-возбужденными атомами и молекулами. Все константы скорости реакций были приведены к аррениусовской форме, а реакции рассматривались как обратимые, то есть, каждому процессу ставился в соответствие обратный, константа скорости которого вычислялась в соответствии с принципом детального равновесия. Всего реакционный механизм включает в себя 68 обратимых химических реакций и 15 компонентов.

Поскольку любой реакционный механизм должен прежде всего описывать эксперименты, в которых электронные состояния молекул кислорода не возбуждаются специальным образом, то разработанная модель тестировалась на большом наборе экспериментальных данных по интегральным характеристикам воспламенения и горения (период индукции и скорость распространения ламинарного пламени) [9]. Было показано, что данный механизм описывает экспериментальные данные заметно лучше, чем реакционные механизмы, разработанные другими авторами (см. библиографию в [9]).

Однако, рассматривая процессы в реагирующем газе, в котором происходят реакции с возбужденными молекулами кислорода, необходимо сделать определенные предположения относительно начальных концентраций молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в адиабатическом реакторе с параметрами, моделирующими условия за отраженной УВ. При этом возможны два предельных случая: (а) начальные концентрации молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси соответствуют равновесным концентрациям при температуре в адиабатическом реакторе, то есть, температуре за отраженной УВ и (б) начальные концентрации возбужденных молекул O_2 равны их концентрациям в газе перед падающей УВ. Первый случай имеет место, если время индукции τ_{in} много больше, чем характерные времена возбуждения состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулы O_2 в $E - T$ процессе, $\tau_{ex}(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$, т.е. $\tau_{in} \gg \tau_{ex}(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$.

На рис. 1 даны значения τ_{in} , измеренные в [12] и вычисленные в присутствии малого количества паров воды (300 ppm) в смеси CO-O₂-Ar. Моделирование проводилось как для случая (а), так и для случая (б), хотя, как показали оценки, в рассмотренных условиях $\tau_{in} \ll \tau_{ex}(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$, то есть,

реализуется случай (б). Как и ожидалось, предположение о равновесных значениях концентраций молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ сразу за фронтом УВ не позволяет описать экспериментальные данные должным образом. Поэтому анализ последующих экспериментов в ударных трубах проводился только для случая (б).

Анализ чувствительности периода индукции к константам скорости отдельных реакций показал, что определяющим процессом на периоде индукции для условий эксперимента [12] в случае (а) является реакция $CO + O_2(a^1\Delta_g) = CO_2 + O$ (скорость этой реакции при рассматриваемых условиях примерно в 10 раз больше, чем реакции CO с молекулой O_2 в основном электронном состоянии $X^3\Sigma_g^-$). В случае, когда начальные концентрации возбужденных молекул O_2 равны начальным концентрациям в газе до падающей УВ (случай (б)), лишь реакция CO с $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ протекает со значительной скоростью, и цепной процесс гораздо медленнее. Именно скорость данной реакции лимитирует в этом случае весь процесс в целом. Поэтому время индукции здесь заметно больше, чем в случае (а). Таким образом, для правильного описания экспериментов за ударными волнами в смесях CO-O₂ необходимо учитывать замедленное возбуждение электронных состояний молекул кислорода. Однако, как показал анализ, в термически равновесных условиях (которые реализуются, например, в проточном реакторе) основной реакцией инициирования цепи является реакция $CO + O_2(a^1\Delta_g) = CO_2 + O$.

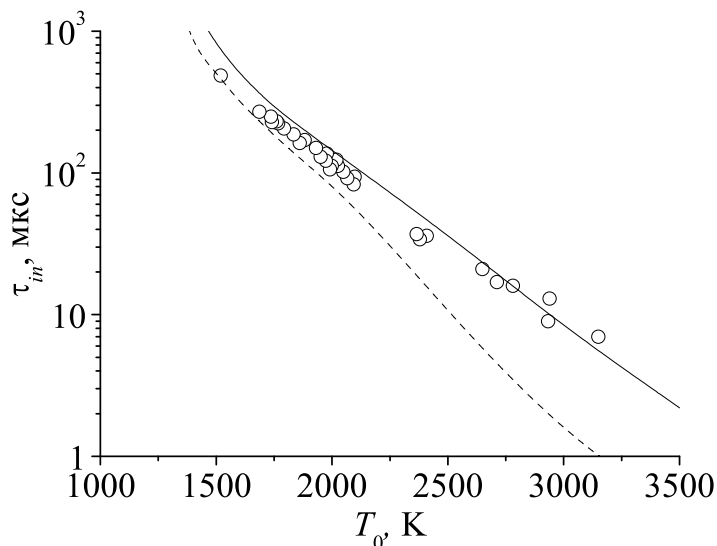


Рис. 1. Предсказанные моделью данной работы (кривые) и измеренные в [12] (символы) значения τ_{in} смеси 20%CO-10%O₂-70%Ar в зависимости от температуры за отраженной УВ ($P_0 \approx 1$ бар) в случаях (а) и (б), соответственно (пунктир и сплошные кривые)

В этой главе также приведены результаты валидации разработанной кинетической модели на экспериментальных данных по изменению концентрации атомов O, H и радикалов OH – носителей цепного механизма, в смесях H₂-O₂ и H₂-CO-O₂ за отраженной УВ. Показано, что предложенная модель правильно описывает известные экспериментальные данные.

На основе численного анализа рассмотрено влияние содержания молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси H₂-CO-O₂ на период индукции и температуру вос-

пламенения. Предполагалось, что процесс протекает в замкнутом адиабатическом реакторе. На рис. 2 даны зависимости $\tau_{in}(T_0)$ при $P_0=1$ атм и различном содержании молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в обычном кислороде. Здесь также показана зависимость $\tau_{in}(T)$ в случае эквивалентного нагрева смеси. Видно, что возбуждение молекул позволяет значительно (на несколько порядков величины) уменьшить τ_{in} при $T < 1100$ К. Температура самовоспламенения T_{ign} , следуя [8], оценивалась из условия равенства τ_{in} и времени диффузии самого легкого носителя цепного процесса, атома Н, $\tau_{D,H}$, из зоны возбуждения с радиусом R_D . Из зависимостей $\tau_{in}(T_0)$ и $\tau_{D,H}(T_0)$, представленных на рис. 2, следует, что присутствие молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ позволяет понизить температуру воспламенения смеси СО-Н₂-О₂ с 900 К до 700 К при 4% содержании $O_2(a^1\Delta_g)$ в обычном кислороде.

Главная особенность процесса окисления в смеси Н₂-СО-О₂ при добавлении молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ заключается в ускорении цепного механизма за счёт реакций $CO+O_2(a^1\Delta_g)=CO_2+O$ и $H_2+O_2(a^1\Delta_g)=HO_2+H$, константы скорости которых гораздо выше, чем для реакций с молекулярным кислородом в основном электронном состоянии. Это приводит к образованию активных атомов О и Н, которые, в свою очередь участвуют в реакциях разветвления и продолжения цепи $H_2+O=OH+H$, $H+O_2(a^1\Delta_g)=OH+O$ и $H_2O+H=OH+H_2$.

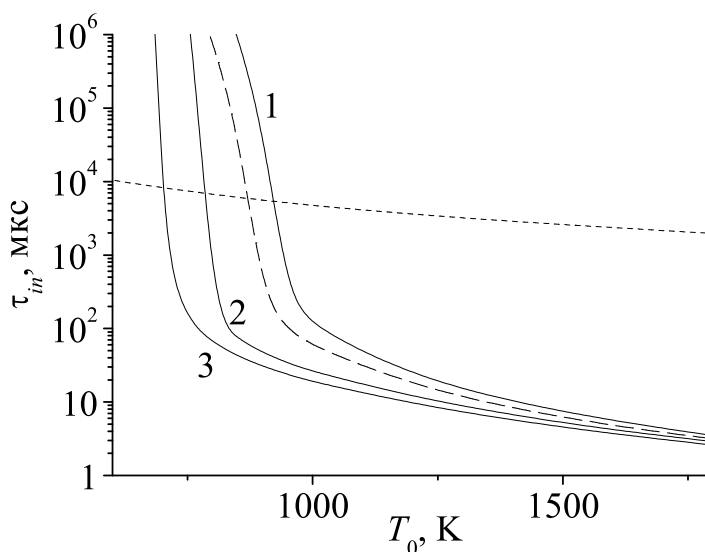


Рис. 2. Зависимость τ_{in} (сплошные кривые) и времени диффузии атомов Н $\tau_{D,H}$ при $R_D=0.2$ см (пунктирная кривая) от T_0 для смеси СО-Н₂-О₂ с $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0; 0.02; 0.04$ ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0$ (кривые 1-3, соответственно). Штриховая линия - зависимость $\tau_{in}(T_0)$ в случае эквивалентного по энергии нагрева смеси

Также рассмотрена возможность интенсификации окисления СО во влажном воздухе или продуктах сгорания углеводородов в воздухе. Численный анализ показал, что присутствие 4% $O_2(a^1\Delta_g)$ от общего количества O_2 в смеси позволяет провести окисление СО за время до 80 мкс даже при низкой температуре газа $T = 900 - 1000$ К, когда процессы окисления без возбуждения молекул O_2 не происходят. В данном случае, второй важнейшей реакцией инициирования цепи, которая обеспечивает интенсификацию цепного механизма окисления СО, наряду с реакцией между СО

и $O_2(a^1\Delta_g)$, является реакция $H_2O + O_2(a^1\Delta_g) = OH + HO_2$, которая приводит к образованию активных радикалов OH .

В Четвертой главе представлены результаты анализа влияния предварительного возбуждения колебаний молекул H_2 , N_2 или CO на процесс воспламенения смеси $CO-H_2-O_2-N_2$ в различных условиях. Дано описание детальной термически-неравновесной кинетической модели для смеси $CO-H_2-O_2-N_2$, учитывающей отсутствие равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы реагентов, построенной с использованием модели локальных колебательных температур, в которой каждому нормальному колебанию ставится в соответствие свой гармонический осциллятор, а внутри моды имеет место локальное больцмановское распределение с собственной колебательной температурой. При этом рассматривалась релаксация колебательной энергии следующих молекул: $H_2O(v_1, v_2, v_3)$, $H_2(v_4)$, $O_2(v_5)$, $OH(v_6)$, $N_2(v_7)$, $CO(v_8)$, $CO_2(v_9, v_{10}, v_{11})$, где v_i обозначает тип колебаний.

На рис. 3 дана схема нижних колебательных уровней этих молекул и указаны каналы междумодового колебательно-колебательного ($V - V'$) обмена и колебательно-поступательной ($V - T$) релаксации. Величина константы скорости реакции в условиях отличия колебательной температуры молекул реагентов от поступательной определялась через фактор неравновесности в соответствии с моделью Кузнецова [13], а величина энергии, выделяющаяся в колебания продуктов реакции, вычислялась по методике, предложенной в [4]. На основе разработанной модели проведено исследование влияния замедленного возбуждения колебаний молекул за фронтом УВ на процесс воспламенения смеси $CO-H_2-O_2-N_2$.

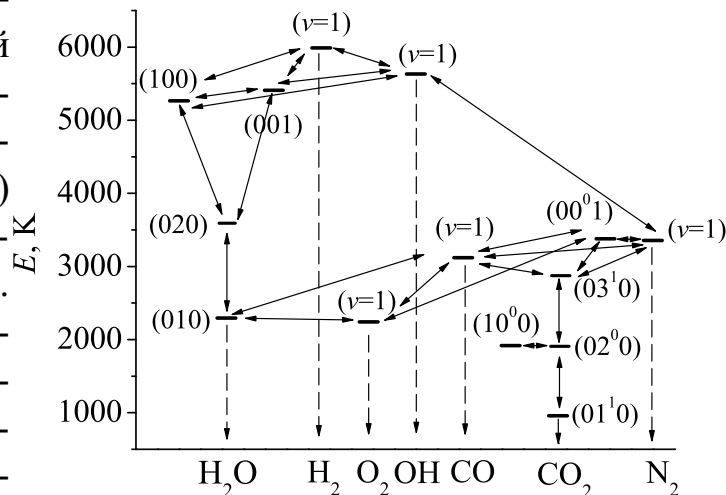


Рис. 3. Нижние колебательные состояния молекул и каналы $V - V'$ -обмена и $V - T$ -релаксации, рассматриваемые в модели

Замедленное возбуждение колебаний молекул реагентов приводит к изменению газодинамических параметров потока за вязким скачком уплотнения (фронтом УВ). На рис. 4 даны профили плотности, а также поступательной и колебательных температур компонентов смеси (сплошные кривые). Также показано изменение температуры газа, рассчитанное в приближении термически-равновесного течения реагирующего газа для случая

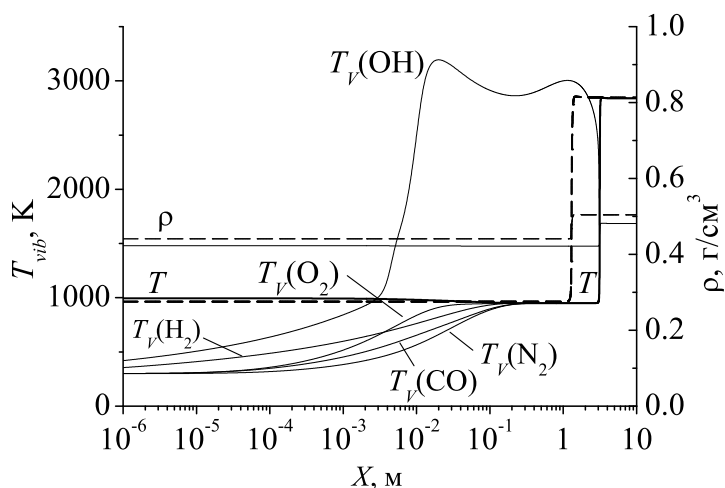


Рис. 4. Изменение плотности ρ , поступательной T и колебательных температур компонентов смеси $T_v(M)$, $M=\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{OH}$ (сплошные кривые) за фронтом наклонной УВ в стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с $T_0=300$ К, $P_0=10^4$ Па и $M_0 = 7$ при учёте термической неравновесности, и профили ρ и T в термически равновесном случае (штриховые линии)

воспламенения смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ за наклонной УВ (фронт УВ наклонён к вектору скорости невозмущенного потока под углом $\alpha = 30^\circ$). Показано, что замедленное возбуждение колебаний молекул реагентов за фронтом УВ приводит к увеличению длины зоны воспламенения в 1.4-2.4 раза при $M_0=6-8$. Как показал анализ, это происходит, во-первых, вследствие того, что колебательная температура реагентов за фронтом УВ меньше поступательной, и неравновесные константы скорости реакций меньше равновесных, и, во-вторых, в термически неравновесном случае за фронтом УВ ниже плотность газа и, соответственно, медленнее протекают химические реакции.

В этой же главе рассмотрено влияние предварительного возбуждения реагентов на горение синтез-газа за УВ. Как известно, колебания молекул H_2 , N_2 и CO могут быть возбуждены с высокой эффективностью в электрическом разряде. При анализе предполагалось, что один из реагентов, H_2 , N_2 или CO , имеет начальную колебательную температуру выше температуры газа перед УВ. Эффективность возбуждения различных компонентов определялась в данном случае по величине удельной энергии, подведенной в колебательные степени свободы в расчёте на одну молекулу смеси E_s или на единицу массы газа E_m .

На рис. 5 показана зависимость длины зоны индукции L_{in} от удельной энергии E_s для смеси синтез-газ/воздух при $T_0=300$ К, $P_0=10^4$ Па и $M_0=6$ за наклонной УВ с $\alpha = 30^\circ$. Видно, что при отсутствии какого-либо подвода энергии при заданных параметрах невозмущённого потока смесь не воспламеняется ($L_{in}>100$ м). Для того, чтобы воспламенить смесь на длине $L_{in} = 0.5$ м за счет нагрева, требуется подвести в поступательные степени свободы реагентов достаточно большую энергию $E_s = 0.062$ эВ/молекула (0.24 кДж/г). В то же время возбуждение колебаний молекулы H_2 позво-

ляет сократить L_{in} до 0.5 м при подводе в четыре раза меньшей энергии $E_s = 0.014$ эВ/молекулу). Для того, чтобы на длине $L_{in} = 0.5$ м воспламенить смесь путём возбуждения колебаний молекул CO и N₂, требуется подвести к газу энергию $E_s \approx 0.03 - 0.04$ эВ/молекулу), что в два раза меньше, чем потребовалось бы для воспламенения смеси в случае нагрева. Таким образом, возбуждение колебаний молекул H₂, N₂ и CO в смеси CO-H₂-N₂-O₂ намного более эффективно в смысле сокращения длины зоны индукции, чем простой нагрев газа. Также показано, что в случае возбуждения колебаний молекул большая доля химической энергии реагентов ΔH_{ch} может быть преобразована в тепловую энергию в ходе горения по сравнению с со случаем инициирования горения простым нагревом смеси, при равных длинах зоны индукции. Увеличение ΔH_{ch} в случае возбуждения колебаний молекул N₂, CO и H₂ по сравнению с инициированием горения путём нагрева смеси составляет, соответственно, 3, 4 и 7%.

Определены механизмы, ответственные за интенсификацию горения при возбуждении колебаний молекул H₂, CO и N₂. Установлено, что предварительное возбуждение колебаний молекул H₂ приводит к ускорению реакций инициирования и продолжения цепи: $H_2(V)+M = 2H + M$, $H_2(V)+O_2 = H + HO_2$, $H_2(V)+OH = H_2O+H$, $H_2(V)+O = OH+H$. В случае предварительного возбуждения колебаний молекул CO происходит ускорение реакций $CO(V)+H_2=HCO+H$ и $CO(V)+O_2=CO_2+O$, являющихся реакциями инициирования цепи. Хотя молекулярный азот не участвует в реакциях

инициирования и продолжения цепи, тем не менее, возбуждение колебаний молекул N₂ также приводит к интенсификации цепного процесса. Это обусловлено быстрым квазирезонансным обменом колебательной энергией между N₂(V) и CO: $N_2(V)+CO=N_2+CO(V)$, что приводит к ускорению реакций с участием возбужденных молекул CO(V). Таким образом, интенсификация цепных реакций обусловлена, в основном, увеличением

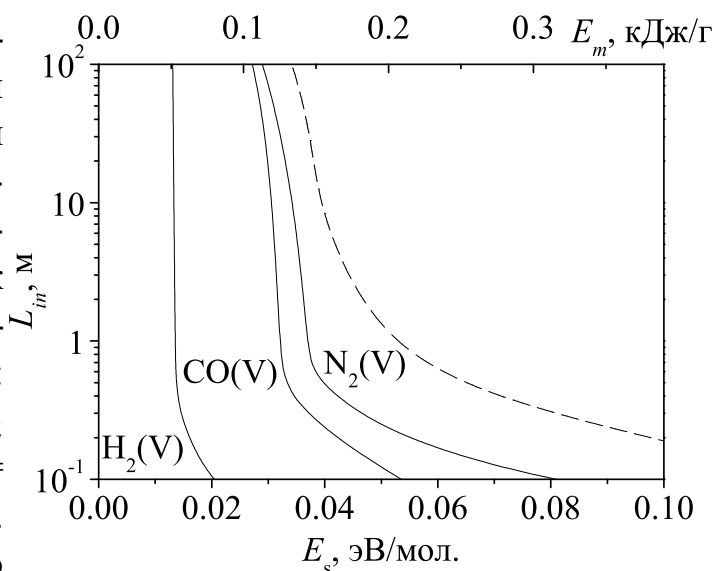


Рис. 5. Зависимость величины L_{in} для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух от величины колебательной энергии, запасённой одной молекулой смеси E_s в случае возбуждения колебаний молекул H₂, CO и N₂ (сплошные кривые) и при эквивалентном нагреве газа (пунктирная кривая)

скорости реакций с участием колебательно-возбужденных молекул и появлением новых каналов развития цепного механизма.

В заключительной части главы рассмотрена возможность эффективного инициирования горения смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ при лазерно-индуцированном возбуждении колебаний молекул CO . Известно, что гетероядерные двухатомные молекулы очень активны в инфракрасном диапазоне и могут быть легко возбуждены в колебательные состояния резонансным лазерным излучением. Так молекулы CO , которые входят в состав синтез-газа, интенсивно поглощают излучение в диапазоне длин волн $\lambda=4.6\text{--}5.3$ мкм на колебательно-вращательных переходах $m(V', j') \rightarrow n(V'', j'')$, где V' и V'' – колебательные квантовые числа нижнего m и верхнего n состояний перехода, а j' и j'' – вращательные квантовые числа этих состояний.

Для того, чтобы получить высокую концентрацию колебательно-возбужденных молекул CO в поле лазерного излучения, необходимо, чтобы время индуцированных переходов τ_I было меньше, чем время колебательно-поступательной релаксации τ_{VT} . Анализ показал, что сечение поглощения на резонансных переходах, соответствующих излучению в рассматриваемом диапазоне длин волн, достаточно велико, чтобы удовлетворить условию $\tau_I < \tau_{VT}$ даже при умеренных значениях интенсивности воздействующего излучения $I = 1 - 5$ кВт/см². При численном анализе рассматривалась неподвижная смесь $\text{CO-H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$, на которую воз-

действует импульс лазерного излучения длительностью τ_p и с длиной волны $\lambda_I=4.677$ мкм. Это излучение генерируется обычным электроразрядным CO -лазером на колебательно-вращательном переходе $n(V'' = 2, j'' = 7) \rightarrow m(V' = 1, j' = 8)$. Оценка эффективности метода инициирования горения синтез-газа путём возбуждения молекул CO лазерным излучением проведена в сравнении с эквивалентным по энергии нагревом среды.

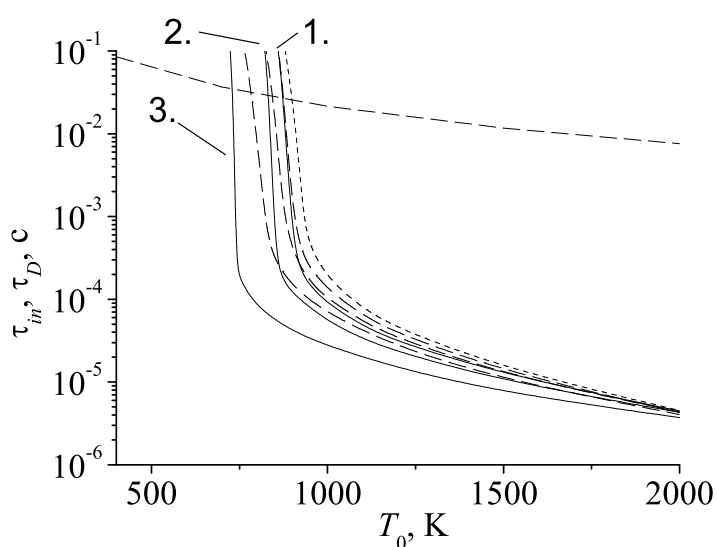


Рис. 6. Зависимости $\tau_{D,H}(T_0)$ (пунктир) и $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с $\text{CO:H}_2=25:75$ и $P_0 = 10^5$ Па при воздействии импульса лазерного излучения длительностью $\tau_p = 10^{-6}$ с и поглощенной энергии $E_s=0.1; 0.2;$ и 0.4 эВ/(молекулу CO) (кривые 1-3): в случае нагрева смеси (штриховые линии) и возбуждения колебаний молекул CO (сплошные кривые). Штрих-пунктирная линия – зависимость $\tau_{in}(T_0)$ при $E_s=0$.

На рис. 6 представлены зависимости $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=25:75$ при различных значениях поглощённой одной молекулой CO энергии излучения E_s . Здесь также дана зависимость от температуры времени диффузии атомов H $\tau_{D,H}$ из зоны с $R_a=0.5$ см.

Поскольку развитие цепного механизма определяется соотношением между скоростями образования активных радикалов – носителей цепи в химических реакциях, и их ухода вследствие диффузии, T_{ign} может быть определена в первом приближении из соотношения $\tau_{in}(T_{ign}, P_0) = \tau_{D,H}(T_{ign}, P_0)$, где $\tau_{D,H}$ – время диффузии самого легкого носителя цепного процесса из зоны возбуждения (в данном случае - атомов H). Согласно этим оценкам, $T_{ign} \approx 900$ К.

Расчеты показали, что для смеси синтез-газ/воздух возбуждение молекул CO лазерным излучением более эффективно, чем простой нагрев смеси. Так при $E_s=0.4$ эВ/(мол. CO) и $T_0=800$ К величина τ_{in} в случае лазерно-индуцированного возбуждения молекул CO в 90 раз меньше, чем в случае, когда энергия излучения идёт на нагрев смеси. Лазерно-индуцированное возбуждение колебаний молекул CO позволяет также уменьшить температуру воспламенения смеси синтез-газ/воздух сильнее, чем простой нагрев газа.

Анализ динамики колебательных температур и концентраций компонентов во времени показал, что основной причиной уменьшения τ_{in} при возбуждении колебаний молекул CO лазерным излучением является не нагрев среды, а появление новых интенсивных каналов образования активных атомов O, H, C и радикалов OH: $\text{CO}(V)+\text{H}_2=\text{HCO}+\text{H}$, $\text{CO}(V)+\text{OH}=\text{H}+\text{CO}_2$, $\text{CO}(V)+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$, $\text{CO}(V)+\text{M}=\text{C}+\text{O}+\text{M}$.

В Заключение приведены основные результаты работы.

Основные результаты и выводы

1. Проведен анализ поверхностей потенциальной энергии реакций молекул CO, H_2 , H_2O и атомов H с молекулами кислорода в электронных состояниях $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, определены соответствующие термически равновесные константы скорости. Показано, что электронно-возбужденные молекулы кислорода реагируют с молекулами CO, H_2 и H_2O существенно (в 10^2 – 10^4 раз) быстрее, чем в основном электронном состоянии, а вероятность безызлучательного тушения молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ при столкновении с атомами H составляет не более 10% от вероятности реакционного канала $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}=\text{OH}+\text{O}$.

2. Создана детальная кинетическая модель окисления смесей СО-воздух, СО-Н₂О-воздух и СО-Н₂-воздух при наличии в них электронно-возбужденных молекул O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺) и проведено тестирование этой модели на известных экспериментальных данных по времени задержки воспламенения, изменению концентрации компонентов в проточном реакторе и за фронтом УВ. Показано, что, при интерпретации экспериментов по воспламенению смеси СО-O₂ в ударной трубе необходимо рассматривать процесс замедленного возбуждения электронных степеней свободы молекул кислорода, а в условиях термического равновесия вклад канала СО+O₂(a¹Δ_g)=СО₂+О является определяющим на периоде индукции даже при отсутствии предварительного возбуждения молекул O₂ в состояние O₂(a¹Δ_g).

3. На основе численного моделирования показано, что введение возбужденных молекул O₂(a¹Δ_g) в смеси СО-O₂, СО-Н₂О-O₂ и СО-Н₂-O₂ приводит к ускорению окисления и, как следствие, позволяет значительно сократить время индукции (в десятки раз) и уменьшать температуру воспламенения (на 100-200 К) даже при малом содержании молекул O₂(a¹Δ_g) в кислороде. Установлено, что возбуждение молекул O₂ в состояние O₂(a¹Δ_g) более эффективно (в 10² – 10⁴) для ускорения процесса окисления смесей СО-Н₂О-O₂ и СО-Н₂-O₂, чем простой нагрев смеси. Определяющую роль в интенсификации воспламенения в таких смесях играют реакции инициирования и разветвления цепи с участием молекул O₂(a¹Δ_g).

4. Проведён анализ возможности низкотемпературной конверсии монооксида углерода в углекислый газ во влажном воздухе при возбуждении молекул кислорода в состояние O₂(a¹Δ_g). Показано, что добавление даже небольшого количества молекул O₂(a¹Δ_g) (0.01-0.02% от общего количества молекулярного кислорода) к смеси, содержащей примеси монооксида углерода, дает возможность осуществить быструю конверсию СО в СО₂ даже при температуре $T = 850...900$ К.

5. На основе разработанной термически-неравновесной кинетической модели проведено исследование механизмов интенсификации горения смеси синтез-газ/воздух в сверхзвуковом потоке за наклонной УВ при предварительном возбуждении колебаний молекул реагентов. Показано, что возбуждение колебаний молекул Н₂, N₂ и СО перед фронтом УВ позволяет гораздо более эффективно сократить зону индукции, чем простой нагрев смеси. Численный анализ показал, что предварительное возбуждение колебаний молекул Н₂, N₂ и СО позволяет увеличить эффективность преобразования химической энергии реагентов в тепловую энергию по сравнению со случаем инициирования горения путём нагрева смеси.

6. Проведён анализ влияния возбуждения молекулярных колебаний СО резонансным лазерным излучением с длиной волны 4.7 мкм на кинетику инициирования горения смесей синтез-газ/воздух. Определены диапазоны параметров, в которых инициирование горения путём лазерно-индуцированного возбуждения гораздо эффективнее, чем энергетически эквивалентный нагрев газа. Установлено, что сокращение времени воспламенения смеси синтез-газ/воздух при возбуждении молекул СО лазерным излучением обусловлено, главным образом, появлением новых интенсивных каналов образования химически активных атомов О и Н – носителей цепного механизма, а не тепловым эффектом воздействия лазерного излучения.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] **A. M. Starik, A. S. Sharipov, N. S. Titova. Intensification of syngas ignition through the excitation of CO molecule vibrations: a numerical study // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — Vol. 43. — P. 245501(14pp).**
- [A2] **А. М. Старик, Н. С. Титова, А. С. Шарипов, В. Е. Козлов. О механизме окисления синтез-газа // *Физика горения и взрыва*. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 3–19.**
- [A3] **A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, A. S. Sharipov, N. S. Titova. Intensification of shock-induced combustion by electric-discharge-excited oxygen molecules: numerical study // *Combustion Theory and Modelling*. — 2010. — Vol. 14, no. 5. — Pp. 653–679.**
- [A4] **A. M. Starik, A. S. Sharipov, N. S. Titova. The effect of the vibrational excitation of molecules on the shock-induced combustion in a syngas-air mixture // *Combustion Science and Technology*. — 2011. — Vol. 183, no. 1. — Pp. 75–103.**
- [A5] **A. Sharipov, A. Starik. Theoretical study of the reaction of carbon monoxide with oxygen molecules in the ground triplet and singlet delta states // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — Vol. 115, no. 10. — P. 1795–1803.**
- [A6] **A. Starik, A. Sharipov. Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 13. — P. 16424–16436.**
- [A7] **A. S. Sharipov, A. M. Starik. Kinetic mechanism of CO–H₂ system oxidation promoted by excited singlet oxygen molecules // *Combustion and Flame*. — 2012. — Vol. 159. — Pp. 16–29.**
- [A8] **L. V. Bezgin, V. I. Kopchenov, A. S. Sharipov et al. Evaluation of Prediction Ability of Detailed Reaction Mechanisms in the Combustion Performance in Hydrogen/Air Supersonic Flows // *Combustion Science and Technology*. — 2013. — Vol. 185. — Pp. 62–94.**
- [A9] **A. S. Sharipov, A. M. Starik. Analysis of the reaction and quenching chan-**

nels in a $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ system // *Physica Scripta*. — 2013. — Vol. 88. — P. 058305(9pp).

- [A10] *A. M. Starik, N. S. Titova, A. S. Sharipov*. Kinetic processes in $\text{H}_2\text{-O}_2$ and $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$ mixtures with singlet oxygen addition // Nonequilibrium phenomena: plasma, combustion, atmosphere / Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov, A. M. Starik. — Torus Press, Moscow, 2009. — Pp. 12–19.
- [A11] *A. M. Starik, N. S. Titova, A. S. Sharipov*. Kinetic mechanism of $\text{H}_2\text{-O}_2$ ignition promoted by singlet oxygen $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ // Deflagrative and detonative combustion / Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov. — Torus Press, Moscow, 2010. — Pp. 19–42.
- [A12] *А. М. Старик, Н. С. Титова, А. С. Шарипов*. Детальные кинетические модели окисления водорода и синтез-газа в воздухе // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А. М. Старика. — Москва: Торус-Пресс, 2011. — С. 25–52.
- [A13] *А. М. Старик, Н. С. Титова, А. С. Шарипов*. Теоретический анализ кинетики реакций в смесях $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ с участием электронно-возбужденных молекул O_2 // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А. М. Старика. — Москва: Торус-Пресс, 2011. — С. 160–177.
- [A14] *Б. И. Луховицкий, Н. С. Титова, А. М. Старик, А. С. Шарипов*. Термически неравновесные процессы при воспламенении и горении углеводородных и синтетических топлив в воздухе за ударной волной // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А. М. Старика. — Москва: Торус-Пресс, 2011. — С. 284–302.
- [A15] *А. М. Старик, А. С. Шарипов, Н. С. Титова*. Численный анализ интенсификации горения синтез-газа в сверхзвуковом потоке за ударной волной при предварительном возбуждении колебательных степеней свободы реагентов // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А. М. Старика. — Москва: Торус-Пресс, 2011. — С. 496–512.
- [A16] *B. I. Loukhovitski, A. S. Sharipov, A. M. Starik*. Low-temperature conversion of carbon oxide to carbon dioxide promoted by excitation of target molecules // Nonequilibrium processes in plasma, combustion, and atmosphere / Ed. by A. M. Starik, S. M. Frolov. — Torus Press, Moscow, 2012. — Pp. 10–18.

Цитированная литература

- [1] *G. C. Light*. 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 // *Journal of Chemical Physics*. — 1978. — Vol. 68, no. 6. — P. 2831–2843.
- [2] *В. Я. Басевич, Б. И. Веденев*. Константа скорости реакции

$\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta) = \text{OH} + \text{O}$ // *Химическая физика*. — 1985. — Т. 4, № 8. — С. 1102–1106.

- [3] *A. Lifshitz, H. Teitelbaum*. The unusual effect of reagent vibrational excitation on the rates of endothermic and exothermic elementary combustion reactions // *Chemical Physics*. — 1997. — Vol. 219, no. 2-3. — P. 243–256.
- [4] *А. М. Старик, Н. Г. Даутов*. О возможности ускорения горения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при возбуждении колебательных степеней свободы молекул // *Доклады академии наук*. — 1994. — Т. 336, № 5. — С. 617–622.
- [5] *В. В. Смирнов, А. М. Старик, О. М. Стельмах et al.* Интенсификация горения водородно-кислородных смесей в дозвуковом потоке при возбуждении молекул O_2 в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ электрическим разрядом // *Доклады Академии наук*. — 2009. — Vol. 424, no. 6. — Pp. 760–764.
- [6] *А. М. Старик, Н. С. Титова*. 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.
- [7] *A. M. Starik, P. S. Kuleshov, N. S. Titova*. Comprehensive analysis of combustion initiation in methane-air mixture by resonance laser radiation // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2009. — Vol. 42. — P. 175503(18pp).
- [8] *А. М. Старик, Н. С. Титова, Б. И. Луховицкий*. Кинетика низкотемпературного инициирования горения смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при возбуждении молекулярных колебаний H_2O лазерным излучением // *Журнал технической физики*. — 2004. — Т. 74, № 1. — С. 77–83.
- [9] *M. Chaos, F. L. Dryer*. Syngas combustion kinetics and applications // *Combustion Science and Technology*. — 2008. — Vol. 180. — Pp. 1053–1096.
- [10] *А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, А. А. Грановский*. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS от двухатомных молекул до ферментов. // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. — 2004. — Т. 45, № 2. — С. 75–102.
- [11] *В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, А. И. Резников, С. Я. Уманский*. Термические бимолекулярные реакции в газах. — М.: Наука, 1976.
- [12] *K. G. P. Sulzmann, B. F. Myers, E. R. Bartle*. CO oxidation. I. Induction period preceding CO_2 formation in shock-heated $\text{CO}-\text{O}_2-\text{Ar}$ mixtures. // *Journal of Chemical Physics*. — 1965. — Vol. 42. — Pp. 3969–3979.
- [13] *Н. М. Кузнецов*. Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982. — С. 221.