

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. Ломоносова

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н.

Старик А. М.

Москва – 2014

Содержание

Основные обозначения и сокращения	6
Введение	10
Глава 1. Обзор литературы	18
1.1. Кинетические механизмы, описывающие процессы в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$ в отсутствии возбуждения молекул реагентов.	22
1.2. Элементарные процессы в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$ при электронном возбуждении молекул кислорода.	28
1.2.1. Реакция $2\text{O}_2(a^1\Delta_g)=\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	29
1.2.2. Реакция $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{M}=\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{M}$	29
1.2.3. Реакция $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{M}=\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{M}$	29
1.2.4. Реакция $\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)=\text{H}+\text{HO}_2$ и $\text{H}_2+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)=\text{H}+\text{HO}_2$	30
1.2.5. Реакции $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}=\text{OH}+\text{O}$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}=\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{H}$	31
1.2.6. Реакции $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{HO}_2$	32
1.2.7. Реакции с $\text{O}(^1D)$	33
1.3. Теоретические исследования элементарных процессов с участием молекул синглетного кислорода	34
1.4. Модели процессов в реагирующих средах при наличии синглетного кислорода	35
1.5. Кинетические механизмы, описывающие процессы в горючих смесях при возбуждении колебаний молекул реагентов.	37
Глава 2. Теоретический анализ элементарных процессов с участием молекул синглетного кислорода для смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$	40
2.1. Подходы, использованные при анализе элементарных процессов с участием электронно-возбужденных молекул	40
2.1.1. Расчетные методы квантовой химии	41

2.1.2.	Методы расчета констант скорости химических реакций	44
2.1.3.	Модель вибронных термов	45
2.2.	Теоретический анализ отдельных элементарных процессов . .	48
2.2.1.	Реакция $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	48
2.2.2.	Реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$	55
2.2.3.	Реакция $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$	57
2.2.4.	Реакция $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	60

Глава 3. Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси CO-H_2 -воздух при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2

	молекул O_2	67
3.1.	Построение кинетической модели	67
3.2.	Термодинамические свойства электронно-возбужденных компонентов	69
3.3.	Система уравнений	70
3.4.	Сравнение с экспериментальными данными	73
3.4.1.	Воспламенение смесей CO-O_2	73
3.4.2.	Воспламенение смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$	77
3.4.3.	Окисление смеси $\text{CO-H}_2\text{O-O}_2$	82
3.4.4.	Воспламенение смесей $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$	84
3.4.5.	Обоснованность применения разработанной модели в случае возбуждения синглетного кислорода	86
3.5.	Воспламенение смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ при добавлении молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$	88
3.6.	Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси CO-O_2 при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2	91

3.7.	Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси $\text{CO-H}_2\text{O-O}_2$ при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2	95
3.8.	Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси $\text{CO-H}_2\text{O-O}_2$ при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2	100
Глава 4. Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси $\text{CO-H}_2\text{O}_2$(воздух) при возбуждении колебательных степеней свободы реагентов		
4.1.	Анализ возможности интенсификации воспламенения синтез-газа при лазерно-индуцированном возбуждении колебаний молекулы CO	104
4.1.1.	Постановка задачи и основные уравнения	104
4.1.2.	Модификация кинетической модели	111
4.1.3.	Воспламенение смеси синтез-газ/воздух под действием резонансного лазерного излучения	112
4.2.	Кинетика процессов воспламенения и горения смеси $\text{CO-H}_2\text{O}_2\text{-N}_2$ в сверхзвуковом потоке за ударной волной	121
4.2.1.	Постановка задачи и основные уравнения	121
4.2.2.	Влияние замедленного возбуждения колебаний реагентов на горение синтез-газа за фронтом ударной волны	125
4.2.3.	Влияние предварительного возбуждения реагентов на горение синтез-газа за ударной волной	127
Заключение		138
Литература		141

Приложение А. Константы скорости химических реакций, дополнительно учитываемые при колебательном возбуждении молекул реагентов	162
---	------------

Основные обозначения и сокращения

Обозначения

$\alpha_{i,q}^{+(-)}$	— стехиометрические коэффициенты q -ой реакции, приводящей к образованию или уничтожению i -го компонента
α_r	— коэффициент использования колебательной энергии
β	— угол наклона фронта ударной волны к вектору скорости набегающего потока
$\beta_{q,j}$	— коэффициенты разложения q -ой реакции по координатам нормальных колебаний
γ_i	— мольная доля компонента i -го сорта
ΔH	— тепловой эффект реакции
ε_ξ	— средний запас колебательных квантов в моде ξ
θ_ξ	— характеристическая температура ξ -ой моды
λ_I	— длина волны лазерного излучения
λ_{mn}	— длина волны в центре спектральной линии поглощающего перехода $m \rightarrow n$
μ	— молекулярная масса смеси
μ_i	— молекулярная масса молекул i -го сорта
ν_ξ	— колебательная частота моды ξ
ν_I	— частота лазерного излучения
ρ	— плотность газа
σ_I	— сечение поглощения лазерного излучения
τ_λ	— время теплопроводности
τ_a	— время распространения звуковых колебаний поперек пучка лазерного излучения
τ_{ch}^i	— характерное время протекания i -ой химической реакции
τ_D^i	— время многокомпонентной диффузии i -го компонента
τ_I	— время лазерно-индуцированных переходов
τ_{in}	— период индукции
τ_p	— длительность импульса лазерного излучения
τ_t	— время поступательной релаксации
τ_r	— времена вращательной релаксации
τ_{VT}	— время релаксации энергии колебательно-возбужденного состояния

τ_{VV}	— время $V-V$ обмена
φ_q	— фактор неравновесности
ϕ	— коэффициент избытка топлива
$\chi_{r\xi}^{+(-)}$	— среднее число колебательных квантов, получаемое (теряемое) модой ξ при одном акте образования (уничтожения) молекулы, содержащей моду ξ , в r -ой реакции
A_{mn}	— коэффициент Эйнштейна для поглощающего перехода
b_c	— столкновительная ширина поглощающей спектральной линии на полувысоте
b_D	— доплеровская ширина спектральной линии на полувысоте
b_q	— число мод, участвующих в q -ой реакции
c	— скорость света в вакууме
D_M	— коэффициент диффузии компонента M
$E_{ar}^{+(-)}$	— энергия активации r -ой химической реакции в направлении уничтожения (образования) колебательно-возбужденной молекулы
E_r	— часть энергии активации r -ой реакции, приходящейся на колебательные степени свободы
E_s	— энергия излучения, поглощенная одной молекулой газа
E_m	— энергия излучения, поглощенная единицей массы газа
E_{ab}	— энергия излучения, поглощенная единицей объёма газа
g_ξ	— кратность вырождения ξ -ой моды
h	— постоянная Планка
h_{0i}	— энтальпия образования i -го компонента при $T = 298\text{ K}$
$H(x, a)$	— функция Фойгта
I	— интенсивность лазерного излучения
k_b	— константа Больцмана
k_v	— коэффициент поглощения на частоте воздействующего излучения
$k_{+(-)q}$	— константы скорости q -ой химической реакции в прямом (+) и обратном (–) направлениях
$k_q^0(T)$	— константа скорости q -ой химической реакции при $T_\xi = T$
L	— число компонентов из линейных молекул
L_1	— число каналов внутримолекулярного $V-V'$ обмена
L_2^ξ	— число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) молекулы, содержащей моду ξ

L_v	— характерная длина поглощения лазерного излучения
l_ξ	— число колебательных квантов, теряемых или приобретаемых модой ξ при $V-V'$ обмене
L_{in}	— длина зоны индукции
M_1	— количество атомарных и молекулярных компонентов смеси
M_2^i	— число реакций, приводящих к образованию или уничтожению i -го компонента
N	— числовая плотность молекул смеси
N_i	— числовая плотность молекул i -го компонента
N_m	— концентрация молекул в нижнем состоянии перехода $m \rightarrow n$
N_n	— концентрация молекул в верхнем состоянии перехода $m \rightarrow n$
$n_q^{+(-)}$	— число компонентов, участвующих в q -ой реакции
M	— число Маха
P	— давление газа
P_e	— равновесное значение давления в продуктах сгорания
R	— универсальная газовая постоянная
R_a	— характерный радиус пучка лазерного излучения
S	— число молекулярных компонентов
T	— температура газа
T_ξ	— локальная колебательная температура ξ -ой моды
T_e	— температура продуктов сгорания в состоянии термодинамического и химического равновесия

Сокращения

ММВТ	— модифицированная модель вибронных термов
МПС	— метод переходного состояния
ППЭ	— поверхность потенциальной энергии
ПС	— переходное состояние
ПСЭС	— (модель) "порядок связи - энергия связи"
РРК	— (теория) Райса, Рамспергера и Касселя

Англоязычные сокращения

$E-E$	— электронно-электронный обмен
$E-T$	— электронно-поступательная релаксация
$E-V$	— электронно-колебательный обмен

- $V-T$ — колебательно-поступательная релаксация
- $V-V$ — внутримодовый колебательно-колебательный обмен
- $V-V'$ — междумодовый колебательно-колебательный обмен
- MCSCF — многоконфигурационный (метод) самосогласованного поля
- CASSCF — (метод) самосогласованного поля в полном пространстве активных орбиталей
- MP n — (метод теории возмущений) Меллера–Плессе n -го порядка
- CCSD — (метод) связанных кластеров с учетом однократных и двойных возбуждений
- XMCQDPT2 — расширенная многоконфигурационная квази-вырожденная теория возмущения второго порядка
- IRC — (алгоритм) собственной координаты реакции

Введение

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 возбуждённых 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-возбуждённых молекул O₂(*a*¹Δ_g), O₂(*b*¹Σ_g⁺) и атомов O(¹D) [6, 7]. Однако для построения детальных реакционных механизмов окисления синтетических топлив имеющихся в литературе данных по кинетике элементарных процессов при наличии электронно-возбуждённых молекул O₂ 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 H₂, CO и N₂, 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, H₂, H₂O и атомов Н с молекулами O₂ 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 O₂($a^1\Delta_g$) при столкновении с атомами Н и показано, что вероятность канала тушения O₂($a^1\Delta_g$)+Н=O₂($X^3\Sigma_g^-$)+О существенно (в 10 раз) меньше вероятности реакционного канала O₂($a^1\Delta_g$)+Н=ОН+О.
- Проведено обобщение предложенного ранее полуэмпирического метода расчета констант скорости реакции с участием электронно-возбужденных молекул O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) в случае, когда константа скорости аналогичной реакции с участием молекулы O₂ 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 описания процессов воспламенения и горения смесей H₂-O₂(воздух), CO-O₂(воздух), CO-H₂O-O₂(воздух) и CO-H₂-O₂(воздух) при наличии в них электронно-возбужденных молекул O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$). 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 O₂ в синглетное состояние $a^1\Delta_g$ приводит к ускорению процесса окис-

ления 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 иницииро-

вания 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 положе-

ния:

- 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 CO-H₂-O₂ 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 CO-H₂-O₂-N₂ путем предварительного возбуждения колебаний молекул H₂, CO и N₂;
- результаты численного исследования влияния возбуждения колебаний молекул CO резонансным лазерным излучением на время задержки воспламенения, а также на температуру воспламенения в смесях CO-O₂ и CO-H₂-воздух и анализ энергетической эффективности метода интенсифика-

ции 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 [8–23], в том числе в 9 статьях [8–16] в рекомендованных ВАК журналах. Во всех работах, кроме [15], соискателю принадлежит участие в постановке задачи, численном моделировании и анализе результатов. В работе [15] 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.

Глава 1

Обзор литературы

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 [5, 24–31].

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 безуглеродородной энергетики [32]. В последнее время широко обсуждается возможность использования как в энергетике, так и в двигателях различных транспортных систем альтернативных по отношению к углеводородам топлив. Особое внимание исследователей привлекают, наряду с водородом, так называемый синтез-газ, образующийся при газификации углей или при частичном окислении предельных и непредельных углеводородов, в состав которого входят в основном молекулярный водород и оксид углерода [33–35]. Причем в зависимости от способа производства такого синтетического топлива соотношение между этими компонентами изменяется в достаточно широком диапазоне.

Еще в начале 70-х годов были предприняты попытки воздействовать на процесс горения углеводородных топлив электрическим полем [36]. Авторы этой работы экспериментально обнаружили увеличение скорости пламени в смесях CH_4 -воздух и C_2H_4 -воздух при наложении постоянного, переменного или высокочастотного полей, напряженность которых была значительно ниже величины, вызывающей пробой. В тот же период начались исследования и по плазмохимическим методам воздействия на пламена. Например, в ра-

боте [26] авторы наблюдали промотирующее действие тлеющего разряда в кислороде на распространение ламинарного пламени в водородно-кислородной смеси. Однако лишь в последнее время, в связи с интенсивным развитием физико-химической кинетики и изучением неравновесных процессов с участием ионов и возбужденных атомов и молекул, достигнут значительный прогресс в исследовании плазмохимических методов воздействия на процесс горения. Так в работах [5, 27–29] изучалось влияние различных типов разряда на инициирование и стабилизацию горения. Другой многообещающий способ воздействия на горючую смесь связан с использованием лазерного излучения [30, 31], которое имеет свои преимущества перед электрическим разрядом. Так монохроматичность лазерного излучения позволяет селективно воздействовать на определенные компоненты горючей смеси. Кроме того, можно фокусировать лазерное излучение в определенных областях пространства, создавая большие плотности потока энергии. Все это обеспечивает возможность управления процессом подвода энергии к газу, а, следовательно, и процессом воспламенения и горения.

С точки зрения воздействия, которое могут оказывать на горючую смесь разряд или лазерное излучение, можно выделить несколько механизмов. Это

(1) инициирование ион-молекулярных и ион-атомарных реакций при воздействии на реагирующую смесь электрического разряда (см. например [37]), а также образование в смеси активных атомов и радикалов в разрядной плазме [38] или при фотодиссоциации вследствие воздействия ультрафиолетового или ионизирующего излучения [24, 25, 30].

(2) воспламенение горючей смеси при ее нагреве плазменным факелом либо дуговым электрическим разрядом [39, 40], а также лазерным излучением [41, 42];

(3) возбуждение колебательных или электронных состояний молекул в специально организованном разряде, либо лазерным излучением [4, 43, 44].

На сегодняшний день наиболее перспективным с точки зрения воздей-

ствия на процесс инициирования воспламенения и горения, и в то же время наименее энергоемким, является именно селективное возбуждение колебательных и электронных степеней свободы молекул [6, 45]. Известно, что колебательно- и электронно-возбужденные молекулы реагируют в сотни раз быстрее, чем невозбужденные [1–3, 6, 46, 47]. Связано это с уменьшением активационного барьера эндэргических реакций с участием возбужденных молекул или атомов. Возбуждение электронных степеней свободы реагирующих молекул может приводить к большему снижению активационного барьера реакций по сравнению с возбуждением колебательных состояний вследствие более значительной трансформации поверхности потенциальной энергии.

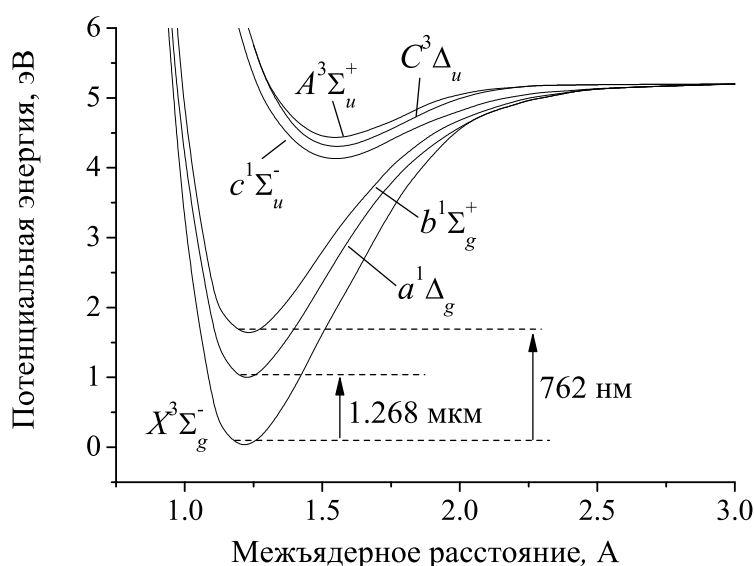


Рис. 1.1. Кривые потенциальной энергии молекулы кислорода.

Перспективность возбуждения электронных степеней свободы молекулы O₂, прежде всего, связана с тем, что два первых электронно-возбужденных состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулы O₂ (их называют синглетными) являются довольно низколежащими по энергии, что видно из схемы нижних электронных термов молекулы O₂, показанных на рисунке 1.1. Для возбуждения молекулы O₂ из основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ в состояние $a^1\Delta_g$ требуется 0.98 эВ, а для ее возбуждения в состояние $b^1\Sigma_g^+$ - 1.63 эВ, что существенно меньше энергии

~ 5.1 эВ, необходимой для образования атомов О в результате диссоциации молекул O_2 , и тем более энергии ~ 12 эВ, требуемой для получения ионов O^+ , O^{2+} . Кроме того, синглетные состояния молекулы O_2 метастабильны: радиационное время жизни состояния $a^1\Delta_g$ составляет ~ 65 мин, а столкновительное время жизни, например, в воздухе при давлении 1 атм составляет 0.1 с, что дает возможность транспортировать его в потоке на относительно большие расстояния без существенного уменьшения его концентрации. Наконец, молекулярный кислород является окислителем для большинства топлив, что позволяет использовать возбуждение O_2 для интенсификации горения различных горючих смесей [5, 29, 48–51].

Кроме того, для интенсификации процессов воспламенения и горения смесей H_2 -CO- O_2 (воздух) может оказаться целесообразно возбуждение колебательных степеней молекул CO, H_2 , O_2 и N_2 . Возможность существенной интенсификации горения смеси H_2 /воздух путём колебательного возбуждения молекул H_2 , N_2 и O_2 была продемонстрирована в [52–54] на основе численного моделирования. Однако возбудить двухатомные гомоядерные молекулы лазерным излучением очень трудно, так как излучательные переходы с изменением колебательного квантового числа в основном электронном состоянии запрещены в дипольном приближении. Гетероядерные двухатомные молекулы (такие как CO), напротив, очень активны в инфракрасном (ИК) диапазоне и могут быть легко возбуждены в колебательные состояния резонансным лазерным излучением, однако анализ эффективности их возбуждения до сих пор не проводился. Кроме того, колебания молекул H_2 , N_2 и CO могут быть возбуждены с довольно высокой эффективностью в электрическом разряде [55–57].

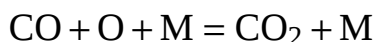
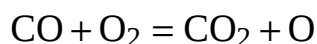
Для теоретического моделирования процессов воспламенения и горения при воздействии на систему, приводящему к возбуждению внутренних степеней свободы молекул, необходимо решать систему уравнений физико-химической газовой динамики с учётом отсутствия термодинамического равно-

веса между электронными состояниями атомов и молекул и между колебательными и поступательными степенями свободы молекул [54, 58]. 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.

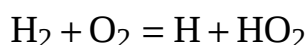
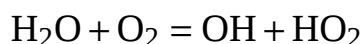
1.1. Кинетические механизмы, описывающие процессы в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$ в отсутствии возбуждения молекул реагентов.

Воспламенение и горение большинства горючих смесей происходит по цепному механизму. Понимание кинетики воспламенения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ (воздух) и $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$ (воздух) позволяет понять основные закономерности развития цепного механизма в любых углеводородных топливах, поскольку реакционный механизм для углеводородных топлив включает в себя в качестве составной части кинетику горения водорода и синтез-газа [59].

Исследование кинетических механизмов окисления смесей СО кислородом ведется с 30-ых годов XX века [60–62], и к настоящему моменту смесь СО/О₂ относится к числу наиболее изученных. Как известно, монооксид углерода СО может быть окислен до диоксида углерода в ходе следующей последовательности элементарных реакций:



Однако подобное "сухое" окисление протекает весьма медленно из-за высокого активационного барьера реакции $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$, а также вследствие того, что в механизме окисления чистого СО отсутствуют реакции продолжения и разветвления цепи. Так согласно данным [63] энергия активации для процесса инициирования цепи $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ $E_a \approx 24000$ К. Однако на практике подобное "сухое" окисление не наблюдается в ходе процессов горения. При горении СО в воздухе необходимо принимать во внимание то, что в атмосферном воздухе у поверхности Земли содержатся пары воды в количестве до 1%. При доокислении СО в продуктах сгорания углеводородных топлив, состоящих главным образом из СО₂ и Н₂О, "сухой" механизм окисления СО также не реализуется. При наличии в смеси даже очень малого количества компонентов, содержащих атомы Н, таких как Н₂О или Н₂, для анализа окисления СО необходимо использовать достаточно сложные реакционные механизмы, включающие в себя реакции с участием компонентов СО, О₂, О, Н, О, Н₂О, ОН, НО₂, НСО [32, 64], так как образующиеся в ходе реакций иницирования

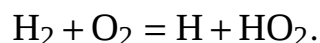


радикалы Н, ОН, НО₂ участвуют в различных реакциях разветвления цепи. В результате процесс окисления СО протекает гораздо быстрее, чем в случае

"сухого" окисления. При этом СО окисляется до CO_2 уже не в ходе реакции $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$, а главным образом в процессе $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ [64].

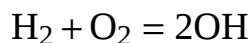
Исследование кинетики воспламенения и горения смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ также ведётся уже более 80 лет [65, 66]. Хотя основные закономерности цепного механизма при окислении водорода были установлены уже давно [66], в последние несколько лет был опубликован ряд работ, целью которых было лучше понять детали кинетики окисления водорода [67–75]. Эти работы явились результатом существенного прогресса в более точном вычислении и измерении констант скорости элементарных реакций и термодинамических свойств индивидуальных веществ также как и в измерении глобальных характеристик горения: времени задержки воспламенения, скорости распространения ламинарного пламени и образования продуктов в ходе реакции окисления водорода. Тем не менее, нужно отметить, что, несмотря на значительные успехи в разработке кинетического механизма для воспламенения и горения $\text{H}_2\text{-O}_2$, список реакций в механизме окисления водорода ещё далеко не полон. Например, в вышеупомянутые кинетические модели не включены реакции с участием O_3 , которые необходимы для описания процессов окисления и воспламенения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_3$ [76].

Согласно современным представлениям важнейшей реакцией инициирования цепи в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ является реакция



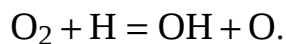
Константа скорости этого процесса была недавно определена в широком диапазоне температур ($T = 1662 - 2097 \text{ K}$) в ходе эксперимента в ударной трубе для крайне бедной водород-кислородной смеси, в которой процесс разветвления цепи протекал со скоростью слишком малой для воспламенения [77].

Следует обратить внимание на тот факт, что роль различных каналов инициирования цепи в системе $\text{H}_2\text{-O}_2$ оставалась предметом разногласий в течении долгого времени. Изначально реакция



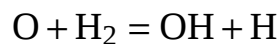
в качестве главной реакции инициирования цепи была предложена Н.Н. Семёновым [66]. Включение этой реакции с достаточно большой константой скорости в реакционный механизм позволило значительному числу исследователей правильно описать экспериментальные данные по времени задержки воспламенения, полученные в ударных трубах при температурах $T \geq 1000 \text{ K}$ [78, 79]. Более поздние исследования константы скорости реакции $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$ (реакция, обратная $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$) в проточном реакторе при комнатной температуре [80, 81] позволили Варнатцу [82] через константу равновесия оценить константу скорости реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$. Варнатц предположил, что именно эта реакция является основной реакцией инициирования цепи в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$. Позднее квантохимические *ab initio* расчёты [83, 84] продемонстрировали, что наименее энергозатратным путём образования радикалов OH является реакция $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$. Реакция же $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ не является элементарной, а протекает в две стадии: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$ и $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$. В большинстве современных реакционных механизмов реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ отсутствует.

Важнейшей реакцией, отвечающей за разветвление цепи в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (воздух) является реакция



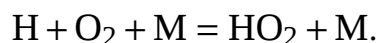
Константа скорости для этой реакции была установлена с достаточно высокой точностью, и измерения, проведённые в различных работах [85], хорошо согласуются друг с другом. Поэтому, выражения, аппроксимирующие данную константу, принятые в различных кинетических механизмах [67–69, 72], очень близки друг к другу. Однако время задержки воспламенения водородно-кислородных смесей очень чувствительно к величине константы скорости данной реакции, и даже малое отклонение в константе скорости приводит к значительным вариациям времени задержки воспламене-

ния, получаемого в расчете. Следует отметить, что недавно константа скорости этой реакция была измерена в [86] с высокой точностью при температуре $T = 1100 - 1530$ К. Константа скорости для второй важнейшей реакции разветвления цепи



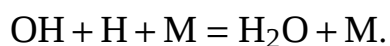
также установлена достаточно хорошо в широком диапазоне температур [85].

Следующей очень важной реакцией в химии водород-кислородных смесей является реакция обрыва цепи



Именно этот процесс отвечает за убыль атомов Н – носителей цепного механизма – в реагирующих смесях. Поэтому в современных работах выбору константы скорости этой реакции уделяется особое внимание. Стоит отметить, что именно эта реакция являлась предметом ряда теоретических и экспериментальных исследований [87–90], выполненных в последние годы, целью которых было уточнение зависимости константы скорости от давления и определение относительной эффективности третьих тел.

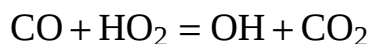
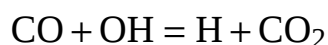
Наконец, при расчёте характеристик, связанных с тепловыделением при горении смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$, важнейшей реакцией является процесс рекомбинации радикала ОН и атомарного водорода с образованием молекул воды [91]



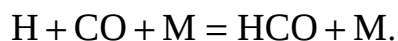
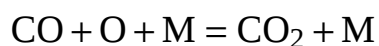
В ходе единичного акта данной реакции обрыва цепи выделяется энергия величиной 5.17 эВ и образуется вода – конечный продукт горения водорода. Известные в литературе экспериментальные данные по этой реакции связаны с косвенными измерениями и имеют значительный разброс [85]. Однако стоит упомянуть недавнее обширное теоретическое исследование данного процесса для $\text{M}=\text{N}_2$ и Ar [90].

Создание первых детальных кинетических моделей, которые бы описывали кинетику окисления не только смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ и CO-O_2 в отдельности, но и смесей, содержащих водород и оксид углерода одновременно (синтез-газ) началось в конце 60-ых годов прошлого века [92, 93]. Так, Диксон-Льюис и Вильямс [93], обобщив доступные им экспериментальные данные, предложили детальный кинетический механизм для смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$, состоящий из 19 реакций. В дальнейшем механизм окисления $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ обсуждался в работах [94, 95]. Наконец, в последние годы был создан ряд детальных кинетических моделей, описывающих кинетику окисления синтез-газа [32, 96–100].

При введении в водородно-воздушную смесь молекул CO появляются новые важные каналы, определяющие развитие цепного механизма. Это реакции продолжения цепи



и реакции обрыва цепи



Выбору констант скоростей именно этих реакций уделяется особое внимание при создании кинетических моделей окисления синтез газа [32]. Так, например, эксперименты [101] показали, что время задержки воспламенения в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$ существенным образом зависит от соотношения концентраций H_2 и CO , хотя расчеты, выполненные даже по относительно современным моделям [96, 97], такой зависимости не дают. В работе [101] было выдвинуто предположение о том, что в современных моделях константа скорости реакции $\text{CO+HO}_2=\text{OH+CO}_2$ неоправданно завышена, и именно поэтому модели [96, 97] не могут объяснить зависимость времени индукции от соотношения между концентрациями H_2 и CO в синтез-газе. Кроме того, как

показал анализ чувствительности [99], весьма важной реакцией для описания скорости распространения пламени является процесс $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$, и неопределенность в константе его скорости, а также в значениях относительной эффективности третьих тел, может существенно влиять на описание экспериментов по скорости распространения ламинарного пламени.

Таким образом, нужно отметить, что несмотря на значительные успехи в разработке кинетических механизмов для описания воспламенения и горения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ и $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$, многие проблемы, связанные с правильным описанием кинетики окисления водорода и синтез-газа, до конца не решены [32, 35].

1.2. Элементарные процессы в смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$ при электронном возбуждении молекул кислорода.

Для того, чтобы понять механизм влияния присутствия в горючей смеси молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ на воспламенение и горение, необходимо иметь соответствующий реакционный механизм, в который должны быть включены элементарные процессы с их участием. Наиболее изученными являются реакции с участием молекул синглетного кислорода, происходящие в электрическом разряде в кислороде, воздухе или смеси $\text{O}_2\text{-Ar}$, а также реакции, протекающие в средней и верхней атмосфере. Следует отметить, однако, что данные по константам скоростей этих реакций зачастую относятся к низкотемпературному диапазону ($T=300\text{-}600\text{ K}$) [102]. Кинетика же взаимодействия молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ с H- и, особенно, с C- содержащими компонентами изучена крайне слабо. В частности, в различных работах изучались следующие реакции.

1.2.1. Реакция $2\text{O}_2(a^1\Delta_g)=\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$

Эта реакция может иметь большое значение при горении, так как происходит образование молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, которая гипотетически может является более активной, чем молекула $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$. Но с другой стороны, процесс тушения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ происходит гораздо быстрее, чем тушение $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. При этом избыточная энергия переходит в поступательные степени свободы. Измерения константы скорости этой реакции проводились на струйной разрядной установке калориметрическим методом в интервале температур 259-353 К [103], методом электронного парамагнитного резонанса в интервале 205-390 К [104] и в ударной трубе в области 650-1850 К [105]. В работе [106] данные различных авторов, которые довольно хорошо согласуются между собой, были аппроксимированы следующей температурной зависимостью для константы скорости $k(T) = 7 \cdot 10^{-28} T^{3.8} \exp(700/T) \text{ см}^3/\text{с}$.

1.2.2. Реакция $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{M}=\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{M}$

Процесс тушения состояния $b^1\Sigma_g^+$ молекулы O_2 различными компонентами изучен довольно подробно (см. библиографию в [106]). Измерения проводились в широком диапазоне температуры. Оказалось, что константа скорости этой реакции довольно слабо зависит от температуры и изменяется всего в 8 раз в диапазоне температур 200-1850 К.

1.2.3. Реакция $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{M}=\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{M}$

Этот процесс изучен менее детально, что связано с его меньшей скоростью (см. библиографию в [106]). Как эксперименты, так и расчеты указывают, что константа скорости этой реакции слабо зависит от температуры. На основе анализа экспериментальных данных в [106] даны рекомендации по константам тушения состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулами N_2 , O_2 , O_3 , H_2 , H_2O , H_2O_2 , CO_2 и атомами O . В работе [107] с использованием проточного реак-

тора проводилось измерение при комнатной температуре константы тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ такими важными для процесса горения смесей $CO-H_2-O_2$ в воздухе молекулами как NO и CO . Отметим также, что константа деактивации $O_2(a^1\Delta_g)$ на H_2 была измерена в недавней работе [108].

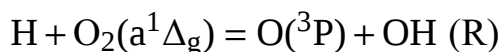
Следует также отметить, что в литературе достаточно давно обсуждается вопрос о тушении молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на атомарном водороде. Хотя прямые результаты измерений константы дезактивации $O_2(a^1\Delta_g)$ на H в литературе отсутствуют, в работах [109, 110] высказывается предположение о том, что такая константа должна быть в 5-10 раз больше, чем константа скорости обменной реакции $O_2(a^1\Delta_g)+H=OH+O$. Однако, поскольку данное предположение не обосновано ни теоретически, ни экспериментально, требуется тщательный анализ процесса тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ на H .

1.2.4. Реакция $H_2+O_2(a^1\Delta_g)=H+HO_2$ и $H_2+O_2(b^1\Sigma_g^+)=H+HO_2$

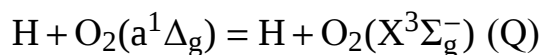
Константа скорости реакции инициирования цепи $H_2+O_2(a^1\Delta_g)=H+HO_2$ была предложена Басевичем и Беляевым [44]. Кроме того, энергия активации данной реакции была оценена на основе полуэмпирического метода "порядок связи-энергия связи-[111] в работе [112]. Для обратной реакции $H+HO_2=H_2+O_2(X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g)$ было измерено отношение выхода кислорода в состояниях $X^3\Sigma_g^-$ и $a^1\Delta_g$ при комнатной температуре [113]. На сегодняшний день реакция $H_2+O_2(a^1\Delta_g)=H+HO_2$ также достаточно хорошо изучена теоретически [83, 84, 114]. Оказалось, что активационный барьер для реакции $H_2+O_2(a^1\Delta_g)$ значительно меньше, чем для реакции $H_2+O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Значение энергии активации, полученное методом *ab initio* хорошо согласуется с величиной активационного барьера, предложенного в [44], а также рассчитанного методом ПСЭС [112]. Однако для реакции H_2 с возбуждённой молекулой $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ $H_2+O_2(b^1\Sigma_g^+)=H+HO_2$ вообще отсутствуют какие-либо данные по константе скорости.

1.2.5. Реакции $O_2(a^1\Delta_g) + H = OH + O$ и $O_2(a^1\Delta_g) + H = O_2(X^3\Sigma_g^-) + H$

Реакция $O_2(a^1\Delta_g) + H = OH + O$ является ключевым процессом, ответственным за ускорение процесса разветвления цепи в присутствии молекул синглетного кислорода [6]. Однако следует отметить, что измерения данной константы, известные в литературе, относятся к константе скорости убыли реагентов ($O_2(a^1\Delta_g)$ и H). Поэтому проблема разделения констант скорости реакционного канала



и канала столкновительного тушения



весьма актуальна. Константа скорости суммарного процесса $H + O_2(a^1\Delta_g)$ первоначально была оценена в работе [26] на уровне $6 \cdot 10^{10}$ см³/моль·с в диапазоне температуры 300-800 К. При этом в работе [26] предполагалось, что вся реакция идёт в канал $H + O_2(a^1\Delta_g) = O(^3P) + OH$. Исследования по определению константы скорости этой реакции, выполненные в 70-х годах [115–118], дали очень большой разброс: значения константы скорости лежали в диапазоне $4 \cdot 10^9 - 1.8 \cdot 10^{11}$ см³/моль·с при температуре 300 К, т.е. отличалась по разным источникам почти на полтора порядка. Позднее измерения константы скорости этой реакции были выполнены в [2, 109, 119]. Авторами [119] было получено значение $k(T) = 8.8 \cdot 10^{12} \exp(-2000/T)$ см³/моль·с в диапазоне температуры 300 - 431 К. В [109] предлагалась зависимость $k(T) = 1.1 \cdot 10^{11} \exp(-1560/T)$ см³/моль·с при $295 < T < 423$ К. В [2] измерения, выполненные при 522-933 К, аппроксимировались зависимостью $k(T) = 10^{9.74} \exp(-3160/T)$ см³/с.

В недавней работе [110] отношение $\alpha = k_R/(k_R + k_Q)$, связывающее константы скорости реакционного канала и канала тушения, было использовано в качестве подгоночного параметра, описывающего влияние синглетного

кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$, получаемого в газоразрядной плазме на процессы в водородно-воздушной смеси. Так в работе [110] было сделано предположение о том, что большая часть столкновений $O_2(a^1\Delta_g)$ с атомарным водородом ведёт к тушению молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ ($\alpha \leq 0.2$) со ссылкой на работу [109], где авторы выдвинули гипотезу, что константа скорости канала дезактивации больше константы скорости реакционного канала приблизительно в 10 раз. Однако параметр α в работе [109] не был определен ни экспериментально, ни теоретически.

Другим проблемным аспектом в связи с реакцией $H + O_2(a^1\Delta_g)$ является возможность образования электронно-возбуждённых молекул $HO_2(A')$. Так в работе [120] наблюдалась эмиссия в ближней инфракрасной области смеси, содержащей компоненты H и O_2 . Наблюдаемые полосы были соотнесены с образованием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $HO_2(A')$ в реагирующей смеси. Более того, рекомбинация атомов H молекулами $O_2(a^1\Delta_g)$ в ходе реакции



была рассмотрена в качестве возможного механизма образования $HO_2(A')$ в системе $H + O_2(a^1\Delta_g)$ в работе [121]. С другой стороны, реакционная система $H + O_2(a^1\Delta_g)$ достаточно хорошо изучалась теоретически на основе квантовохимических расчётов [47, 122–124]. Однако никаких исследований, целью которых было бы разделить каналы обменной реакции и столкновительного тушения, до настоящего момента проведено не было.

1.2.6. Реакции $O_2(a^1\Delta_g) + HO_2$

Реакция $O_2(a^1\Delta_g)$ с молекулами HO_2 исследовалась в работе [125]. Авторы [125] полагали, что при взаимодействии $O_2(a^1\Delta_g)$ с HO_2 происходит резонансный обмен энергии между этими молекулами с образованием электронно-возбуждённой молекулы $HO_2(A')$ $O_2(a^1\Delta_g) + HO_2(A'') = O_2(X^3\Sigma_g^-) + HO_2(A')$. По наблюдениям эмиссии $HO_2(A')$

была измерена константа скорости этой реакции, которая оказалась равной $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{моль/с}$.

В работах [126, 127] авторы для объяснения своих экспериментальных наблюдений вводили данную реакцию в свои кинетические модели. Однако для того, чтобы описать эксперимент, они были вынуждены приписать этой реакции константу скорости: $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль/с}$ в [126] и $10^{12} \text{ см}^3/\text{моль/с}$ в [127]. Это существенно больше, чем наблюдается в эксперименте. Кроме того, следует заметить, что достоверность определения константы скорости отдельной химической реакции на основе сравнения эволюции некоторого параметра, измеренного в эксперименте, и рассчитанного с использованием кинетической модели, не может считаться достаточно высокой. Таким образом, поскольку кинетика реакций с участием электронно-возбужденных молекул $\text{HO}_2(\text{A}')$ изучена недостаточно, а константа тушения $\text{HO}_2(\text{A}') + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ весьма велика (она составляет $k = 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^3/\text{моль/с}$ в зависимости от сорта молекулы M [125]), то при создании реакционных механизмов с участием возбуждённых молекул синглетного кислорода можно полагать, что скорость тушения молекул $\text{HO}_2(\text{A}')$ значительно выше скорости химических реакций с их участием. Поэтому в рамках данной работы включать в кинетическую модель электронно-возбужденные молекулы $\text{HO}_2(\text{A}')$ не представляется целесообразным.

1.2.7. Реакции с $\text{O}(^1D)$

Следует отметить, что присутствие в реагирующей системе возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ может приводить в результате электронно-электронного обмена к образованию электронно-возбужденных атомов $\text{O}(^1D)$ [128]. Реакции с $\text{O}(^1D)$ наиболее хорошо изучены применительно к процессам, происходящим в средней и верхней атмосфере при низкой температуре. Данные по константам химических реакций с участием атома $\text{O}(^1D)$ и

скоростям его тушения приведены в [102, 128]. Однако, в связи с тем, что скорость релаксации атомов $O(^1D)$ в основное электронное состояние (тушение $O(^1D)$) довольно большая, их влияние на процессы воспламенения и горения смесей, содержащих синглетный кислород, скорее всего, не велика [7].

1.3. Теоретические исследования элементарных процессов с участием молекул синглетного кислорода

Из представленных в разделе 1.2 данных следует, что хотя экспериментальные исследования элементарных процессов с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ проводились достаточно активно, тем не менее, для разработки детального реакционного механизма воспламенения и горения даже водородно-кислородных смесей этих данных явно недостаточно. Кроме того, отсутствуют вообще какие-либо экспериментальные данные по константам скоростей химических реакций молекул синглетного кислорода с молекулами CO, радикалами HCO и CH_2O . Поэтому приходится привлекать данные, полученные на основе теоретических квантохимических *ab initio* и полуэмпирических методов.

Полуэмпирические методы позволяют оценить активационный барьер и константу скорости реакции с участием возбужденной молекулы. Один из таких методов, метод "Порядок связи-энергия связи"(ПСЭС), учитывает соотношение между параметрами, характеризующими разрыв связи (энергия диссоциации, длина связи, колебательная частота), и кратностью связи [111]. Метод ПСЭС использовался Майером и Шилером [112] для оценки энергии активации и константы скорости бимолекулярных обменных реакций между электронно-возбужденными молекулами кислорода и молекулами CH_4 , H_2 и H_2O . Второй подход, основанный на модели вибронных термов, был разработан в работе [6]. Он позволяет оценивать энергетический барьер реакции с участием электронно-возбуждённой молекулы и, соответственно, констан-

ту скорости этой реакции в том случае, когда известна константа скорости подобного процесса с участием молекулы в основном электронном состоянии. Модифицированная модель вибронных термов (ММВТ) была разработана для того, чтобы легко оценивать энергию активации реакции с участием электронно-возбуждённых частиц при отсутствии экспериментальных данных.

Наконец, в последние три десятилетия интенсивно развиваются методы квантовой химии, которые позволяют рассчитывать поверхность потенциальной энергии рассматриваемой молекулярной системы и определить продукты реакции, а также энергию активационного барьера [129–131]. Стоит отметить, что проведение квантово-химических вычислений для электронно-возбуждённых состояний довольно трудоемко даже для относительно простых молекулярных систем. Поэтому, к настоящему времени проведены расчеты лишь для некоторых отдельных процессов, что явно недостаточно для построения детальных кинетических моделей горения синтетических топлив в воздухе при наличии в смеси синглетного кислорода.

1.4. Модели процессов в реагирующих средах при наличии синглетного кислорода

Наиболее разработаны кинетические модели с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, а также атомов $O(^1D)$ для описания процессов, происходящих в средней и верхней атмосфере и в газовом разряде в кислороде или воздухе. Применительно к атмосферным процессам такие модели были созданы в [128, 132]. В этих работах, в частности, предложен дополнительный канал образования атомарного кислорода в стратосфере, связанный с фотодиссоциацией молекул O_2 из состояний $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$.

Модель для описания процессов, происходящих в смеси O_2-N_2 в тлеющем разряде, была представлена в [57]. Эта модель включает расчет функ-

ции распределения электронов по энергии и констант скоростей процессов с участием электронов совместно с детальной колебательной кинетикой для молекул N_2 и процессами взаимодействия нейтральных, заряженных, а также электронно-возбужденных компонентов, в том числе молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и атомов $O(^1D)$.

В [133] представлена база данных по кинетическим процессам, характерным для разряда во влажном воздухе. Рекомендованные значения констант скоростей реакций основаны на анализе литературных данных и могут использоваться при создании кинетических моделей для описания процессов в низкотемпературной воздушной плазме при температуре $T < 600$ К и давлении до 1 атм. Но и здесь приведены реакции электронно-возбужденных молекул кислорода только с O- и N-содержащими компонентами.

В [134] разработан кинетический механизм, описывающий процессы, происходящие в смеси N_2 - O_2 -Ar за ударными волнами, распространяющимися в атмосфере, с участием электронно-возбужденных молекул N_2 и O_2 , а также атомов N и O, ионов и электронов. Проведено его сравнение с другими механизмами, а также выполнено тестирование на различных экспериментальных данных.

Первая кинетическая модель, призванная объяснить экспериментально наблюдаемое в [26] увеличение скорости пламени в водородно-воздушной смеси, была предложена в [44]. В кинетическую модель, описывающую горение обычной смеси H_2 - O_2 и включающую 15 реакций и 8 компонентов (H, O, H_2 , O_2 , OH, H_2O , HO_2 , H_2O_2), были добавлены 4 реакции с O_3 , а также 4 реакции с $O_2(a^1\Delta_g)$. Расчеты относительного увеличения скорости пламени при добавлении молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ качественно соответствуют наблюдаемой в эксперименте тенденции. Обнаружено, что наибольший вклад в увеличение скорости пламени дает реакция $H + O_2(a^1\Delta_g) = OH + O$. Из-за недостатка данных на тот период эта модель не включала некоторые очень важные процессы с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$: (1) тушение возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$; (2)

их диссоциацию: (3) образование молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в так называемом пулинг-процессе: $2O_2(a^1\Delta_g) = O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$; (4) а также химические реакции с участием молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, которые могут присутствовать в продуктах разряда.

В некотором роде свободной от этих недостатков оказалась модель Старика и Титовой, предназначенная для описания кинетики инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси $H_2 + O_2$ (воздух) при возбуждении молекул O_2 резонансным лазерным [6, 48]. Однако при её построении использовались в большей части данные полуэмпирических оценок методом ММВТ, а не результаты квантово-химических *ab initio* расчётов. Стоит отметить, что применение модели ММВТ требует валидации на ряде доступных экспериментальных данных и всестороннего сравнения с результатами кванто-химических расчётов. Кроме того, для ряда реакций с участием электронно-возбуждённых молекул остается не ясным, в каких электронных состояниях находятся молекулы продуктов. Кинетические модели, описывающие горение даже такой простой смеси как H_2 -CO при добавлении синглетного кислорода в литературе вообще отсутствуют.

1.5. Кинетические механизмы, описывающие процессы в горючих смесях при возбуждении колебаний молекул реагентов.

Для описание процессов, протекающих в горючих смесях при возбуждении колебаний реагентов, необходимо использовать термически неравновесные модели химической кинетики. Необходимость учета нарушения термодинамического равновесия между поступательными, вращательными, колебательными и электронными степенями свободы молекул возникает при описании различных физических явлений в газовых потоках [135]. Еще в

двадцатые годы прошлого столетия Герцфельд и Райс [136] предположили, что аномальное поглощение и дисперсия ультразвуковых волн в многоатомных газах, неоднократно наблюдавшиеся до этого, объясняются замедленным колебательно-поступательным обменом энергией. Позже необходимость учета колебательной релаксации для описания уширения ударных волн была отмечена Бете и Теллером [137] и Зельдовичем [138]. Развитие теории колебательного энергообмена и соответствующих моделей ранее было связано с созданием газодинамических, химических и электроразрядных молекулярных лазеров генерация в которых происходит на колебательно-вращательных переходах (см. например [135]). Однако в настоящее время наблюдается недостаток моделей колебательного энергообмена, которые бы можно было применять именно для анализа неравновесных процессов, протекающих при воспламенении и горении различных горючих смесей. В особенности это касается смеси синтез-газ/воздух.

В большинстве случаев характерные скорости колебательной релаксации много меньше скоростей поступательной и вращательной релаксации, и можно считать, что поступательные и вращательные степени свободы находятся в термодинамическом равновесии, а равновесие между поступательными и колебательными степенями свободы нарушено. При не сильном уровне возбуждения молекул для описания колебательной кинетики возможно использование модовой модели или модели локальных больцмановских температур. В рамках модового приближения колебания молекулы аппроксимируются гармоническим осциллятором, колебательные уровни расположены эквидистантно, и считается, что внутри моды реализуется больцмановское распределение по колебательным уровням со своей локальной колебательной температурой и для описания колебательного возбуждения данной моды достаточно одного параметра, колебательной температуры.

К настоящему моменту уже разработаны кинетические механизмы, описывающие процессы воспламенения и горения в рамках модового прибли-

жения при возбуждении исходных молекул в смесях $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (воздух) [31, 139, 140] и $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ (воздух) [140, 141]. Однако кинетическая модель, предназначенная для анализа процессов в термически неравновесной смеси H_2 -CO(воздух) не была разработана.

Глава 2

Теоретический анализ элементарных процессов с участием молекул синглетного кислорода для смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$

2.1. Подходы, использованные при анализе элементарных процессов с участием электронно-возбужденных молекул

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 рассматривают 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 этих молекул с формальной точки зрения описывают обычными химическими реакциями. В связи с тем, что экспериментальные и расчетные данные по константам скоростей реакций с участием электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в литературе очень ограничены, в данной работе был проведен необходимый анализ кинетики элементарных реакций с участием молекул синглетного кислорода, наиболее важных для смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2$. При этом были использованы два взаимодополняющих подхода. Первый подход основан на детальном исследовании поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реагирующей системы, включающей в себя возбужденные молекулы, с помощью методов квантовой химии. Для проведения подобных расчётов в данной работе был использован свободно распространяемый программный комплекс FIREFLY 7.1 [131], частично

основанный на исходном коде [130]. Второй подход к оценке констант скоростей процессов с участием возбужденных молекул, используемый в данной работе, был основан на модели вибронных термов [142]. Рассмотрим эти два подхода подробнее.

2.1.1. Расчетные методы квантовой химии

Уравнение Шрёдингера для молекулярной системы

Квантовая механика позволяет описывать электронное строение атомов и молекул. Она также даёт ответы на следующие вопросы: почему атомы отдельных элементов объединяются в молекулы, т.е. почему устойчивы одни молекулы и не устойчивы другие, в каком порядке могут объединяться атомы, то есть какова пространственная структура молекул [143]. И, наконец, квантовая механика позволяет изучать реакционную способность молекул.

В основе любого нерелятивистского квантохимического расчёта лежит решение стационарного уравнения Шрёдингера с гамильтонианом, соответствующим рассматриваемой молекулярной системе:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Таким образом, решить уравнение Шрёдингера - значит найти собственные значения E и собственные функции ψ оператора Гамильтона, причём найденные собственные значения будут соответствовать дискретным уровням энергии системы, а собственные функции - волновым функциям системы в этих дискретных состояниях. При этом наименьшее значение E будет соответствовать основному электронному состоянию системы, а все остальные собственные значения - электронно-возбужденным конфигурациям.

Для молекулярной системы, состоящей из N ядер и n электронов, гамильтониан можно записать в следующем виде [143]:

$$\hat{H} = \hat{T}_Я + \hat{T}_Э + U_{ЭЯ} + U_{ЯЯ} + U_{ЭЭ}, \quad (2.2)$$

где $\hat{T}_я$ – оператор кинетической энергии ядер, $\hat{T}_э$ – оператор кинетической энергии электронов, $U_{яя}$ – потенциальная энергия взаимодействия ядер между собой, $U_{эя}$ – потенциальная энергия взаимодействия ядер с электронами, $U_{ээ}$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов между собой.

Поскольку масса ядра значительно превышает массу электрона, то можно при рассмотрении движения электронов пренебречь движением ядер, т.е. считать, что движение электронов происходит при неподвижных ядрах. При этом предполагают, что ядра обычно движутся достаточно медленно, так, что электронное облако может мгновенно перестроиться вслед за изменением положения ядер. Такое приближение называется приближением Борна-Оппенгеймера. Кроме того, в этом случае энергия $\hat{U}_{яя}$ оказывается константой при заданной конфигурации ядер и поэтому энергию $\hat{U}_{яя}$ можно исключить из рассмотрения в ходе решения задачи, прибавив её в конце ко всем полученным значениям электронной энергии. Эти соображения позволяют существенно упростить задачу и искать собственные функции и собственные значения энергии для гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{T}_э + U_{эя} + U_{ээ}. \quad (2.3)$$

Тем не менее, даже для такого упрощенного гамильтониана решение уравнения Шрёдингера представляет достаточно сложную задачу.

Методы решения уравнения Шрёдингера

Из-за наличия в уравнении 2.3 третьего члена – энергии межэлектронного отталкивания – задача не имеет точного аналитического решения для системы сложнее, чем атом водорода, что вынуждает использовать приближённые методы расчёта [144]. Если для оценки этого члена используются какие-либо модельные представления или эмпирические зависимости, полученные в ходе обработки экспериментов, то такой расчёт будет отнесён к классу полуэмпирических. Неэмпирические методы расчёта, в которых энер-

гия электронно-ядерного взаимодействия и энергия межэлектронного отталкивания вычисляются без привлечения экспериментальных аппроксимаций, часто называют методами *ab initio* (из первых принципов).

Одним из наиболее эффективных расчётных методов квантовой химии является метод самосогласованного поля, предложенный Хартри [144] и усовершенствованный В. А. Фоком [143]. Идея этого метода заключается в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме с остальными электронами заменяется взаимодействием с усреднённым полем, создаваемым ядром и всеми остальными электронами, то есть, неявно принимается, что движение электронов в молекуле происходит независимо друг от друга. На самом деле движение электронов в атомах и молекулах скоррелировано. Метод Хартри-Фока (в приближении самосогласованного поля) не позволяет учесть эти эффекты, и потому точность получаемых таким образом значений электронной энергии оказывается недостаточной для определения кинетических параметров химической реакции и построения поверхности потенциальной энергии. Для получения более точных результатов необходимо использовать более сложные расчетные схемы, например, метод, основанный на многочастичной теории возмущений Меллера-Плессе MPn [145] и метод связанных кластеров [146].

Чтобы рассчитывать возбужденные поверхности потенциальной энергии, необходимо в общем случае использовать многоконфигурационные методы расчёта, такие как MCSCF и CASSCF [131, 147]. Однако их использование требует больших вычислительных ресурсов. В настоящее время расчёт ППЭ для реакций с возбуждёнными молекулами даже для небольших реакционных систем, содержащих всего несколько атомов, вызывает немалые трудности. Поэтому подход, основанный на проведении *ab initio* расчётов, целесообразно применять только для наиболее важных процессов.

2.1.2. Методы расчета констант скорости химических реакций

Метод расчёта термически равновесных констант скоростей химических реакций, основанный на квантово-химических расчётах, в простейшем варианте включает в себя следующие стадии: (а) *ab initio* расчёт ППЭ для идентификации реакций как элементарных процессов, (б) уточнение активационных барьеров с использованием высокоуровневых расчётных схем и (в) оценка констант скоростей этих процессов с помощью метода переходного состояния (МПС) [148] с учётом поправки Вигнера на туннельный эффект $\Gamma(T)$ [149]:

$$k(T) = \Gamma(T) \frac{k_b T}{h} \frac{Q^{TS}}{Q_A \cdot Q_B} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.4)$$

$$\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu^*}{k_b T} \right)^2. \quad (2.5)$$

Здесь Q_{TS} и Q_A , Q_B – полные статистические суммы для переходного состояния и реагентов, обозначенных как А и В, соответственно, E_a – энергия активации, которая включает поправку на энергию нулевых колебаний к внутренней энергии, k_b – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $\Gamma(T)$ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность туннельного перехода и ν^* – мнимая частота активированного комплекса.

При необходимости возможно уточнение константы скорости процесса за счёт использования вариационной разновидности теории переходного состояния. В соответствии с [148] обобщенное выражение для тепловой константы скорости при температуре T определяется в зависимости от координаты реакции по пути минимальной энергии реакции как

$$\eta(s, T) = \Gamma(T) \frac{k_b T}{h} \frac{Q^{TS}(T, s)}{Q^R(T)} \exp\left(-\frac{V_{MEP}(s)}{k_b T}\right), \quad (2.6)$$

где $Q^{TS}(T, s)$ – статистическая сумма переходного состояния для связанных степеней свободы, ортогональных пути реакции при координате s , $Q^R(T)$ – статсумма реагентов, $V_{MEP}(s)$ – величина потенциальной энергии вдоль коор-

динаты реакции s . В соответствии с вариационной теорией переходного комплекса выражение для $\eta(s, T)$ (уравнение 2.6) минимизируется по отношению к координате s и константа скорости реакции определяется соотношением

$$k(T) = \min(\eta(s, T))_s. \quad (2.7)$$

Кроме того, для расчета констант скорости при низкой температуре ($T < 500$ K) использование асимптотической поправки Вигнера на туннельный эффект может приводить к значительной недооценке величины константы. Поэтому в этом случае целесообразно аппроксимировать реальный профиль реакции модельным потенциалом Эккарта [149] и воспользоваться общим выражением для туннельной поправки [148], которая определяется как отношение квантомеханической вероятности прохождения барьера к классической вероятности

$$\Gamma = \exp(V_0/k_b T) \int_0^\infty P(E_{tr}) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_b T}\right) \frac{dE_{tr}}{k_b T}, \quad (2.8)$$

где V_0 – величина активационного барьера, $P(E_{tr})$ – квантомеханическая вероятность преодоления барьера частицей с кинетической энергией равной E_{tr} , вычисленная в соответствии с аналитическим решением для модельного потенциала Эккарта [149].

2.1.3. Модель вибронных термов

Модифицированный метод вибронных термов (ММВТ) был предложен в [6], и он позволяет оценивать энергетический барьер реакции с участием электронно-возбуждённой молекулы и константу скорости этой реакции в том случае, когда известна константа скорости подобного процесса с участием молекулы в основном электронном состоянии. Модель ММВТ была разработана для того, чтобы легко оценивать энергию активации реакции с участием электронно-возбуждённых частиц при отсутствии эксперименталь-

ных данных. Однако в своем исходном варианте [6] в модели ММВТ не предполагается, что молекулы продуктов могут образовываться в электронно-возбужденных состояниях. Поэтому в настоящей работе модель ММВТ в варианте [6] была расширена и на этот случай.

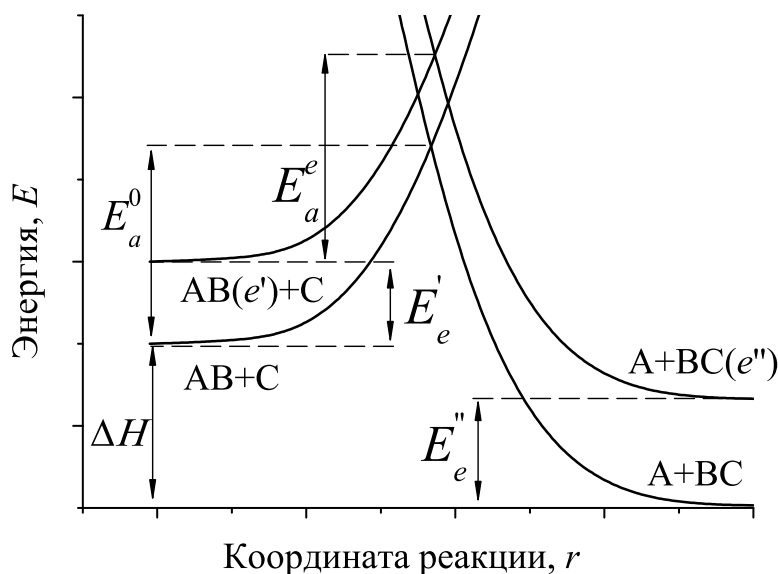


Рис. 2.1. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции $AB + C = A + BC$ с участием невозбужденных молекул AB и BC и возбужденных $AB(e')$ и $BC(e'')$

Рассмотрим вкратце расширенную версию ММВТ. Пусть константа скорости барьерной экзотермической реакции обмена $AB + C = A + BC$, где молекулы AB и BC находятся в основных электронных состояниях (см. рис. 2.1), выражена Аррениусовской зависимостью

$$k(T) = AT^n \exp(-E_a/T), \quad (2.9)$$

где E_a – энергетический барьер, AT^n – зависящий от температуры предэкспоненциальный фактор, определяемый, главным образом, структурой реагентов. Предположим, что константа скорости реакции, где молекулы AB и BC находятся в электронно-возбужденных состояниях e' и e'' , соответственно, $AB(e') + C = A + BC(e'')$, может быть записана в аналогичной форме

$$k_e(T) = AT^n \exp(-E_a^e/T), \quad (2.10)$$

где E_a^e – энергия активации реакции с участием электронно-возбужденной молекулы. Поскольку неопределенность константы скорости, главным образом, обусловлена неопределенностью в величине активационного барьера, можно предположить, что предэкспоненциальный фактор в случае электронного возбуждения имеет примерно такую же величину, как и в случае отсутствия возбуждения. В соответствии с [142], ППЭ для прямой (U_1) и обратной (U_2) реакций, когда молекулы АВ и ВС находятся в основных электронных состояниях, могут быть выражены в виде

$$U_1 = \Delta H + E_a^0 \exp(r/r_1), \quad (2.11)$$

$$U_2 = (\Delta H + E_a^0) \exp(-r/r_2). \quad (2.12)$$

Здесь ΔH – энтальпия реакции, r_1 и r_2 – радиусы действия обменных сил для реагентов и продуктов, соответственно. Поверхность потенциальной энергии для прямой реакции с участием молекулы АВ(e'), имеющей электронную энергию E_e' , задается в виде

$$U_1^e = \Delta H + E_e' + E_a^0 \exp(r/r_1). \quad (2.13)$$

Поверхность потенциальной энергии для обратной реакции с участием молекулы ВС(e''), имеющей электронную энергию E_e'' , задается, в свою очередь, в виде

$$U_2^e = (\Delta H + E_a^0) \exp(-r/r_2) + E_e''. \quad (2.14)$$

Для большинства реакций выполняется условие $r_1 \approx r_2$ [142]. В точке пересечения ППЭ $U_1^e = U_2^e$, и энергия активации E_a^e может быть выражена следующим образом

$$E_a^e = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\Delta H + E_e' - E_e'')^2 + 4E_a^0(\Delta H + E_a^0)} - (\Delta H + E_e' - E_e'') \right). \quad (2.15)$$

Можно видеть, что если продукты реакции находятся в невозбужденном состоянии ($E_e'' = 0$), то выражение 2.15 переходит в формулу, приведенную [6].

Стоит отметить, что если реакция эндотермическая ($\Delta H < 0$), уравнение 2.15 остается справедливым.

2.2. Теоретический анализ отдельных элементарных процессов

2.2.1. Реакция $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$

Считается, что реакция $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CO}_2 + \text{O}$ является одной из наиболее важных цепных реакций инициирования в смесях $\text{CO}-\text{O}_2$ и $\text{H}_2-\text{CO}-\text{O}_2$ [32, 98, 99]. Хотя данная реакция и изучалась в течении длительного времени, данные различных авторов по константе ее скорости различаются более, чем на порядок [150]. Измерения этой константы скорости реакции, проведенные различными исследователями, относятся к температурному диапазону $T = 1000 - 3500$ К. При анализе экспериментальных данных по реакции CO с O_2 мы должны иметь в виду, что в реагирующей смеси содержатся молекулы кислорода в различных электронных состояниях, и вклад в общую скорость реакции могут давать каналы реакции CO с молекулами O_2 как в основном триплетном электронном состоянии $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, так и в синглетных возбужденных состояниях $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$.

Таблица 2.1. Список химических реакций включенных в модель и соответствующие константы скорости реакций

№	Реакция	k_q^+ , (см ³ /моль) ⁿ⁻¹ с ⁻¹			k_q^- , (см ³ /моль) ⁿ⁻¹ с ⁻¹			Лит.
		A_q^+	n_q^+	E_{aq}^+	A_q^-	n_q^-	E_{aq}^-	
Реакции с H ₂ , O ₂ , H, O, OH, H ₂ O, HO ₂								
1	O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)+M = 2O + M	5.40×10 ¹⁸	-1	59400	-	-	-	[49]
2	O ₂ (a ¹ Δ _g)+M = 2O + M	5.40×10 ¹⁸	-1	48008	-	-	-	[49]
3	O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)+M = 2O + M	5.40×10 ¹⁸	-1	40415	-	-	-	[49]
4	H ₂ + M = 2H + M	2.20×10 ¹⁴	0	48300	9.00×10 ¹⁷	-1	0	[49]

Таблица 2.1 Продолжение

[illegible]

Таблица 2.1 Продолжение

[illegible]

Таблица 2.1 Продолжение

№	Реакция	A_q^+	n_q^+	E_{aq}^+	A_q^-	n_q^-	E_{aq}^-	Лит.
48	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ $\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/6/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8$	4.75×10^{11}	0.7	7513	-	-	-	[99]
49	$\text{HCO} + \text{O} = \text{H} + \text{CO}_2$	3.01×10^{13}	0	0	-	-	-	[141]
50	$\text{HCO} + \text{O} = \text{OH} + \text{CO}$	1.00×10^{14}	0	0	2.88×10^{14}	0	44302	[141]
51	$\text{HCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	3.16×10^{13}	0	0	8.91×10^{14}	0	52970	[141]
52	$\text{HCO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2.63×10^{13}	0	12686	5.01×10^{13}	0	2016	[141]
53	$2\text{HCO} = \text{H}_2 + 2\text{CO}$	3.01×10^{12}	0	0	-	-	-	[141]
54	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$	8.91×10^{12}	0	16274	-	-	-	[7]
55	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$	8.91×10^{12}	0	27665	-	-	-	[7]
56	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$	8.91×10^{12}	0	35258	-	-	-	[7]
57	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{HCO} + \text{H}$	1.32×10^{15}	0	45360	1.20×10^{14}	0	0	[141]
Реакции с CH_2O								
58	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{H} + \text{HCO} + \text{M}$	3.31×10^{16}	0	40824	1.41×10^{11}	1	-5947	[141]
59	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) = \text{HO}_2 + \text{HCO}$	3.63×10^{15}	0	23204	-	-	-	[7]
60	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) = \text{HO}_2 + \text{HCO}$	3.63×10^{15}	0	13000	-	-	-	[7]
61	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) = \text{HO}_2 + \text{HCO}$	3.63×10^{15}	0	7430	-	-	-	[7]
62	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$	5.01×10^{13}	0	2318	1.74×10^{12}	0	8654	[141]
63	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.47×10^9	1.2	-242	1.17×10^9	1.2	14802	[141]
64	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	2.00×10^{11}	0	4032	2.19×10^{10}	0	3321	[141]
65	$2\text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1.81×10^{13}	0	0	-	-	-	[141]
Реакции ЕЕ-обмена и ЕТ-релаксации								
66	$2\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) = \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$	4.2×10^{-04}	3.8	-700	-	-	-	[11]
67	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{M} = \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{M}$				-	-	-	[11]
	$\text{M} = \text{O}$	4.20×10^{08}			-	-	-	[7]
	$\text{M} = \text{H}$	5.01×10^7	1.52	2037	-	-	-	*
	$\text{M} = \text{O}_3$	2.40×10^{09}			-	-	-	[7]

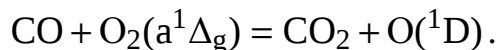
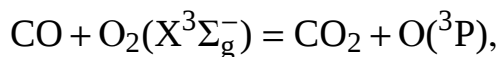
Таблица 2.1 Продолжение

№	Реакция	A_q^+	n_q^+	E_{aq}^+	A_q^-	n_q^-	E_{aq}^-	Лит.
	M = O ₂	1.00×10 ⁰⁶			-	-	-	[7]
	M = H ₂	2.70×10 ⁰⁶			-	-	-	[7]
	M = H ₂ O, OH, H ₂ O ₂	3.36×10 ⁰⁶			-	-	-	[7]
	M = HO ₂	3.00×10 ¹⁰			-	-	-	[7]
	M = HCO, CH ₂ O	2.70×10 ⁰⁶			-	-	-	[7]
	M = CO	5.40×10 ⁰⁶			-	-	-	[107]
	M = CO ₂	2.29×10 ⁰⁶			-	-	-	[7]
	M = N ₂	1.80×10 ⁰³			-	-	-	[7]
	M = Ar	6.00×10 ⁰³			-	-	-	[151]
68	O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)+M = O ₂ (a ¹ Δ _g)+M				-	-	-	
	M = O, H	4.80×10 ¹⁰			-	-	-	[7]
	M = O ₃	2.20×10 ¹³	0	115	-	-	-	[152]
	M = O ₂	2.76×10 ⁰⁷			-	-	-	[7]
	M = H ₂	4.92×10 ¹¹			-	-	-	[7]
	M = H ₂ O	2.70×10 ¹²	0	-89	-	-	-	[152]
	M = OH, HO ₂ , H ₂ O ₂	4.02×10 ¹²			-	-	-	[7]
	M = CO, HCO, CH ₂ O	4.92×10 ¹¹			-	-	-	[7]
	M = CO ₂	2.00×10 ¹¹			-	-	-	[152]
	M = N ₂	1.20×10 ⁰⁹	0	-37	-	-	-	[152]
	M = Ar	3.50×10 ⁰⁶			-	-	-	[151]

Примечание. Константы реакций, отмеченные знаком *, были оценены в данной работе.

В настоящей работе были проведены *ab initio* исследования триплетной CO+O₂(X³Σ_g⁻) и синглетной CO+O₂(b¹Σ_g⁺) ППЭ с использованием метода связанных кластеров в модификации UCCSD [146] и базисного набора Даннинга cc-pVDZ. Значения энергии критических точек были уточнены с помощью процедуры CBS-QB3 [153]. При этом были выявлены следующие основные

каналы (реакции №42 и 43 в таблице 2.1):



Получившаяся схема ППЭ для системы $\text{CO} + \text{O}_2$ показана на рис. 2.2. Хорошо

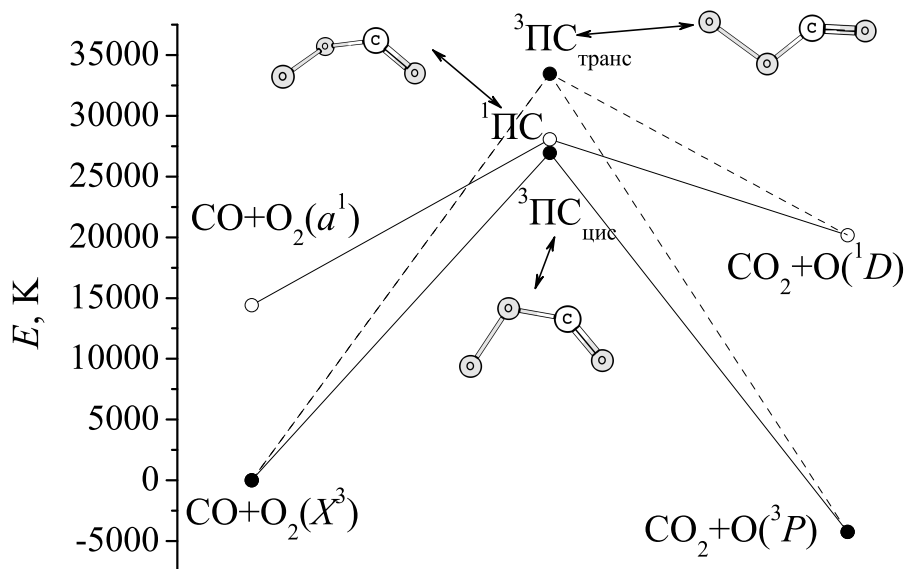


Рис. 2.2. Схематическая диаграмма ППЭ реакций $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$

видно, что на триплетной ППЭ, кроме низколежащего переходного состояния $^3\text{ПС}_{\text{цис}}$ с энергетическим барьером 26950 К, существует высоко лежащие переходное состояние $^3\text{ПС}_{\text{транс}}$ транс-конфигурации ($E_a = 33470$ К). В связи с пересечением ППЭ $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ два канала реакции, приводящие к образованию атомов $\text{O}(^3P)$ и $\text{O}(^1D)$, могут проходить через структуру $^3\text{ПС}_{\text{транс}}$. Тем не менее, эта возможность была проигнорирована в настоящем исследовании с учетом высокого энергетического барьера реакции $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow ^3\text{ПС}_{\text{транс}} \rightarrow \text{CO} + \text{O}(^1D)$.

Для оценки температурных констант скоростей этих каналов была использована невариационная теория переходного состояния [148]. Для реакции CO с синглетным сигма-кислородом оценка константы скорости была проведена на основе ММВТ. При этом предполагалось, что в ходе процесса $\text{CO} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ образуются электронно-возбужденные атомы $\text{O}(^1D)$. В соответствии с ММВТ значение E_a для реакции $\text{CO} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ на 2000 К больше,

чем для реакции CO с $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$. Предэкспоненциальный фактор для данного процесса был взят таким же, как для процесса $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$.

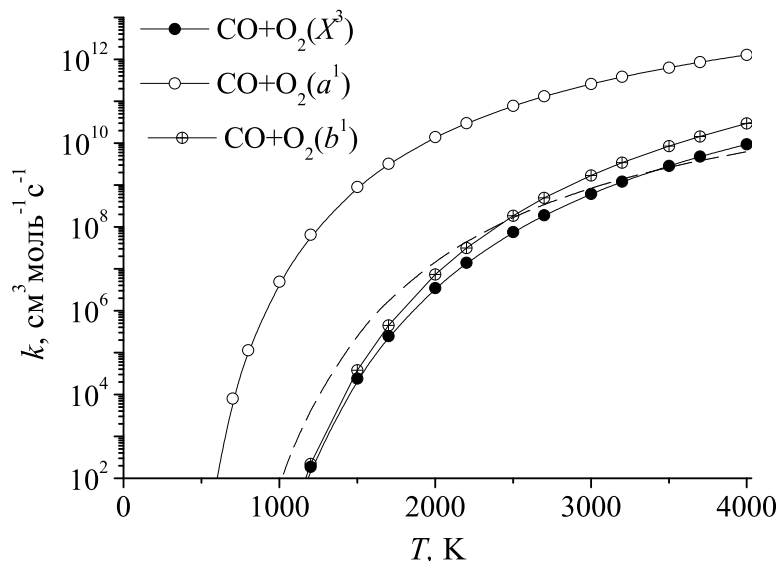


Рис. 2.3. Рассчитанные температурные зависимости для каналов реакции $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{CO} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и аппроксимации константы реакции $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, рекомендованные Цангом и Хэмпсоном [63] (штрих)

На рис. 2.3 показано сравнение этих констант скоростей с приближением, рекомендованным на основе обзора данных экспериментов Цангом и Хэмпсоном [63] для $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и используемом в большинстве современных кинетических механизмов, разработанных для описания сгорания синтез-газа [96, 98, 100]. Можно видеть, что константа скорости процесса $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CO}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ гораздо выше константы процесса $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$ (в 10^4 раза при $T = 1500$) К. Более того, при низкой температуре ($T < 1000$ К) вычисленная из первых принципов константа реакции CO с обычным кислородом $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ значительно (примерно в 10 раз) отличается от аппроксимации Цанга и Хэмпсона [63]. Можно также видеть, что константа скорости процесса $\text{CO} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CO}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ лишь незначительно выше константы с молекулярным кислородом в основном состоянии. Здесь и далее аррениусовские аппроксимации термически равновесных констант скорости соответствующих реакций приведены в таблице 2.1.

2.2.2. Реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$

В данной работе было проведено исследование трёх ППЭ для реакций H_2 с молекулой кислорода в основном электронном состоянии $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, в синглетном дельта- $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и в синглетном сигма- $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ состоянии с помощью метода CASSCF [131, 147] в базисе функций aug-cc-pvDZ. В активное пространство при этом были включены все валентные электроны за исключением 2s электронов водорода (10 электронов) и 8 орбиталей. Все три ППЭ для процессов $\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{H}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ изображены на рис. 2.4. Видно, что реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ идёт с заметно меньшим энергетическим барьером, чем реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$. Продуктами этих реакций являются атомы H и молекулы HO_2 в основном электронном состоянии A'' . В то же время реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ приводит к появлению электронно-возбуждённой молекулы $\text{HO}_2(A')$. Энергетический барьер этой реакции меньше, чем для реакции H_2 с $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Кроме того, расчёты ППЭ для реакций $\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и соответствующих активационных барьеров были проведены с помощью теории связанных кластеров в модификации CCSD(T) [146] в базисе функций cc-pVDZ.

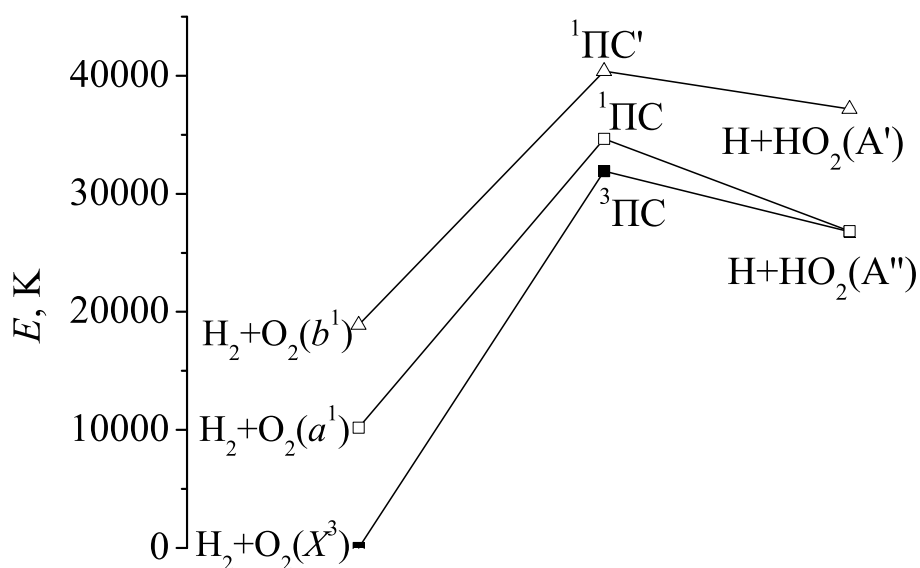


Рис. 2.4. Схематическая диаграмма ППЭ реакций $\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$

Сравнение результатов, полученных в ходе *ab initio* вычислений, с до-

Таблица 2.2. Экспериментальные данные и *ab initio* расчёты, а также ММБТ и ПСЭС оценки величины активационного барьера для реакций $\text{H}_2+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{H}_2+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$

E_a, K	$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{H}_2$	$\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}_2$	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{H}_2$
Эксперимент	28500 [63]	19800 [44]	-
<i>Ab initio</i> CCSD(T)	29820	19800	-
<i>Ab initio</i> CASSCF	31390	24480	21510
ПСЭС	29210 [112]	17620 [112]	10070 [112]
ММБТ при $E_e'' = 0.87$ эВ	(28500) [63]	17460	19810

ступными экспериментальными данными представлено в Таблице 2.2. Там также показаны предсказания методов ПСЭС [112] и ММБТ для энергетических барьеров реакций $\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)=\text{H}+\text{HO}_2(A'')$ (процесс №16) и $\text{H}_2+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)=\text{H}+\text{HO}_2(A')$ (процесс №17). В ходе оценок ММБТ использовались следующие значения параметров: $E_a^0=28500$ К [63], $\Delta H=-27975$ К, $E_e'(\text{O}_2 = 11370)$ К (0.98 эВ), $E_e''(\text{HO}_2)=10110$ К (0.87 эВ) [154].

Из таблицы 2.2 можно видеть, что вычисления *ab initio*, проведенные на уровне теории CASSCF(10,8)/aug-cc-pvDZ в данной работе, качественно согласуясь с экспериментальными данными, регулярно переоценивает барьеры активации реакций $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{H}_2$ и $\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Однако метод CCSD(T) не способен описывать барьеры активации для реакции $\text{H}_2+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Поэтому метод CASSCF, будучи менее точным, чем метод CCSD, имеет принципиальное значение для изучения реакционной способности возбужденных состояний.

Как было замечено, расчёты ММБТ, как и оценки методом ПСЭС [112] достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные значения энергии активации для канала реакции $\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Однако барьер активации для канала $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{H}_2$, оцененный при использовании модели ПСЭС, оказался слишком низок ($E_a = 10070$ К). Это связано с тем, что в работе [112] не пред-

полагалось образование электронно-возбужденной молекулы $\text{HO}_2(A')$. В то же время результаты оценки по ММВТ и расчётов CASSCF весьма близки друг к другу. Поэтому оценки ММВТ можно считать достаточно надёжными для данной молекулярной системы.

Проведем сравнение оценки ММВТ с результатами измерений Washida [113]. Исследуя кинетику системы $\text{H-H}_2\text{-O}_2$ при $T = 300 \text{ K}$ Washida с сотрудниками обнаружили, что вероятность реакции $\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ в 40 раз выше, чем для процесса $\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Принимая во внимание $\Delta H=-27975 \text{ K}$, $E_a^0=28500 \text{ K}$ [63], $E_a^e = 18220 \text{ K}$ [44], можно заключить, что барьеры для реакций $\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ будут равны 525 и 1615 K, соответственно. Тогда отношение их констант скоростей при $T = 300 \text{ K}$ может быть приблизительно оценено как ~ 38 . Следовательно, можно сделать вывод о том, что значение энергии активации процесса $\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (№16), предположенное Басевичем и Беляевым [44], хорошо согласуется не только с исследованиями *ab initio* и полуэмпирическими оценками (ММВТ и ПСЭС), но и с другими экспериментальными данными.

2.2.3. Реакция $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{HO}_2$

Реакция $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)=\text{OH}+\text{HO}_2(A'')$ (№19) протекает очень медленно при низких температурах ($T < 1000 \text{ K}$), так как эта реакция является сильно эндотермической. Но обратная ей реакция является довольно быстрым процессом, ответственным за обрыв цепи в горючих водородо-содержащих смесях. Поэтому важно определить соответствующие константы скорости реакций с участием электронно-возбужденных молекул кислорода: $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (№20) и $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (№21), поскольку эти реакции потенциально могут ускорить цепные процессы во влажных горючих смесях.

Константа скорости процесса, обратного к реакции №19, измерялась при высоких температурах ($T = 1100 - 2500 \text{ K}$) [155, 156]. Низшие синглетные и

триплетные ППЭ для этой реакции были изучены теоретически [157, 158]. Кроме того, константа скорости для данного процесса (№19) была предложена на базе вариационной теории переходного состояния [158].

Путем аппроксимации экспериментальных значений [155, 156] была получена следующая аппроксимация константы скорости процесса № 19: $k_{19} = 2.05 \times 10^{15} \exp(-36120/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Данная аппроксимация при $T < 2000 \text{ К}$ практически совпадает с теоретической зависимостью, полученной в [158].

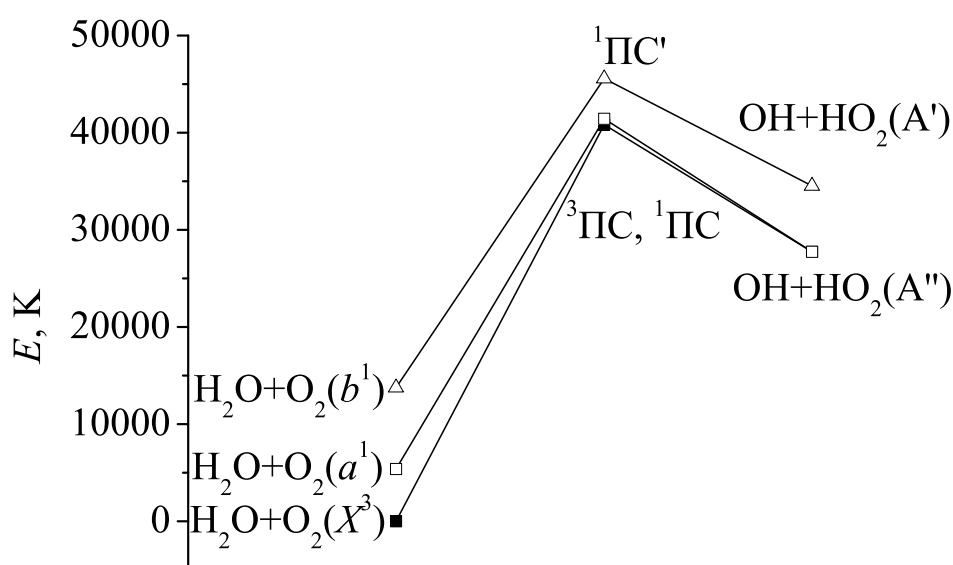


Рис. 2.5. Схематическая диаграмма ППЭ реакций $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$

Отметим, что к настоящему моменту в литературе отсутствуют экспериментальные данные по константам скорости процессов с участием молекулы воды и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Для того, чтобы исследовать кинетику данных процессов, были построены соответствующие ППЭ на уровне теории CASSCF(10,6)/6-31G(d,p). Соответствующая энергетическая диаграмма представлена на рис. 2.5, где показаны синглетные переходные состояния $^1\text{ПС}$ и $^1\text{ПС}'$. Значения активационных барьеров, вычисленные на уровне теории CASSCF/6-31G(d,p) для каждой отдельной ППЭ, даны в таблице 2.3.

Из диаграммы 2.5 следует, что согласно расчётам методом CASSCF для

Таблица 2.3. Экспериментальные данные, *ab initio* расчёты, а также оценки величины активационного барьера для реакций $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ по ММБТ и ПСЭС.

E_a, K	$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{H}_2\text{O}$
Эксперимент	36120 [155, 156]	-	-
<i>Ab initio</i> CASSCF	40830	36020	31840
<i>Ab initio</i> MP4	33980 [158]	27340 [157]	-
ПСЭС	36260 [112]	24670 [112]	17120 [112]
ММБТ при $E_e'' = 0.87$	(36120) [155, 156]	24990	27380

реакции, обратной реакции №19, существует значительный активационный барьер ($E_a \approx 13000 \text{ K}$), тогда как экспериментальные данные свидетельствуют о том, что этот процесс практически безбарьерный. Это также подтверждается термохимией ($\Delta H = -35570 \text{ K}$). Следовательно метод CASSCF переоценивает активационные барьеры в данном случае, однако предсказания ММБТ и ПСЭС для реакции №20 находятся в разумном согласии с расчётами [157]. Для реакции №21 значение E_a согласно оценкам по ММБТ достаточно близко к расчётам методом CASSCF, в то же время метод ПСЭС дает в этом случае существенно заниженное значение активационного барьера. Стоит отметить, что существует разногласие в величине отношения активационных барьеров для процессов $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{H}_2\text{O}$, оцененных с помощью различных подходов. Так оценка по ММБТ дает величину отношения 0.91, тогда как ПСЭС и CASSCF дают значение этого отношения больше единицы (1.44 и 1.13, соответственно). Поскольку оценки E_a с помощью ПСЭС и CASSCF для данных процессов (№19 и 20) значительно отличаются от экспериментальных данных и расчетов другими методами, можно считать, что предсказания ММБТ для процесса $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)+\text{H}_2\text{O}$ (№21) более надежными.

2.2.4. Реакция $\text{H}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{O}$

Как уже отмечалось в пункте 1.2.5, основные особенности ППЭ реакции $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (№8) были установлены еще в 1970-х годах [122], однако уточнение ППЭ для этой реакции продолжается даже в последние годы [47, 124]. Что касается ППЭ для реакции $\text{H}+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (№9), то на сегодняшний день она остается практически не изученной. В настоящей работе было проведено исследование ППЭ для процессов взаимодействия молекулярного кислорода в состояниях $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ с атомарным водородом методом CASSCF [147] с использованием активного пространства, состоящего из 11 электронов и 8 орбиталей. В ходе расчётов был использован расширенный корреляционно-согласованный базис Даннинга aug-cc-pVTZ. Соответствующая диаграмма ППЭ для системы $\text{H}+\text{O}_2$ представлена на рис. 2.6, где изображены три дублетных ($^2\text{ПС}$, $^2\text{ПС}'$ и $^2\text{ПС}''$) и одно квадруплетное переходное состояние ($^4\text{ПС}$).

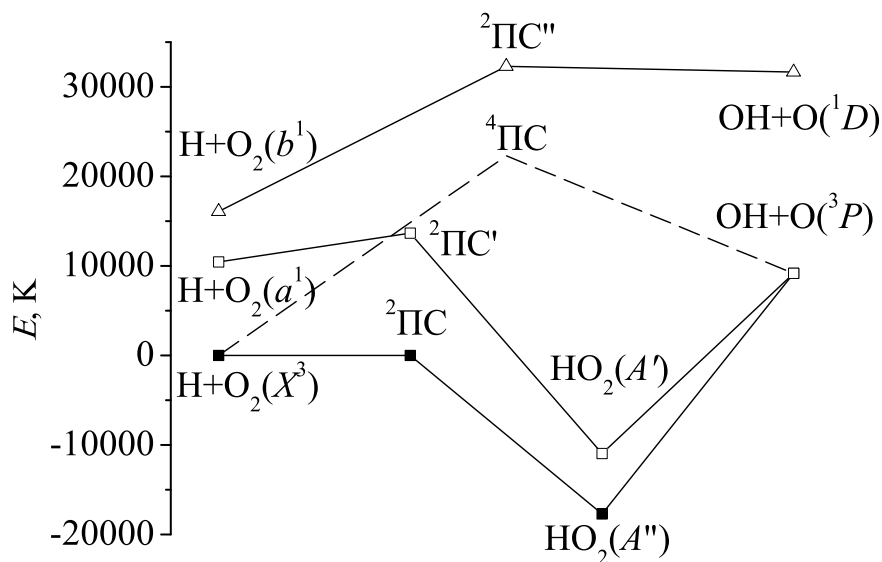


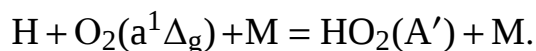
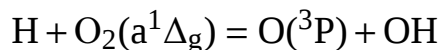
Рис. 2.6. Схематическая диаграмма ППЭ реакций $\text{H}+\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{H}+\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$

Именно в работе Langhoff и Jaffe [122] впервые было показано, что образование электронно-возбужденной молекулы $\text{HO}_2(A')$ в ходе взаимодействия атома H с молекулой $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ протекает через сравнительно небольшой, но ненулевой активационный барьер. На рис. 2.6 можно видеть, что этот ак-

тивационный барьер равен 0.48 эВ. Однако известно, что расчёты методом CASSCF могут приводить к переоценке активационных барьеров вследствие неучёта динамической корреляции [159]. Те исследователи, которые использовали коррекцию во втором порядке теории возмущений, получали активационный барьер в диапазоне 0.26-0.33 эВ [123, 124]. Интересно, что в ходе предварительных расчётов для данной системы в настоящей работе в небольшом базисе STO-3G без учёта коррекции во втором порядке теории возмущений было получено значение активационного барьера, близкое к результатам работ [123, 124] (0.28 эВ).

Можно видеть, что реакция атома $\text{H}(^2S)$ с $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ протекает через очень малый активационный барьер, тогда как комбинация OH и $\text{O}(^3P)$ протекает безбарьерно. Кроме того, из рис. 2.6 можно заметить, что взаимодействие $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ с $\text{H}(^2S)$ вдоль первой дублетной ППЭ ведет к образованию молекулы $\text{HO}_2(A'')$. В то же время, на второй дублетной ППЭ, коррелирующей с системой $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$, имеется глубокий минимум, который соответствует электронно-возбужденной молекуле $\text{HO}_2(A')$. Однако на возбуждённой ППЭ, коррелирующей с системой $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{H}$, минимум отсутствует, и в случае, если молекула кислорода находится в состоянии $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, в ходе реакции образуется возбужденный атом $\text{O}(^1D)$: $\text{H} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{OH} + \text{O}(^1D)$.

Таким образом, возможны следующие процессы с участием молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ при взаимодействии с атомарным водородом:



Стоим отметить, что поскольку квадруплетная структура ^4PS имеет существенно большую энергию, чем молекула $\text{HO}_2(A')$, должно существовать пересечение второй дублетной и квадруплетной поверхностей. Через данное пересечение ППЭ могут протекать процессы обмена электронной энергии,

поэтому было проведено детальное исследование пересечения ППЭ с целью получить теоретическую оценку константы тушения молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ на Н.

Поскольку тушению $O_2(a^1\Delta_g)$ соответствуют неадиабатические переходы со второй дублетной ППЭ на любую другую, путь минимальной энергии, полученный с помощью алгоритма IRC [160], можно считать наиболее вероятной траекторией, ведущей к тушению $O_2(a^1\Delta_g)$. С помощью алгоритма IRC на уровне теории CASSCF(11,8)/aug-cc-pVDZ был вычислен путь минимальной энергии, а вдоль него было проведено вычисление энергетического профиля с помощью многоконфигурационного метода учета электронной корреляции по теории возмущений второго порядка XMCQDPT2 [161].

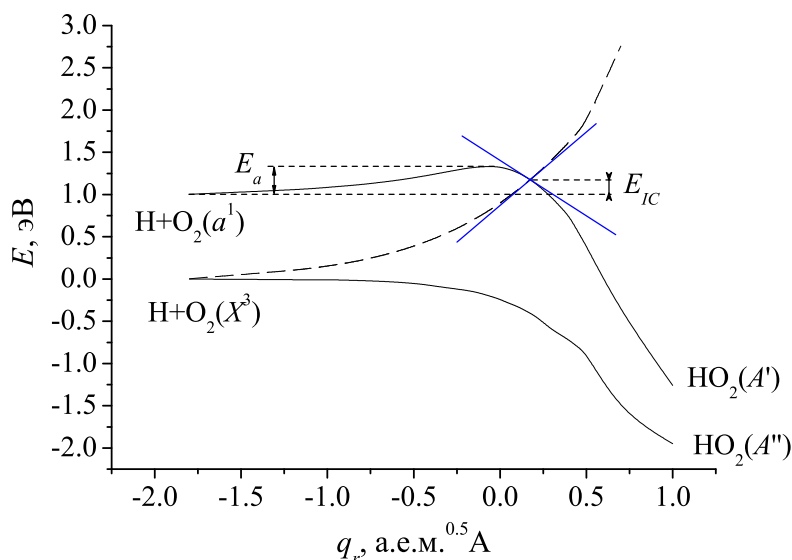


Рис. 2.7. Профили двух дублетных и одной квадруплетной ППЭ, рассчитанные на уровне теории XMCQDPT/aug-cc-pVTZ вдоль пути минимальной энергии на второй дублетной ППЭ

Окончательные профили приведены на рис. 2.7. Стоит отметить, что получившееся в расчете значение $T_e(O_2(a^1\Delta_g))=1.00$ эВ очень близко к значению 0.98 эВ, известному по спектроскопии. Итак, в соответствии с проведенными вычислениями активационный барьер для реакции $H+O_2(a^1\Delta_g)$ E_a равен 0.32 эВ, а энергия межсистемного пересечения E_{IC} равна 0.17 эВ.

Как упоминалось выше, реагирующая система $H+O_2(a^1\Delta_g)$ может по-

кинуть второй дублетный терм через межсистемное пересечение. Поэтому была проведена оценка влияния пересечения ППЭ на величину константы реакции. В соответствии с моделью Ландау-Зенера [162] вероятность перехода со второй дублетной ППЭ на квадруплетный терм через пересечение ППЭ может быть выражена как

$$P_{sh} = H(E_{tr} - E_{IC})(1 - P_{LZ}) \quad (2.16)$$

$$P_{LZ} = \exp\left(-\frac{2\pi V_{ij}^2}{\hbar|\Delta F|} \sqrt{\frac{\mu}{2(E_{tr} - E_{IC})}}\right) \quad (2.17)$$

где $H(x)$ – функция Хэвисайда, E_{tr} – кинетическая энергия ядерного движения реагентов, E_{IC} – потенциальная энергия тоски пересечения IC, $|\Delta F|$ – модуль разницы градиентов двух адиабатических ППЭ (W_1 и W_2) в точке пересечения ($|\Delta F| = \sqrt{\delta W_1/\delta q_r - \delta W_2/\delta q_r}$), μ – приведенная масса моды, чье направление соответствует движению вдоль координаты реакции q_r , V_{ij} – матричный элемент спин-орбитального взаимодействия взаимодействующих электронных состояний i и j .

Матричный элемент спин-орбитального взаимодействия взаимодействующих состояний i и j со значениями спина s_i и s_j $V_{ij}(s_i = 1/2, s_j = 3/2)$ в точке пересечения ППЭ был рассчитан в соответствии с приближением эффективных зарядов ядер [163], реализованном в программном комплексе FIREFLY 7.1 [131]. Величина V_{ij} оказалась равной 25 см^{-1} (или $3 \times 10^{-3} \text{ эВ}$). В соответствии с [164] усредненная по максвелловскому распределению вероятность перехода $\langle p \rangle$ для молекул, способных преодолеть активационный барьер E_a , (см. рис. 2.7) может быть выражена как

$$\langle p \rangle = \frac{\int_0^\infty P_{sh} H(E_{tr} - E_a) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{T}\right) \frac{dE_{tr}}{T}}{\int_0^\infty H(E_{tr} - E_a) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{T}\right) \frac{dE_{tr}}{T}}. \quad (2.18)$$

Используя значение E_a , изображенное на рис. 2.7 ($E_a = 0.32 \text{ эВ}$), получим,

что усредненная по скоростям вероятность перехода может быть аппроксимирована следующей температурной зависимостью $\langle p \rangle(T) = 0.20 \cdot T^{-0.12}$. Так при $T=300$ К $\langle p \rangle \approx 0.1$. Это значит, что неадиабатические эффекты не влияют существенным образом на величину константы скорости процесса №8. В терминах величины α (см. разделы 1.2.3 и 1.2.5), можно заключить, что поскольку $\alpha = 1 - \langle p \rangle$, при $T > 300$ К $\alpha \geq 0.9$.

Как следует из анализа диаграммы, изображенной на рис. 2.6, в ходе взаимодействия атомарного водорода с синглетным дельта-кислородом возможна реализация двух реакционных каналов. В первую очередь, это взаимодействие ведет к образованию промежуточного колебательно-возбужденного комплекса $\text{HO}_2(\text{A}')^*$. Далее распад этого комплекса может привести к образованию гидроксил-радикала и атомарного кислорода $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \longrightarrow \text{HO}_2(\text{A}')^* \longrightarrow \text{OH} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$ (процесс №8). С другой стороны возбужденный промежуточный комплекс может быть стабилизирован третьим телом M , что в результате ведет к образованию электронно-возбужденной молекулы $\text{HO}_2(\text{A}')$: $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \longrightarrow \text{HO}_2(\text{A}')^* + M \longrightarrow \text{HO}_2(\text{A}') + M$ (процесс №14).

Таким образом, суммарная константа процессов $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \longrightarrow \text{OH} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$ (№8) и $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \longrightarrow \text{H} + \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$ (№67) $k_8 + k_{67}$ формально должна зависеть от давления. Однако оценки, проведенные по теории Райса-Рамспергера-Касселя (РРК) [148], показали, что при умеренном давлении распад колебательно-возбужденного интермедиата преобладает над его столкновительной стабилизацией. Это значит, что константа скорости образования $\text{HO}_2(\text{A}')^*$, полученная из теории переходного комплекса, может быть соотнесена с суммарной константой $k_8 + k_{67}$ при давлениях ниже 50 атм. Фактически, лишь при давлениях $P \sim 100$ атм суммарная константа $k_8 + k_{67}$ начинает заметно зависеть от давления. Оценка константы скорости процесса 14 также была проведена согласно теории РРК [148].

Итак, константа скорости суммарного процесса $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, определенная в соответствии с уравнениями 2.4 и 2.8, была разделена на каналы бимолекулярной реакции (№8) и тушения (№67) согласно усредненной вероятности тушения $\langle p \rangle$ (уравнение 2.18).

Сравнение рассчитанных значений $k(T)$ с экспериментальными данными по суммарному каналу $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}$ [2, 109, 118, 119] дано на рис. 2.8. При этом зависимость $k(T)$ была рассчитана как для случая $E_a=0.32$ эВ, который соответствует учету электронной корреляции по теории возмущений второго порядка XMCQDPT2 [161], так и для случая энергии активации $E_a=0.28$ эВ, что соответствует предварительным расчётам в небольшом базисе STO-3G без учёта коррекции во втором порядке теории возмущений. Хотя значение энергии активации $E_a=0.32$ эВ представляется более точным, различие в температурных зависимостях $k(T)$, приведенных для различных значений энергии активации, позволяет выявить меру неопределенности, имеющую место при расчете констант скоростей реакций методом *ab initio*. Видно, что измерения [2, 118, 119] и расчёты для канала $\text{O}_2(a^1\Delta_g)+\text{H}=\text{O}(^3P)+\text{OH}$, проведённые в данной работе, достаточно хорошо согласуются друг с другом. Некоторое занижение рассчитанной зависимости при $E_a=0.32$ эВ относительно измерений константы в [2, 118, 119] может быть связано с тем, что в этих работах измерялась скорость убыли реагентов ($\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и H), а не образования продуктов ($\text{O}(^3P)+\text{OH}$). В то же время данные [109] почти в 15 раз отличаются от измерений [2, 118, 119] и в 6 раз от расчётов данной работы. Поэтому к данным [109] следует относиться с осторожностью.

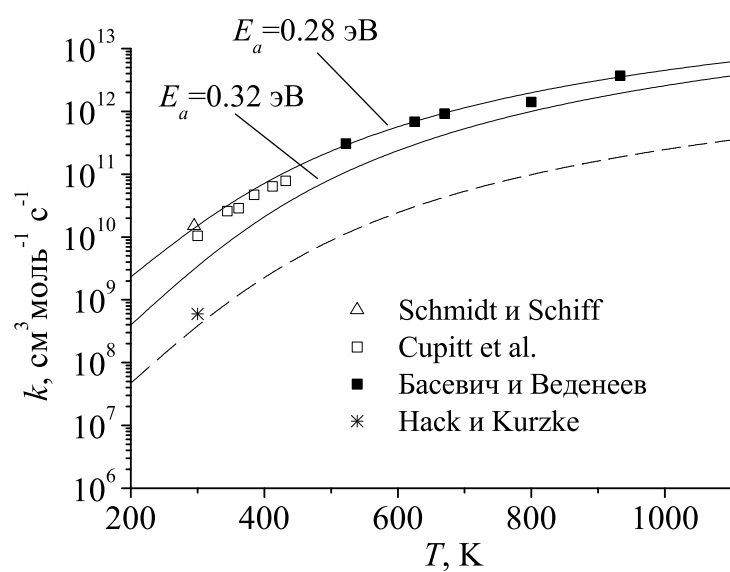


Рис. 2.8. Температурная зависимость константы скорости реакций $\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{H}$: измерения суммарной константы [2, 109, 118, 119] (символы), оценка каналов $\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{H} = \text{O}(^3P) + \text{OH}$ (сплошная кривая) и $\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{H} = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{H}$ (штриховая кривая), проведенная в настоящей работе

Глава 3

Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси СО-Н₂-воздух при возбуждении электронных степеней свободы молекул О₂

3.1. Построение кинетической модели

Для описания воспламенения смеси СО-Н₂-О₂ в широком диапазоне параметров (температура, давление, коэффициент избытка топлива) был разработан детальный кинетический механизм, включающий химические реакции с участием 15-ти компонентов: Н₂, О₂($X^3\Sigma_g^-$), О₂($a^1\Delta_g$), О₂($b^1\Sigma_g^+$), Н₂О, ОН, О(3P), Н, НО₂(A''), Н₂О₂, О₃, СО, СО₂, НСО, СН₂О. При использовании в качестве окислителя воздуха предполагалось, что молекулярный азот воздуха в химические реакции не вступает. Принимая во внимание быстрое тушение электронно-возбужденных компонентов О(1D) и НО₂(A') [102, 127], реакции, в которых образуются эти компоненты были заменены в модели на реакции, приводящие к образованию О(3P) и НО₂(A''), соответственно.

В таблице 2.1 дан список реакций и приведены коэффициенты для вычисления констант скоростей прямых k_q^+ и обратных k_q^- реакций по формуле Аррениуса

$$k_q(T) = A_q T^{n_q} \exp(-E_{aq}/T).$$

В основе механизма лежит разработанная ранее кинетическая модель [49], дополненная константами из работ [7, 141]. Константа скорости реакции обрыва цепи $H + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M = HO_2(A'') + M$ (№13) была выбрана в соответствии с рекомендациями работы [67]. Для аналогичной реакции с участием возбужденной молекулы О₂($a^1\Delta_g$) (реакция №14) константа была оценена в соответствии с теорией РРК [148] (см. раздел 2.2.4). При этом, за неимением

детальной информации об эффективности третьих тел ϵ , значения ϵ были выбраны такими, как и для реакции №13. Константы скорости процессов $O_2(a^1\Delta_g) + H = OH + O(^3P)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+) + H = OH + O(^1D)$ были оценены на основе теории переходного комплекса и модели ММВТ, соответственно (см. раздел 2.2.4).

Константа скорости важнейшей реакцией инициирования цепи для смеси H_2 - O_2 $H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = H + HO_2$ (№15) была взята из работы [77], где она была недавно определена в широком диапазоне температур в ходе эксперимента в ударной трубе для крайне бедной водород-кислородной смеси (см. раздел 1.1). Константы скорости реакции №16, 17, 20, 21, 44 были оценены по ММВТ. Константы скорости процессов №46, 47 и 48 были заимствованы из работ [96, 99, 100], соответственно.

Для реакции рекомбинации OH и H , приводящей к образованию молекулы воды (процесс №6), была использована аппроксимация, полученная теоретически в работе [90] с использованием точных *ab initio* расчётов ППЭ, теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ) и вариационного метода переходного состояния. Из результатов измерений [165, 166] были оценены также эффективности третьих тел для $M=CO_2$ и $M=H_2O$, соответственно. Так, реакция рекомбинации OH и H в присутствии молекул CO_2 и H_2O протекает в 1.9 и 10.4 раз быстрее, чем в присутствии молекул азота. Кроме того, были использованы константы тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ на CO и Ar [107, 151]. Константы тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, принятые в работе [7], были пересмотрены с учетом измерений [151, 152].

Константы скорости обратных реакций, для которых данные в таблице 2.1 отсутствуют, рассчитывались на основе принципа детального равновесия, из которого следует, что константа скорости обратной реакции связана с константой скорости прямой реакции через константу равновесия K_{eq}

$$k_{-q} = \frac{k_{+q}}{K_{eq}}. \quad (3.1)$$

Величина K_{eq} связана с константой равновесия K_{pq} , выраженной через парциальные давления компонентов, соотношением

$$K_{eq} = K_{pq} \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{n_q^-} \alpha_{iq}^- - \sum_{i=1}^{n_q^+} \alpha_{iq}^+}, \quad (3.2)$$

где α_{iq}^+ и α_{iq}^- – стехиометрические коэффициенты q -ой химической реакции для i -ого компонента; $n_q^{+(-)}$ – число компонентов, участвующих в прямой (+) и обратной (-) реакциях. Константа равновесия K_{pq} вычисляется по формуле [167]

$$K_{pq} = \exp \left(\frac{\Delta_q \Phi(T)}{R} - \frac{\Delta_q H(0)}{RT} \right), \quad (3.3)$$

где $\Delta_q \Phi(T)$ – изменение приведенной энергии Гиббса в q -ой реакции при температуре T , $\Delta_q H(0)$ – изменение энтальпии в q -ой реакции при $T = 0$. Значения $H(0)$ и выражения $\Phi(T)$ для всех компонентов смеси были взяты из [167, 168].

3.2. Термодинамические свойства электронно-возбужденных компонентов

Так как электронно-возбужденные молекулы и атомы в модели рассматриваются как отдельные компоненты, то энтальпия электронно-возбужденной молекулы (атома) при $T = 0$ равна сумме энтальпии соответствующего невозбужденного компонента при $T = 0$ и энергии его возбуждения в данное электронное состояние. В случае рассмотрения электронно-возбужденных молекул и атомов как отдельных компонентов, внутренняя энергия есть сумма только двух слагаемых, а именно колебательной и вращательной энергии (их электронная энергия в этом случае не включается во внутреннюю энергию).

Следует обратить внимание на то, что выражение для приведенной энергии Гиббса молекулы O_2 , данное в [167], учитывает семь нижних электрон-

ных состояний. Использование этого выражения в обычной химической кинетике оправдано, так как в этом случае подразумевается равновесная (в соответствии с распределением Больцмана) заселенность энергетических уровней при температуре газа, что и учитывается в выражении $\Phi(T)$, приведенном в [167]. Если же электронные состояния молекулы O_2 рассматриваются как отдельные компоненты $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, как это сделано в данной модели, выражение для приведенной энергии Гиббса молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ должно учитывать только основное электронное состояние. В связи с этим были выполнены расчеты статистической суммы и приведенной энергии Гиббса молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-)$. Подобным образом отдельный расчёт термодинамических свойств был проведён и для различных электронных состояний молекулы HO_2 ($HO_2(A'')$ и $HO_2(A')$).

3.3. Система уравнений

Для моделирования процессов воспламенения и горения смеси $CO-H_2-O_2$ (воздух) при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2 будем использовать модель замкнутого адиабатического реактора. Целесообразность данного упрощения обосновывается следующим образом. С одной стороны, большая часть экспериментальных данных по кинетике процессов в системе $CO-H_2-O_2$ была получена в ударных трубах. При этом обычно считается, что на временном интервале, меньшем, чем время индукции, хорошей аппроксимацией для того, чтобы моделировать процессы позади отраженной ударной волны, является гипотеза замкнутого адиабатического реактора постоянного объема [72, 169]. Однако при этом следует иметь в виду, что если время индукции горючей смеси τ_{in} в области за отраженной ударной волной меньше или сравнимо со временем установления равновесия по колебательным степеням свободы компонентов смеси τ_{ss} , то для расчёта времени задержки воспламенения необходимо рассматривать переходные процессы за

фронтом ударной волны, связанные с неравновесным возбуждением молекулярных колебаний [170, 171].

При анализе экспериментов в проточном реакторе принято использовать модель замкнутого адиабатического реактора постоянного давления [169]. В этом случае пренебрегают такими особенностями процесса, как конечность времени смещения, влияние диффузии и поверхностных реакций на стенках трубы. В результате пренебрежения этими эффектами при моделировании экспериментов в проточном реакторе общей проблемой является невозможность непосредственно преобразовывать экспериментальные профили как функции расстояния вдоль оси реактора во временные профили [72]. Стандартным приемом в этом случае является такая временная сдвигка экспериментальных данных, чтобы экспериментальный и расчётный профили совпадали в точке 50%-ой от начальной концентрации основного реагента [67, 72]. Таким образом, при сопоставлении с экспериментами в проточном реакторе воспроизводится, как правило, не длина задержки воспламенения, а форма и кривизна профилей компонентов.

При анализе процессов в замкнутом адиабатическом реакторе постоянного объёма система определяющих уравнений включает следующие уравнения.

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = Q_i^{ch}, \quad (3.4)$$

$$Q_i^{ch} = G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{M_1} G_k, \quad (3.5)$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_2^i} S_{iq}, \quad S_{iq} = \frac{\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+}{N} (R_q^+ - R_q^-),$$

$$R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{jq}^{+(-)}}, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i,$$

$$\frac{dH}{dt} = 0, \quad (3.6)$$

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad (3.7)$$

$$H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_i + \int_0^T C_V(T) dT \quad (3.8)$$

$$C_V(T) = \frac{R}{\mu} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^S C_{R,i} \gamma_i + \sum_{i=1}^S C_{V,i} \gamma_i \right) \quad (3.9)$$

$$C_{V,i} = \sum_{j=1}^L \left(\frac{\theta_{i,j}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_{i,j}/T)}{[\exp(\theta_{i,j}/T) - 1]^2}$$

$$\mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i.$$

Здесь ρ , P и T – плотность газа, давление и температура, R – универсальная газовая постоянная, h_{0i} – энтальпия образования i -го компонента смеси при 298 К, μ_i – его молярная масса, γ_i – мольная доля молекул (атомов) i -го сорта (электронно-возбужденные атомы и молекулы рассматриваются как отдельные химические компоненты); M – число атомарных и молекулярных компонентов смеси S – число молекулярных компонентов, L – число компонентов, состоящих из линейных молекул, $C_{R,i}=1$ – для компонентов из линейных и $C_{R,i}=1.5$ – для компонентов из нелинейных молекул; $\theta_{i,j}$ – характеристическая температура j -ой моды i -го компонента ($j = 1 \dots L$); $M_{1,i}$ – число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; $\alpha_{i,q}^+$ и $\alpha_{i,q}^-$ – стехиометрические коэффициенты q -ой реакции; $n_q^{+(-)}$ – число компонентов, участвующих в прямой (+) (обратной (-)) реакции; $k_{+(-)q}$ – константы скорости этих реакций. При анализе процессов в замкнутом адиабатическом реакторе постоянного давления выражение для $C_V(T)$ в уравнении 3.8 необходимо заменить на выражение $C_V(T) + R/\mu$.

3.4. Сравнение с экспериментальными данными

Естественно, что любой расширенный реакционный механизм должен, прежде всего, правильным образом описывать такие эксперименты, в которых электронные состояния молекул кислорода не возбуждаются специальным образом в реагирующей смеси. В течение прошлых десятилетий значительный набор экспериментальных данных по интегральным особенностям воспламенения и горения в смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ (воздух) был получен при использовании техники ударной трубы и проточного реактора.

3.4.1. Воспламенение смесей CO-O_2

Прежде всего для валидации модели были использованы измерения времени задержки воспламенения в смесях $\text{CO-O}_2\text{-Ar}$, а также в в смесях $\text{CO-O}_2\text{-Ar}$ с добавлением очень малого количества H_2 , выполненные за отраженной ударной волной [172, 173]. Считается, что на временном интервале, меньшем, чем время индукции, хорошей аппроксимацией для того, чтобы моделировать процессы за отраженной ударной волной, является гипотеза постоянного объема. Именно это приближение использовалось в данном исследовании. Однако, рассматривая процессы в реагирующем газе и принимая во внимание реакции с возбужденными молекулами кислорода, мы должны сделать некоторые предположения относительно начальных концентраций молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в адиабатическом реакторе с постоянными параметрами, представляющими условия позади отраженной ударной волны. Можно выделить два различных предельных случая: (а) начальные концентрации молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси соответствуют равновесным концентрациям при температуре в адиабатическом реакторе, то есть, температуре позади отраженной ударной волны, и (б) начальные концентрации возбужденных молекул O_2 равны их концентрациям в газе перед падающей ударной волной. Первый случай имеет место, если время индукции τ_{in} мно-

го больше, чем характеристические времена тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $\tau_{ex}(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$, т.е. $\tau_{in} \gg \tau_{ex}(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$.

Изменение во времени процессов, происходящих позади отраженной ударной волны в разбавленной аргоном смеси CO и O_2 , было изучено при температуре $T = 1500 - 3000$ К и давлении $P \approx 1$ атм в работе [172]. В работе [173] те же самые авторы исследовали влияние малой примеси молекул водорода на время индукции в смеси CO- O_2 -Ar. Время индукции было определено в этих работах как момент времени, когда мольная доля CO_2 достигает 5×10^{-4} .

Хотя в работе [173] сообщалось, что концентрация молекул H_2O в ударной трубе во время эксперимента была меньше, чем 1 ppm (одна часть на миллион), однако чтобы описать эти измерения, в работе [62] принималось, что в смеси присутствуют пары воды в количестве ~ 150 ppm. В расчетах данной работы также использовалась гипотеза о наличии малого количества паров воды в начальной смеси.

На рис. 3.1 даны значения времени индукции, измеренные в [172] и вычисленные в присутствии ничтожно малых количеств паров воды в смеси CO- O_2 -Ar. Моделирование проводилось и для случая (а) и для случая (б), хотя в рассмотренных условиях действительно $\tau_{in} \ll \tau_{ex}(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ (то есть, реализуется случай (б)). Из рисунка 3.1 можно заключить, что при температурах $T_0 < 2500$ К поведение зависимости $\tau_{in}(T_0)$ очень чувствительно к присутствию паров воды в смеси CO- O_2 -Ar. Хорошее согласие между предсказаниями и измерениями достигнуто в целом диапазоне температур только когда концентрация молекул H_2O предполагалась большей, чем 200 ppm. Как и ожидалось, предположение о равновесных значениях начальных концентраций $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в гомогенном реакторе не позволяет описывать экспериментальные данные должным образом. Поэтому, дальнейший анализ проводится только для случая (а).

Как показал анализ скоростей реакций, причиной высокой чувстви-

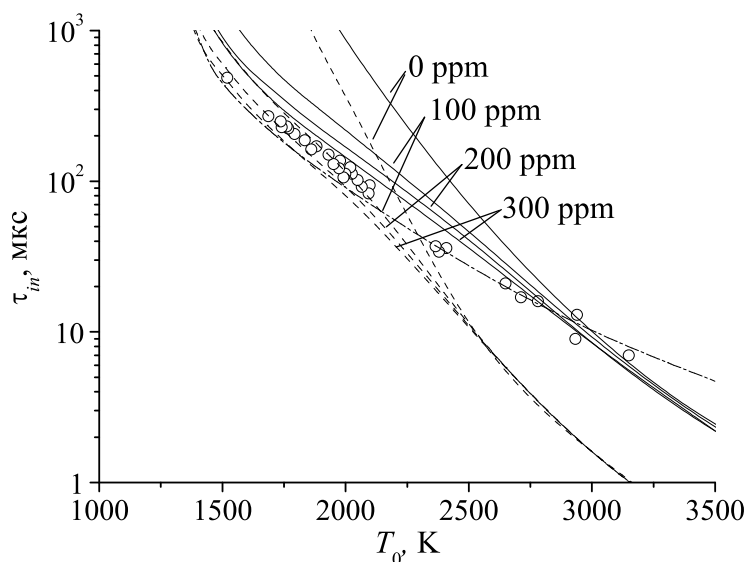


Рис. 3.1. Предсказанные моделью данной работы (кривые) и измеренные [172] (символы) значения времени индукции смеси 20%CO-10%O₂-70%Ar в зависимости от температуры за отраженной ударной волной при давлении $P_0 \approx 1$ бар. В ходе расчетов были рассмотрены различные значения примеси воды (0, 100, 200 и 300 ppm) и различные начальные концентрации молекул синглетного кислорода: пунктир и сплошные кривые соответствуют случаям (а) и (б), соответственно

тельности τ_{in} к содержанию паров воды в смеси является участие молекул H₂O в реакциях разветвления и инициирования цепи $H_2O + O = 2OH$ (№12) и $H_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-) = OH + HO_2(A'')$ (№19) на начальном этапе. Тогда в ходе реакции $2OH = H + HO_2(A'')$ (обратной реакции №22) в смеси возникает атомарный водород. Он участвует в реакциях разветвления цепи № 7 и 8 и, таким образом, значительно ускоряет цепной процесс.

Для того, чтобы прояснить причины различия в величине τ_{in} для этих двух случаев (а и б), был проведен так называемый анализ чувствительности. Для этого константа скорости каждой реакции по очереди была увеличена на 50%, и для каждого варианта вычислялось время задержки воспламенения. Коэффициенты чувствительности к значению константы скорости i -ой реакции вычислялись по формуле $(\tau_0 - \tau_i)/\tau_0$, где τ_0 – время задержки воспламенения с немодифицированными константами скорости, а τ_i – время задержки воспламенения с увеличенной на 50% константой скорости i -ой

реакции. Итоговая диаграмма (для $T = 2500$ К) дана на рис. 3.2. Как видно из рис. 3.2, определяющим процессом на периоде индукции для условий эксперимента [173] в термически равновесном случае (а) является реакция $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CO}_2 + \text{O}$ №43. Анализ скоростей реакции показал, что хотя отношение мольных долей синглетного-дельта кислорода и кислорода в основном состоянии при данной температуре $\frac{\gamma(\text{O}_2(a^1\Delta_g))}{\gamma(\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-))} = 4 \times 10^{-4}$, скорость реакции $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ с CO так высока, что при данных условиях роль процесса №42 примерно в 10 раз меньше.

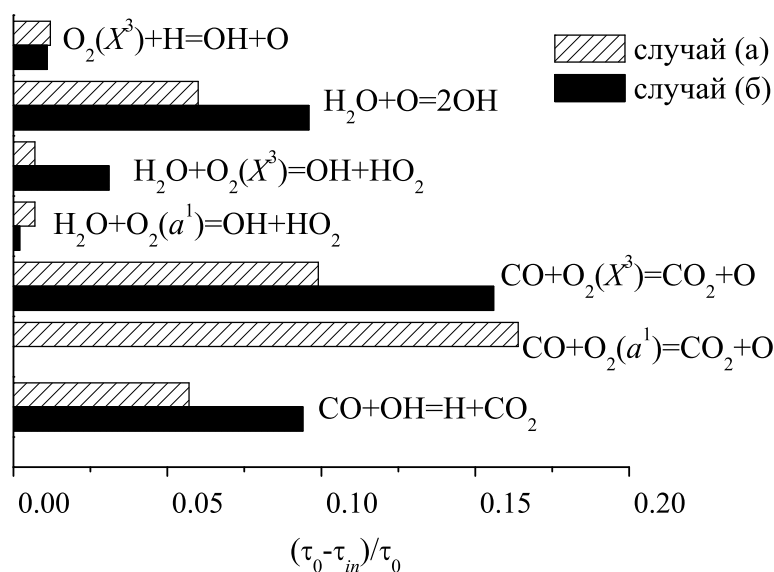


Рис. 3.2. Анализ чувствительности времени индукции к значениям констант скорости различных реакций, проведенный для условий эксперимента [172] ($T = 2500$ К)

В случае, когда начальные концентрации возбужденных молекул O_2 равны начальным концентрациям в газе до падающей ударной волны (случай б), лишь реакция CO с $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ (№42) протекает со значительной скоростью, и цепной процесс развивается медленно. Именно скорость протекания данной реакции лимитирует в этом случае весь процесс в целом. Поэтому в этом случае время индукции больше, чем в случае (а).

Добавление даже очень малого количества молекулярного водорода к смеси CO- O_2 -Ar также, как и добавление паров воды, инициирует реакции разветвления цепи и значительно ускоряет процесс воспламенения смеси

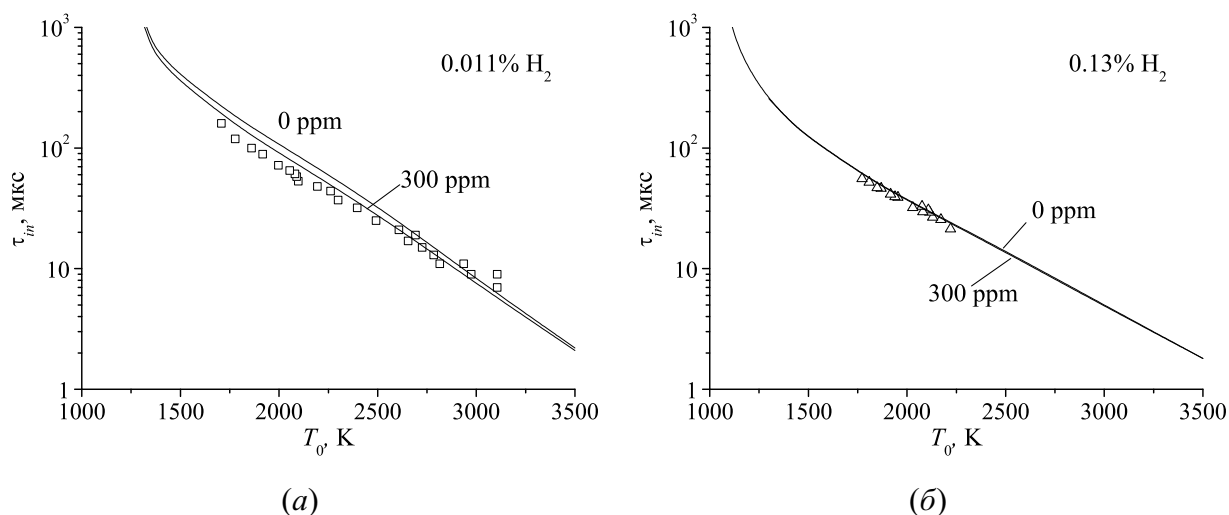


Рис. 3.3. Измеренные [173] (символы) и рассчитанные (кривые) значения времени индукции при различных начальных температурах T_0 для смеси 0.011% H_2 -20% CO -10% O_2 -69.99% Ar (а) и 0.13% H_2 -20% CO -10% O_2 -69.87% Ar (б) при $P_0=1$ бар и содержании водяного пара 0 и 300 ppm

$CO-O_2$. На рис. 3.3 представлены вычисленные и измеренные зависимости $\tau_{in}(T_0)$ для смеси $CO-O_2-Ar$ при $P_0=1$ атм при добавлении 0.011 и 0.13% H_2 . Можно видеть, что увеличение концентрации H_2 приводит к уменьшению времени индукции. При этом модель настоящей работы достаточно весьма точно описывает экспериментальные данные [173]. Стоит отметить, что в присутствии даже весьма малого количества молекул H_2 в смеси $CO-O_2-Ar$, добавление паров воды перестает заметно влиять на процесс воспламенения.

3.4.2. Воспламенение смесей H_2-O_2

Поскольку процессы воспламенения и горения смесей H_2-CO-O_2 (воздух) развиваются по цепному механизму, носителями которого являются активные атомы O , H и радикалы OH , то реакционный механизм должен правильно описывать временную эволюцию этих компонентов при различных соотношениях между исходными компонентами смеси.

Так было проведено сравнение временного профиля концентрации ато-

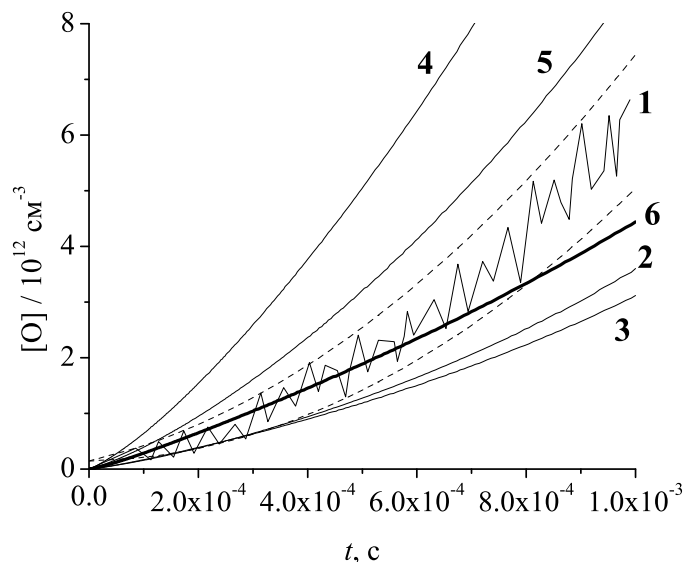


Рис. 3.4. Временная эволюция концентрации атомарного кислорода за отраженной ударной волной для смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Kr}$ при $T_0 = 1981\text{ K}$, $P_0 = 64.7\text{ кПа}$, $\gamma_0(\text{H}_2) = 2.68 \times 10^{-5}$ и $\gamma_0(\text{O}_2) = 0.0659$ в соответствии с измерениями Michael et al. [77] (кривая 1) и расчетами по разным моделям : (2) – [68], (3) – [67, 69]; (4) – [72] , (5) – [73] и (6) – данная работа

мов О, измеренного в работе [77] за отраженной от торца ударной волной для крайне бедной водородно-кислородной смеси при условиях, когда воспламенение не происходит, и преобладает процесс инициирования цепи, с расчётами с использованием различных реакционных механизмов. На рисунке 3.4 показано сравнение измеренной в работе [77] зависимости концентрации атомов О от времени в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$, разбавленной Kr, с расчётами по современным кинетическим механизмам и по модели данной работы, выполненными в приближении постоянного объёма. Видно, что только кинетический механизм данной работы позволяет описывать эксперимент с достаточной точностью. Механизмы [72, 73] существенно завышают измеренный в [77] профиль концентрации атомов О, а модели [67–69] предсказывают более медленный рост концентрации атомов О со временем, чем это наблюдается в эксперименте.

Измерения изменения концентрации радикалов ОН во времени за отражённой ударной волной в ходе воспламенения смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ были проведены в работе [174]. На рисунке 3.5 показана зависимость от времени мольной

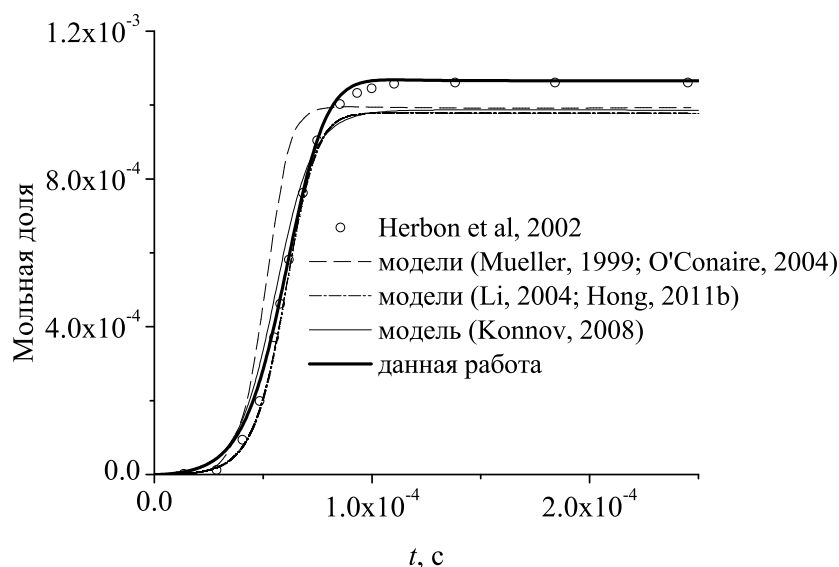


Рис. 3.5. Изменение мольной доли OH во времени за отражённой ударной волной, измеренное в [174] (символы) и рассчитанное по различным моделям [67–69, 72, 73] (кривые) для смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ при $T_0 = 2590$ К, $P_0 = 1$ атм, $\gamma_{\text{H}_2} = 4 \times 10^{-3}$, $\gamma_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-3}$

доли OH, полученная в [174], и зависимости, рассчитанные с использованием различных реакционных механизмов. Видно, что только кинетический механизм настоящей работы позволяет достичь количественного соответствия экспериментальным данным.

Профиль концентрации атомов H в зависимости от времени за отраженной ударной волной был измерен в работе [175] для богатой топливом смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$. На рис. 3.6 показано сравнение данных [175] с предсказаниями различных моделей [67–69, 72, 73], в том числе модели данной работы. Можно сделать вывод о том, что только реакционный механизм [68] и модель данной работы воспроизводит измерения [175] с высокой точностью. Остальные реакционные механизмы завышают концентрацию атомов H.

Временной профиль концентрации H_2O при $T = 1472$ К и $P = 1.831$ бар был недавно измерен в работе [86]. На рис. 3.7 дано сравнение измерений и расчетов по различным реакционным механизмам. Стоит отметить, что в работе [73] при описании эксперимента было принято, что в начальном составе смеси содержится небольшое количество атомов H ($<1\text{ppm}$). Лишь это предположение позволила авторам работы [73] описать эксперимент [86].

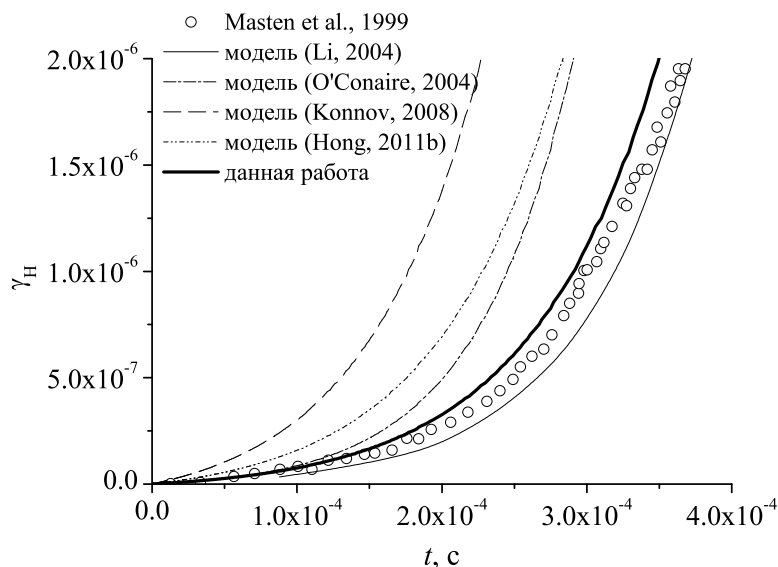


Рис. 3.6. Эволюция во времени мольной доли атомов Н за отраженной ударной волной в смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ включающей в себя 0.99% H_2 и 0.103% O_2 при $P_0 = 0.794$ бар и $T_0 = 1700$ К, измеренная в работе [175] (символы) и рассчитанная по различным моделям [67–69, 72, 73] (кривые)

В соответствии с термодинамическими оценками равновесная мольная доля атомов Н в система $\text{H}-\text{H}_2-\text{Ar}$ при рассматриваемых параметрах [86] составляет ~ 1 ppm. Однако нет никаких оснований считать, что за отраженной ударной волной достигается химическое равновесие между Н и H_2 в условиях эксперимента. Поэтому в настоящей работе были проведены расчеты профиля H_2O для трех различных значений концентраций атомов Н в начальной смеси: $[\text{H}] = 0.1, 0.5$ и 1 ppm. Как видно из рис. 3.7, при $[\text{H}] = 0.5$ ppm рассчитанная кривая достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными. Однако при ином содержании атомарного кислорода в смеси расхождение с экспериментом может быть достаточно велико. Поэтому, ввиду возможной неопределенности в концентрации атомов Н можно считать, что все рассмотренные кинетические механизмы достаточно адекватно описывают данный эксперимент.

Естественно, что любая кинетическая модель должна правильно описывать известные экспериментальные данные не только по эволюции во времени различных компонентов, но и по такой интегральной характеристике,

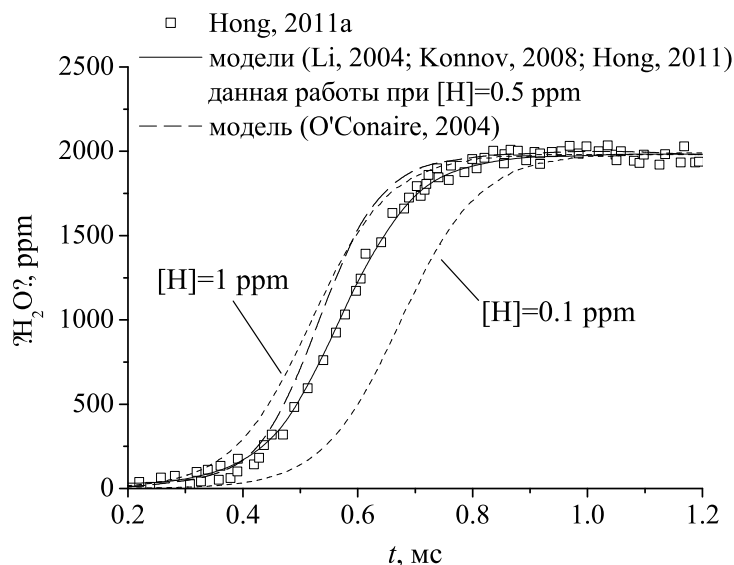


Рис. 3.7. Временной профиль концентрации H_2O_2 в ходе окисления H_2 при $T_0 = 1472 \text{ K}$ и $P_0 = 1.831 \text{ бар}$ для богатой топливом смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$, состоящей из 0.9% H_2 и 0.1% O_2 . Символы соответствуют экспериментальным данным [86]; кривые - предсказания различных реакционных механизмов при $[\text{H}] = 0.5 \text{ ppm}$. Пунктирные кривые соответствуют расчетам по модели данной работы при $[\text{H}] = 0.1$ и 1 ppm

как задержка воспламенения. В основном эксперименты по определению τ_{in} проводятся с помощью техники ударных труб за отраженной от торца ударной волной. Так на рисунке 3.8 показаны результаты измерений [176–179] времени задержки воспламенения при различных температурах в стехиометрической смеси H_2 -воздух атмосферного давления и результаты расчётов с использованием реакционных механизмов [67, 72] и модели данной работы. Видно, что предсказания всех кинетических механизмов достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным и близки друг к другу. Поскольку в рассматриваемых условиях ($P_0 = 1 \text{ атм}$, $T_0 = 920 - 1600 \text{ K}$) воспламенение определяется в основном скоростью разветвления цепи, можно сделать вывод о том, что все реакционные механизмы, рассматриваемые в данной работе, удовлетворительно описывают процесс разветвления цепи.

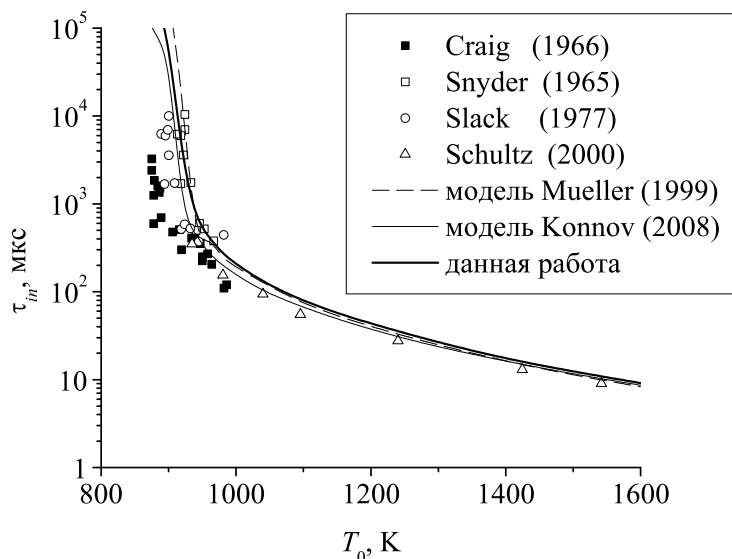


Рис. 3.8. Зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры стехиометрической смеси $\text{H}_2/\text{воздух}$ при $P_0 = 1$ атм: символы – экспериментальные данные [176–179], кривые – расчёты по различным моделям

3.4.3. Окисление смеси $\text{CO-H}_2\text{O-O}_2$

Модель данной работы также воспроизводит с приемлемой точностью измерения временной эволюции компонентов в смеси $\text{H}_2\text{O-O}_2\text{-Ar}$ при добавлении очень малого количества CO [180]. Сравнение рассчитанных по модели данной работы профилей CO и измерений [180] показано на рис. 3.9, *a*. В соответствии с рекомендациями [180] расчеты были проведены в предположении о равновесной концентрации радикалов OH в смеси ($[\text{OH}]_0 = 0.4$ ppm). Можно сделать вывод о том, что модель настоящей работы достаточно хорошо описывает убыль монооксида углерода при различных начальных его концентрациях, в особенности при его начальном содержании 3.1 и 11 ppm. Стоит отметить, что в данном случае сдвигка профилей по времени, описанная по разделу 3.3, не потребовалась. При больших начальных концентрациях CO (16 и 22.4 ppm) настоящая модель слегка занижает наблюдаемую скорость убыли CO . Однако из-за того, что скорость окисления CO очень чувствительна к присутствию активных радикалов, правомерность предположения о равновесной концентрации OH в условиях реального эксперимен-

та можно трактовать как важнейший фактор, вызывающий неопределенность при моделировании. Результаты моделирования в случае нулевой начальной концентрации ОН в смеси представлены на рис. 3.9, б. Можно видеть, что начальная концентрация радикалов ОН в смеси сильно влияет на процесс окисления СО.

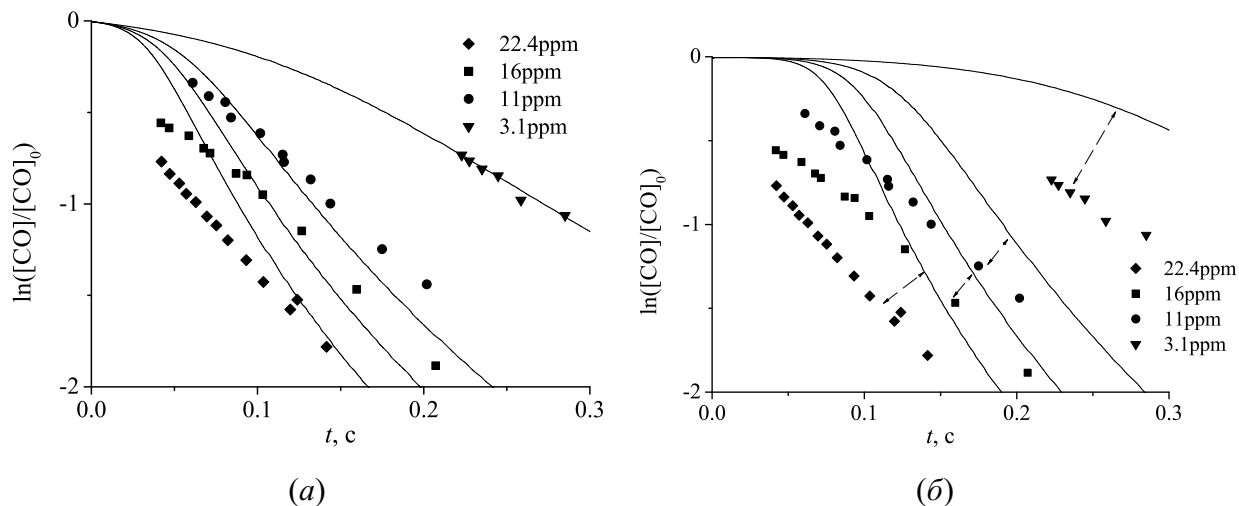


Рис. 3.9. Измеренные в [180] (маркеры) и рассчитанные (кривые) нормализованные временные профили концентрации СО $\ln([CO]/[CO]_0)$ при различных начальных концентрациях СО ($[CO]_0 = 3.1, 11, 16$ и 22.4 ppm) в смеси $1.0\%O_2-0.41\%H_2O-Ar$ при $T_0 = 1273$ К и $P_0 = 1.22$ атм в случае равновесной (а) и нулевой (б) начальной концентрации ОН

Кроме того, измерения эволюции концентрации различных компонентов в реагирующей смеси $CO-H_2O-O_2$ были выполнены с использованием техники проточного реактора [95]. В работе [95] рассматривалось окисление СО, присутствующего в начальной смеси в количестве $\sim 1\%$. На рис. 3.10 показаны временные профили мольных долей CO_2 , СО и O_2 , измеренные в [95] для смеси $CO-H_2O-O_2-N_2$ с различным содержанием O_2 и рассчитанные по модели данной работы. Видно, что разработанная кинетическая модель вполне адекватно описывает экспериментальные данные.

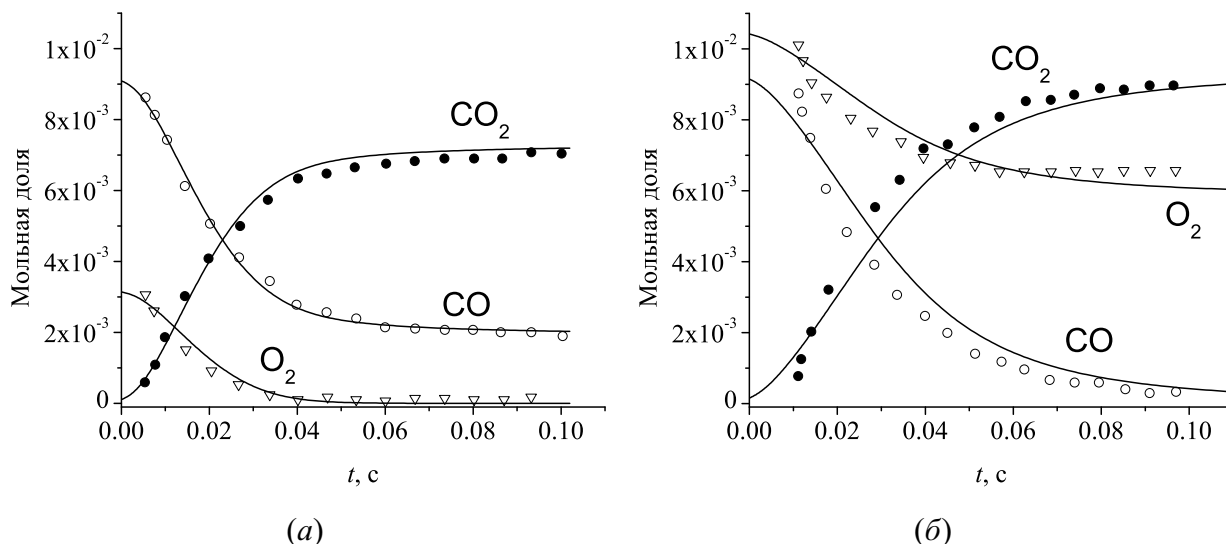


Рис. 3.10. Изменение мольных долей CO_2 , CO и O_2 во времени для смесей (а) 0.92% CO -, 0.59% H_2O - 0.32% O_2 в N_2 ($T_0 = 1034 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$) и (б) 0.93% CO - 0.58% H_2O - 1.05% O_2 в N_2 ($T_0 = 1033 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$), измеренное в [95] и рассчитанное по модели данной работы

3.4.4. Воспламенение смесей $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$

Рассмотрим эксперименты по измерению длины задержки воспламенения в смеси синтез-газ/воздух. Воспламенение бедной топливом ($\phi = 0.4$) и богатой ($\phi = 6.1$) смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-Ar}$ за отраженной ударной волной было исследовано в работах [181] и [94], соответственно. В данных работах были использованы различные критерии для определения момента воспламенения и, соответственно, времени задержки воспламенения τ_{in} . Для бедной смеси $\text{H}_2\text{-CO-O}_2\text{-Ar}$ (эксперимент [181]) момент воспламенения определялся как момент времени, когда концентрация радикалов OH достигала значения $2.5 \times 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$. Для богатой топливом смеси (эксперимент [94]) фиксировались времена, когда концентрация CO_2 достигала значений $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $2.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Сравнение рассчитанных и измеренных времен задержки воспламенения для этих случаев дано на рис. 3.11 и 3.12. Можно видеть, что модель данной работы предсказывает значения τ_{in} достаточно хорошо как для случая смеси бедной топливом, так и для богатой смеси. Нужно отметить, что для смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$, в отличие от смеси CO-O_2 , нет заметной разницы в зависимости

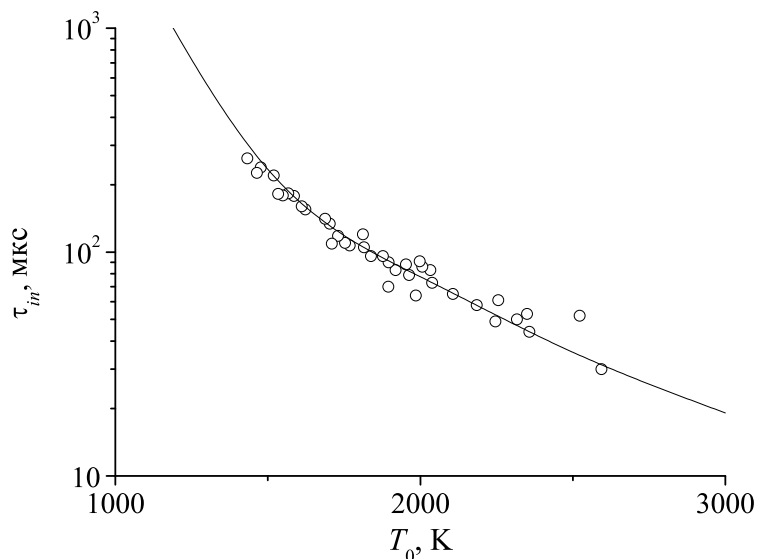


Рис. 3.11. Измеренные в [181] (маркеры) и рассчитанные (кривые) значения времени задержки воспламенения в зависимости от начальной температуры для смеси 1% H_2 –3% CO –5% O_2 –91% Ar при $P_0 = 0.15 - 0.3$ бар

τ_{in} от того, находятся ли электронные состояния молекулярного кислорода непосредственно за вязким скачком в равновесии между собой (см. случаи (а) и (б) в разделе 3.4.1). Это объясняется более сильным влиянием добавки H_2 на развитие цепного механизма по сравнению с эффектом наличия или отсутствия начальной концентрации синглетного кислорода на периоде индукции.

В отличие от водородно-кислородной смеси, для смеси H_2 - CO - O_2 увеличение давления приводит к росту расхождения в величинах τ_{in} , предсказанных различными реакционными механизмами и измеренных в эксперименте. Это хорошо видно из рис. 3.13, где показаны зависимости τ_{in} от концентрации CO в топливе, полученные в эксперименте [101] при давлениях $P_0 = 15$ и 50 атм и рассчитанные по модели [96]. Из рис. 3.13 видим, что время задержки воспламенения смеси H_2 - CO - O_2 весьма существенно зависит от соотношения H_2 и CO : воспламенение при содержании 20% CO в синтез-газе происходит примерно в 2.5 раза быстрее, чем при содержании 80% CO . В то же время расчёты, выполненные по современным кинетическим схемам, подобным [96], такой зависимости не показывают. В работе [101]

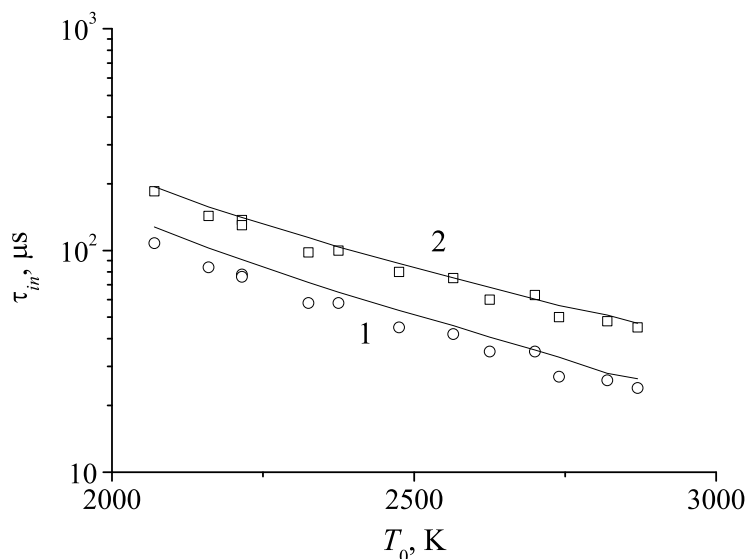


Рис. 3.12. Измеренные в [94] (маркеры) и рассчитанные (кривые) значения времени задержки воспламенения в зависимости от начальной температуры для смеси $0.05\% \text{H}_2 - 12.17\% \text{CO} - 1\% \text{O}_2 - 86.78\% \text{Ar}$ при $P_0 = 1.4 - 2.2$ бар. Значения времени воспламенения были определены как времена достижения концентраций CO_2 $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (1) и $2.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (2)

высказывается гипотеза о том, что величина константы скорости реакции $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{CO}_2$ (№46), используемая в современных кинетических схемах, неоправданно завышена. В настоящей работе было использовано значение константы скорости реакции №46, рассчитанное в работе [100] на основе результатов высокоуровневых *ab initio* расчётов. Из рис. 3.13 видно, что хотя модель настоящей работы значительно лучше описывает экспериментальные данные, чем модель [96], тем не менее, даже она при больших концентрациях CO в синтез-газе и $P_0 = 15$ атм даёт заниженные (на 30%) значения τ_{in} .

3.4.5. Обоснованность применения разработанной модели в случае возбуждения синглетного кислорода

Экспериментальные данные, пригодные для тестирования кинетической модели горения смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2$ (воздух) при наличии специально возбужденных молекул синглетного кислорода, очень ограничены. Что касается смесей $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{O}_2$, то данные, пригодные для тестирования настоящей модели, от-

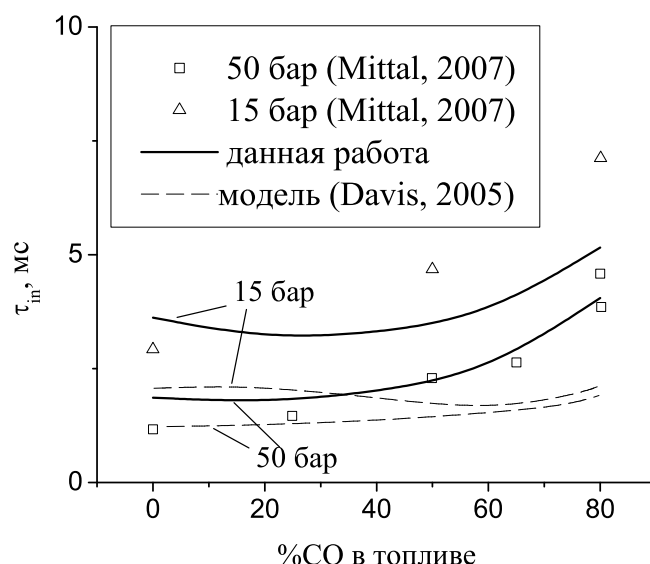


Рис. 3.13. Зависимость времени задержки воспламенения для смеси 12.6%(CO+H₂)-6.3%O₂-18.2%N₂-62.9%Ar от доли CO в топливе при $P_0=15$ бар (начальная температура $T_0=1035.5$ K) и $P_0=50$ бар (начальная температура $T_0=1040$ K): символы - эксперимент [101], кривые - расчёт по модели [96] и по модели данной работы

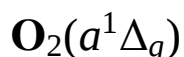
сутствуют и вовсе. Однако, как следует из раздела 3.1, в основу кинетической модели данной работы, которая позволила рассмотреть воспламенение смесей CO-H₂-O₂ при добавлении молекул O₂($a^1\Delta_g$), легла модель [6, 49], позволившая правильно описать наблюдаемую в эксперименте в проточном реакторе [5] зависимость длины зоны индукции от содержания синглетного дельта-кислорода в горючей смеси H₂-O₂. Кроме того, модель [6, 49] качественно правильно воспроизводит увеличение скорости распространения пламени в бедной смеси H₂-O₂ при осуществлении в кислороде тлеющего разряда, наблюдаемое в работах Басевича и Когарко [26], что было показано ранее в [182]. Отметим, что для точного количественного сравнения с данными эксперимента [26] точно не известны многие параметры: характеристики разряда, состав кислородной плазмы, параметры течения.

Поскольку в настоящей работе был лишь уточнен ряд реакций с участием электронно-возбужденных молекул кислорода и H-содержащих компонентов и соответствующие константы скорости, а кардинальной ревизии механизма проведено не было, можно ожидать, что настоящая модель, пред-

назначенная для описания процессов в смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ будет также правильно воспроизводит эксперименты [5, 26] в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$. Специальный анализ показал, что это имеет место, и подробный кинетический механизм, разработанный в данной работе, может быть успешно применён к моделированию воспламенения и горения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ (воздух), включая воспламенение, вызванное присутствием молекул синглетного кислорода в смеси.

Что касается обоснованности применения разработанной модели в случае возбуждения синглетного кислорода в смесях $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$, содержащих CO , то косвенным её подтверждением служит правильное описание экспериментов [172, 173], в которых происходит замедленное возбуждение электронных состояний синглетного кислорода (см. раздел 3.4.1).

3.5. Воспламенение смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ при добавлении молекул



Перейдём к рассмотрению влияния добавления молекул синглетного кислорода к смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ на период воспламенения и пределы воспламенения. Как известно, синглетный кислород может вырабатываться в заметном количестве даже при довольно высоком давлении (до $P=1$ атм) в несамостоятельном разряде [183], при воздействии на смесь резонансного лазерного излучения [6, 48], а также в ходе фотодиссоциации молекул озона [184]. Концентрация молекул синглетного кислорода в кислородной плазме разряда при умеренных значениях удельной поглощённой газом энергии ($10^{-2} - 4 \times 10^{-2}$ Дж/см³) при $P_0 \leq 1$ атм не превышает 5%. В наших расчётах мы не стали рассматривать концентрации молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ большие, чем 4% от концентрации молекулярного кислорода, т.е. мольная доля синглетного дельта-кислорода $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 \ll \gamma_{\text{O}_2}^0$ (подстрочный индекс "0" относится к параметрам исходной смеси). Кроме того, мы предполагали, что процесс протекает в замкнутом адиабатическом реакторе.

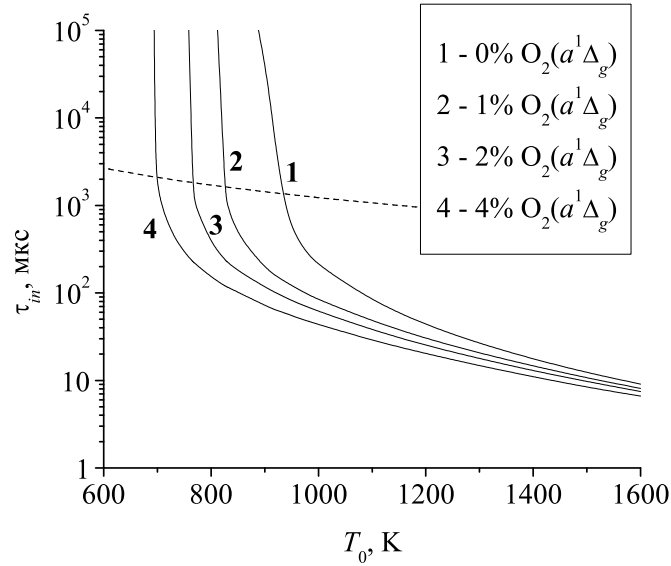


Рис. 3.14. Зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры для различных значений $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0$ в стехиометрической смеси H_2 -воздух при $P_0=1$ атм, а также время диффузии атомов Н из зоны диаметром 0.25 см (пунктир)

На рисунке 3.14 показана зависимость периода индукции (его величина определялась как момент времени, в который градиент температуры достигает своего максимального значения) от начальной температуры для различных значений $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0$ в стехиометрической смеси H_2 -воздух при $P_0=1$ атм. Воспламенение газовой смеси в ограниченной области (или в луче лазера) радиуса R_a имеет место, если удовлетворены условия $\tau_i^{ch} \leq \tau_D^i$ [45]. Для смеси H_2 -CO- O_2 (воздух) τ_i^{ch} – характерные времена формирования атомов Н и О и радикалов ОН, ответственных за процессы разветвления цепи, τ_D^i – время ухода этих компонентов из зоны реакции. Для рассматриваемой задачи τ_D^i – время диффузии самого лёгкого атома для смеси H_2 -CO- O_2 (воздух) – атома Н. Это означает, что для смеси H_2 - O_2 (воздух) при $\tau_i^{ch} \geq \tau_{in}(T_0, P_0)$, время индукции τ_{in} ограничено сверху временем $\tau_{D,H}$ для смеси H_2 - O_2 (воздух). При этом температура воспламенения T_{ign} может быть определена в первом приближении из соотношения

$$\tau_{in}(T_{ign}, P_0) = \tau_{D,i}(T_{ign}, P_0) \quad (3.10)$$

Из рис. 3.14 можно видеть, что добавление даже малого количества син-

глетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ к обычному кислороду ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.01\gamma_{O_2}^0$) приводит к значительному сокращению температуры воспламенения (на 95 K) и периода индукции. При больших количествах $O_2(a^1\Delta_g)$ ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$) смесь может воспламеняться при температуре даже 700 K. Величина сокращения τ_{in} зависит от начальной температуры: при больших температурах ($T_0 > 1100$ K) сокращение τ_{in} , вызванное присутствием синглетного кислорода в смеси, мало, однако при меньших температурах сокращение может быть весьма значительно. Так при $T_0 = 900$ K время задержке воспламенения сокращается примерно в 10 раз при $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$. Сокращение τ_{in} и температуры воспламенения вызвано ускорением реакций разветвления цепи с участием молекул синглетного кислорода.

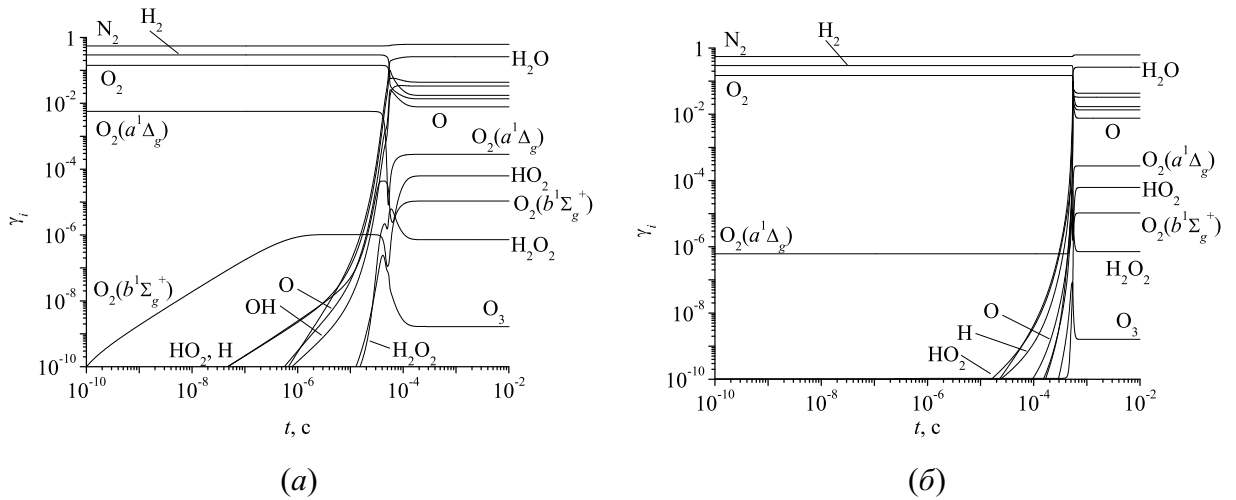


Рис. 3.15. Зависимости от времени мольных долей компонентов в стехиометрической смеси H_2 -воздух при $T_0=950$ K и $P_0=1$ атм в случае присутствия молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$) (а) и без добавления дополнительного количества синглетного кислорода (б)

На рисунке 3.15 изображены зависимости от времени мольных долей компонентов для стехиометрической смеси H_2 - O_2 (воздух) при $T_0=950$ K и $P_0=1$ атм в случае присутствия молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$) и в случае равновесной концентрации таких молекул. Можно видеть, что в присутствии синглетного кислорода в смеси H_2 - O_2 (воздух) наработка активных атомов O, H и радикалов OH происходит интенсивнее, чем без добавле-

ния молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Отметим, что даже без добавления молекул синглетного кислорода к смеси H_2 -воздух, в воздухе присутствуют молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (см. рис. 3.15, б). Начальная концентрация этих возбуждённых компонентов при этом определяется в соответствии с распределением Больцмана.

Таким образом, как эксперимент (см. раздел 3.4.5), так и моделирование показывают, что присутствие синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси H_2 - O_2 (воздух) приводит к сокращению времени воспламенения и снижению температуры воспламенения за счёт ускорения скоростей реакций разветвления цепи с участием молекул синглетного кислорода. Добавление даже небольшого количества синглетного кислорода к обычному кислороду (1% от полного количества O_2) приводит к существенному сокращению температуры воспламенения (на 95 К при $P_0=1$ атм). При большей мольной доле смесь может воспламеняться при температуре ~ 700 К даже при атмосферном давлении. Более того, как показал дополнительный анализ, даже при сравнительно высоких давлениях ($P_0 = 5$ атм), соответствующих третьему пределу воспламенения, присутствие молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в кислороде заметно влияет на период воспламенения и температуру воспламенения, что немаловажно для практических приложений.

3.6. Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси CO- O_2 при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2

Рассмотрим процесс окисления CO в смеси с O_2 . Прямое окисление CO молекулами обычного кислорода – медленный процесс и происходит эффективно только при довольно высокой температуре (см. раздел 1.1). Для определения температуры воспламенения T_{ign} будем пользоваться условием

3.10.

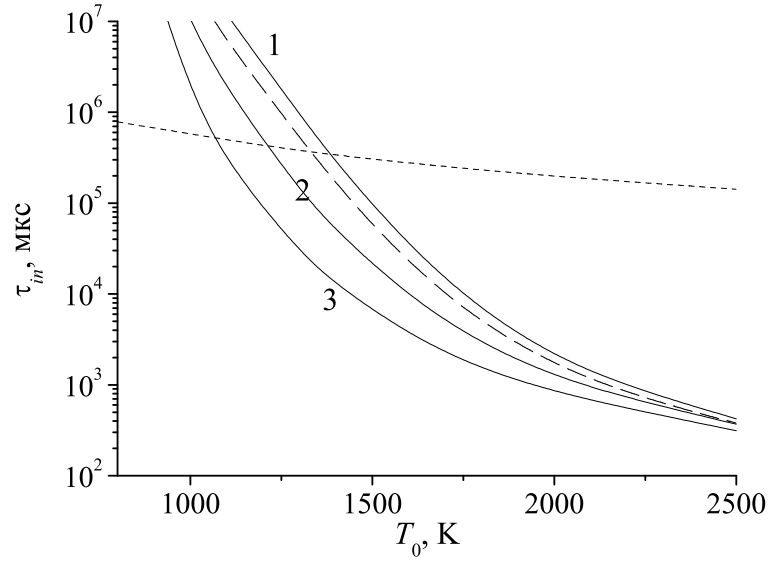


Рис. 3.16. Зависимости τ_{in} (сплошные кривые) и время диффузии атомов О ($R_D=1$ см, пунктир) $\tau_{D,O}$ в зависимости от начальной температуры в стехеометрической смеси СО-О₂ при $P_0=1$ бар и различном содержании молекул О₂($a^1\Delta_g$) в обычном кислороде: $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0; 0.02; 0.04$ $\gamma_{O_2}^0$ (кривые 1-3, соответственно). Штриховая линия - зависимость $\tau_{in}(T_0)$ при энергетически эквивалентном нагреве с $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$

На рис. 3.16 даны зависимости времен τ_{in} и времени диффузии атомов О из зоны с радиусом $R_D=1$ см $\tau_{D,O}$ от начальной температуры для стехиометрической смеси СО-О₂ при различных значениях мольной доли О₂($a^1\Delta_g$) в молекулярном кислороде. Для сравнения дан график $\tau_{in}(T_0)$ для случая, когда избыточная энергия синглетного дельта-кислорода идёт на нагревание смеси. При этом избыточная энергия вычислялась по формуле

$$\Delta E = \left(\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 - \gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^{Boltz} \right) T_e,$$

где $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^{Boltz}$ – термически равновесная мольная доля синглетного дельта-кислорода, а T_e – электронная энергия молекулы кислорода в состояние $a^1\Delta_g$ относительно $X^3\Sigma_g^-$. Можно видеть, что даже малое содержание молекул О₂($a^1\Delta_g$) в обычном кислороде приводит к значимому увеличению полной скорости окисления и уменьшению времени индукции и температуры воспламенения. Например, при добавлении $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$ температура воспламенения

пламенения сокращается на 250 К. Нужно подчеркнуть, что энергетически эквивалентное нагревание смеси намного менее эффективно для ускорения окисления CO, чем возбуждение молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$: так нагрев смеси на $T=46$ К (избыточная энергия соответствует $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$) позволяет уменьшить значение T_{ign} только на 50 К. Величина сокращения τ_{in} зависит от начальной температуры: при высокой температуре ($T_0 > 2000$ К) уменьшение величины τ_{in} , вызванное наличием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси даже при $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$, довольно мало; однако при более низкой температуре ($T_0=1300$ К), сокращение τ_{in} может достигать 30 раз. Сокращение времени индукции и температуры воспламенения в случае присутствия синглетного дельта-кислорода в смеси происходит из-за интенсификации процесса окисления.

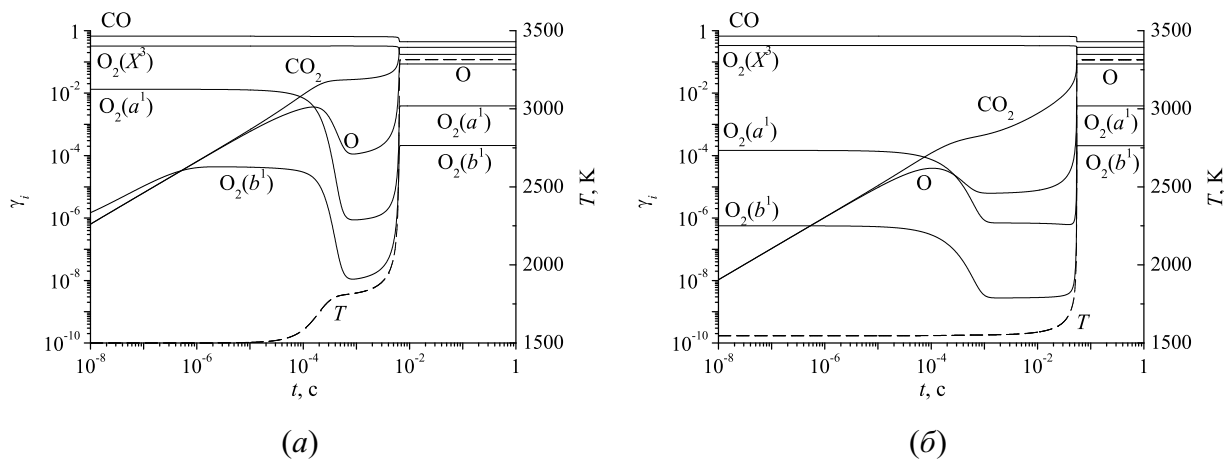


Рис. 3.17. Временные профили мольных долей компонентов (сплошные кривые) и температуры (штриховые кривые) при $T_0=1500$ К и $P_0=1$ бар для стехиометрической смеси CO- O_2 , когда в смеси присутствует $O_2(a^1\Delta_g)$ в количестве $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$ (а) и в случае нагрева (б)

На рис. 3.17 изображена временная вариация мольных долей компонентов и температуры в стехиометрической смеси CO- O_2 после добавления к смеси молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{O_2}^0$) и в случае, когда смесь нагрета тем же самым количеством энергии, которая равняется избыточной энергии синглетного кислорода. Замечено, что, в присутствии молекул $O_2(a^1\Delta_g)$

в смеси атомы О и молекулы CO_2 нарабатываются намного быстрее, чем в случае подогревания смеси, и концентрация этих компонентов намного выше. Стоит отметить, что, в смеси CO-O_2 (воздух) воспламенение реализуется через механизм теплового взрыва. На первом шаге атомы О образуются в ходе эндотермической реакции прямого окисления $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (реакции № 42, 43). На второй стадии происходит выделение тепла в ходе рекомбинации монооксида углерода и атомарного кислорода $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$ (реакция № 47), и, как следствие, температура смеси увеличивается. Это приводит к росту скорости реакции №42 и появлению большего количества атомарного кислорода в смеси что, в свою очередь, ускоряет реакцию №47.

Как было упомянуто в разделе 3.4.1, реакция CO с синглетным дельта-кислородом играет ключевую роль в окислении CO , даже если в смесь не были добавлены молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Дело в том, что в смеси при некоторой начальной температуре существуют некоторое количество молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, и концентрации этих возбужденных компонентов определяются в соответствии с распределением Больцмана (случай (а) в разделе 3.4.1).

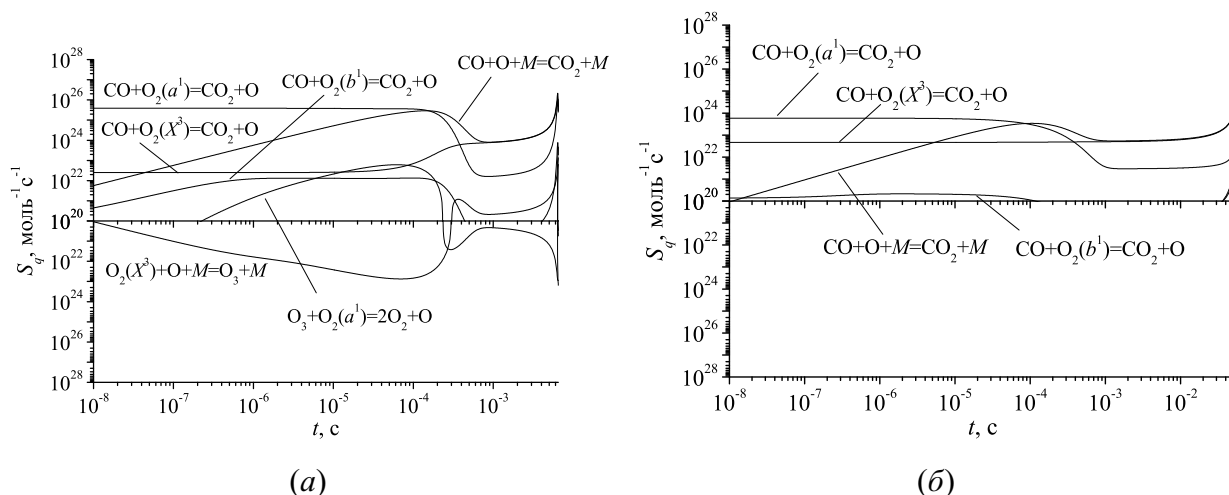


Рис. 3.18. Скорости реакций S_q в смеси CO-O_2 , когда в смеси присутствуют молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в количестве $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04\gamma_{\text{O}_2}^0$ (а) и в случае нагрева (б) при $T_0=1500$ К и $P_0=1$ бар

На рис. 3.18 даны временные профили скоростей реакции в стехиометрической смеси CO-O_2 на интервале времени $[0, \tau_{in}]$ для двух случаев: при-

сутствие дополнительных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси и энергетически эквивалентный нагрев смеси (начальная температура увеличена на 46 K). Было замечено, что даже в случае подогревания смеси, когда мольная доля $O_2(a^1\Delta_g)$ намного меньше доли нормального кислорода ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 4 \times 10^{-4} \gamma_{O_2}^0$), скорость реакции СО с синглетным дельта-кислородом (реакция №43) заметно больше, чем в случае с кислородом в основном состоянии (реакция №42). Увеличение концентрации молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси приводит к пропорциональному росту скорости реакции №43.

3.7. Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси СО-Н₂О-О₂ при возбуждении электронных степеней свободы молекул О₂

Как было упомянуто в разделе 1.1, добавление молекул Н₂О даже в малом количестве к смеси СО-О₂ значительно ускоряет процесс окисления. Это обусловлено тем фактом, что в ходе диссоциации компонентов Н₂О или Н₂ в смеси СО-О₂ образуются атомы Н и радикалы ОН. Их присутствие на начальном этапе окисления СО даже в незначительных количествах инициирует реакции разветвления цепи. Поэтому представляет большой интерес рассмотрение того, как добавление синглетного кислорода к смеси СО-Н₂О-О₂ может повлиять на развитие цепного механизма и процесс воспламенения.

На рис. 3.19 изображена зависимость $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси СО-О₂ с дополнением 1% паров воды для различных концентраций молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Можно видеть, что наличие сверхравновесной концентрации синглетного дельта-кислорода в стехиометрической смеси СО-О₂ с добавлением 1% паров воды также, как и без добавления Н₂О, приводит к значительному сокращению времени индукции. Относительное уменьшение температуры воспламенения в этом случае несколько меньше, чем для чистой

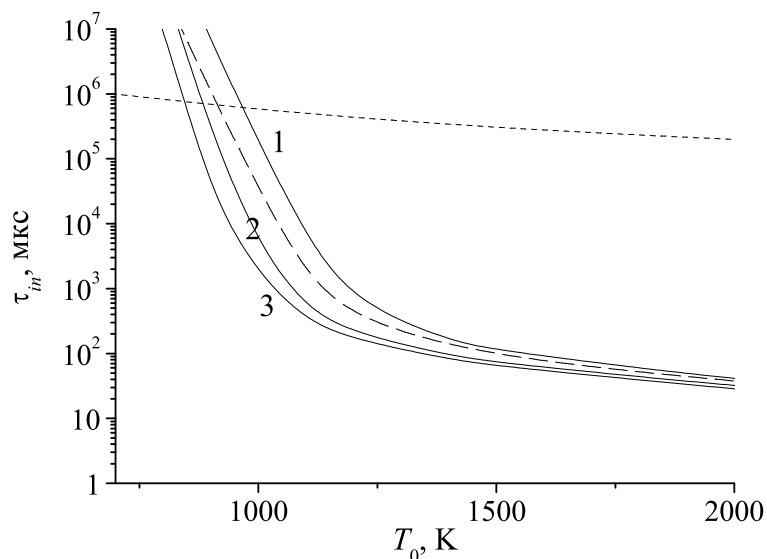


Рис. 3.19. Зависимость τ_{in} (сплошные кривые) и времени диффузии $\tau_{D,H}$ ($R_D=0.2$ см, пунктир) от начальной температуры смеси CO-O₂ с добавлением 1% H₂O при $P_0=1$ бар и различном содержании молекул O₂($a^1\Delta_g$) в обычном кислороде: $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$; 0.02; 0.04 $\gamma_{O_2}^0$ (кривые 1-3, соответственно). Штриховая линия - зависимость $\tau_{in}(T_0)$ в случае энергетически эквивалентного нагрева $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{O_2}^0$

смеси CO-O₂. При $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{O_2}^0$ сокращение T_{ign} для $R_D=0.2$ см составило 160 К по сравнению со случаем равновесной концентрации синглетного дельта-кислорода в смеси. Стоит отметить, что при этом эквивалентное нагревание смеси не позволяет заметно снизить T_{ign} .

Главной причиной ускорения воспламенения и уменьшения температуры воспламенения в смеси CO-H₂O-O₂ с добавлением молекул O₂($a^1\Delta_g$) является ускорение реакций разветвления цепи. На рис. 3.20 и 3.21 показано развитие во времени мольных долей компонентов, температуры и скоростей реакции, соответственно, для стехиометрической смеси CO-O₂ с добавлением 1% H₂O при $T_0=1000$ К и давлении $P_0=1$ для двух случаев: (а) $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{O_2}^0$ и (б) энергетически эквивалентный нагрев смеси ($\Delta T=50$ К). Из графиков, показанных на рисунках 3.20 и 3.21 следует, что скорости всех реакций для случая (а) намного выше по сравнению со скоростями в случае (б), тем не менее в обоих случаях реакции, ответственные за развитие цепного механизма, идентичны. Главным процессом иницииро-

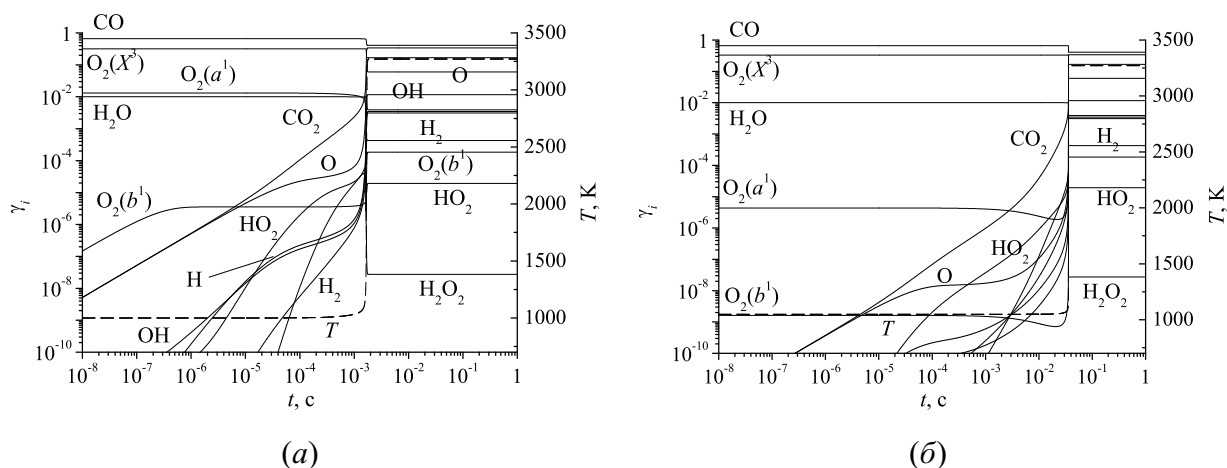


Рис. 3.20. Временные профили мольных долей (сплошные кривые) и температуры (штриховые кривые) для смеси CO-O₂ с добавлением 1% H₂O когда в смеси присутствует $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{O_2}^0$ (а) и в случае нагрева (б) при $T_0=1000$ К и $P_0=1$ бар

вания цепи, так же как в чистой смеси CO-O₂, является реакция молекул CO с возбужденным кислородом O₂(a¹Δ_g) (реакция №43). Второй важнейшей реакцией инициирования цепи, которая приводит к образованию OH, является реакция №20 между молекулами H₂O и O₂(a¹Δ_g). Отметим, что реакция №12 H₂O+O=2OH также дает некоторый вклад в наработку радикалов OH. Хотя скорости этих процессов намного меньше, чем скорость реакции №43, реакции №20 и 12 очень важны для развития цепного механизма в смеси CO-H₂O-O₂. Именно наработка гидроксильных радикалов иницирует реакцию CO с молекулами OH (реакция №45), которая приводит к возникновению атомов H. Последние реагируют с молекулами O₂(a¹Δ_g) в ходе реакции разветвления цепи O₂(a¹Δ_g)+H=OH+O (реакция №8). В случае нагрева смеси скорость этой реакции намного меньше, чем скорость реакции атома H с молекулами кислорода в основном состоянии (реакция №7), но в случае, когда молекулы O₂(a¹Δ_g) присутствуют в смеси в сверхравновесной концентрации, скорость реакции №8 становится намного выше, чем скорость реакции №7. Нужно подчеркнуть, что только после появления в смеси атомарного кислорода рекомбинация атомов O с молекулами CO (реакция №47) начинает играть роль для обоих рассматриваемых случаев.

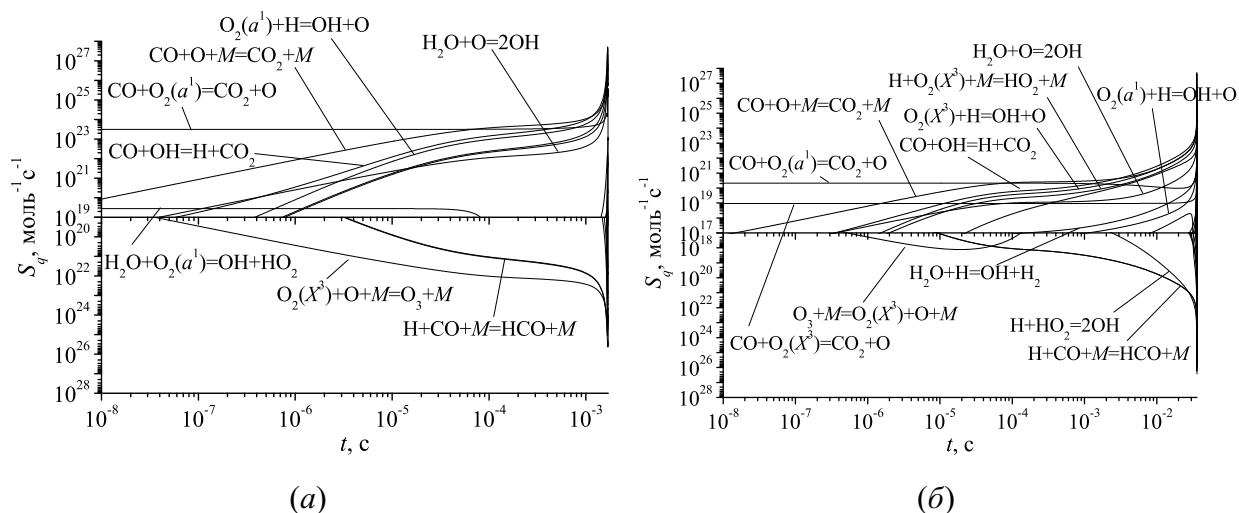


Рис. 3.21. Скорости реакций S_q в стехеометрической смеси CO-O₂ с добавлением 1% H₂O когда в смеси присутствует $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04$ $\gamma_{\text{O}_2}^0$ (а) и в случае нагрева (б) при $T_0 = 1000$ К и $P_0 = 1$ бар

На основе этого анализа можно заключить, что окисление монооксида углерода молекулами $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ происходит намного быстрее, когда в смеси CO-O₂ присутствует небольшое количество паров воды. Поэтому возбуждение молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ можно использовать для того, чтобы удалить монооксид углерода из влажного воздуха или значительно снизить концентрацию молекул CO в продуктах сгорания углеводородного топлива.

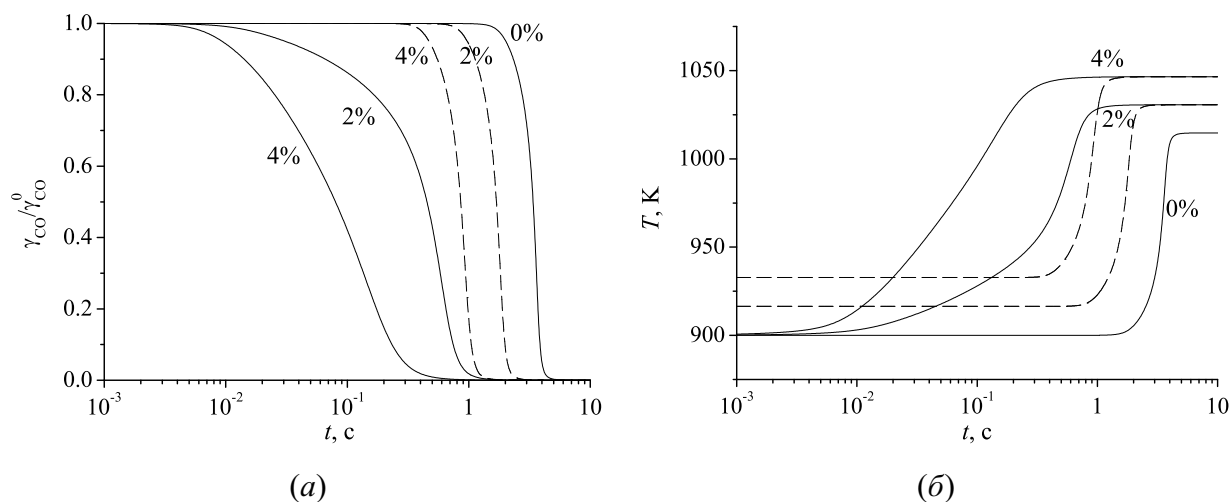


Рис. 3.22. Временные профили мольных долей CO (а) и температуры (б) в смеси 1%CO-1%H₂O-21%O₂-77%N₂ при $T_0 = 900$ К, $P_0 = 1$ бар с различным содержанием $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$: $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0; 0.02; 0.04$ $\gamma_{\text{O}_2}^0$ (сплошные кривые) и в случае нагрева (штрих)

Чтобы доказать эту гипотезу, рассмотрим процессы во влажном воздухе при атмосферном давлении, содержащем молекулы СО с добавлением малого количества синглетного дельта-кислорода. На рис. 3.22 изображены временные профили температуры и отношения $\gamma_{\text{CO}}/\gamma_{\text{CO}}^0$, которое определяет степень удаления СО из смеси 1%СО-1%Н₂О-21%О₂-77%N₂ при $T_0=900$ К и давлении $P_0=1$ атм для различного содержания синглетного дельта-кислорода в нормальном молекулярном кислороде. Для сравнения здесь показаны также временные профили T и отношения $\gamma_{\text{CO}}/\gamma_{\text{CO}}^0$ для случая энергетически эквивалентного нагрева смеси. Можно видеть, что добавление молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ко влажному воздуху позволяет значительно сократить время окисления СО. Так, если при нулевом содержании $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ полное превращение СО в СО₂ достигается в момент времени $t=4$ с, то при $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{\text{O}_2}^0$ время полного окисления СО в 10 раз меньше.

Интересно, что наличие 4% синглетного дельта-кислорода в нормальном молекулярном кислороде позволяет преобразовывать 75% СО в СО₂ за время 0.2 с даже при низкой температуре $T_0=900$ К. Как и ожидалось, конверсия СО в СО₂ приводит к росту температуры. Более высокая концентрация $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в смеси ведет к большему увеличению конечной температуры. При этом, как следует из графиков, показанных на рис. 3.22, энергетически эквивалентный нагрев смеси не может обеспечить значительное ускорение конверсии СО в СО₂.

Как показал анализ скоростей реакций, в случае подогрева смеси именно протекание реакции №43 обеспечивает наработку атомов О на начальном этапе конверсии. Однако, из-за малой концентрации $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и молекул СО в смеси скорость этой реакции в 2000 раз меньше, чем в случае стехиометрической смеси СО-О₂ с 1%-ым содержанием паров воды (см. рис. 3.21, б). Затем атомарный кислород реагирует с молекулой Н₂О (реакция №12), что приводит к наработке радикалов ОН. Последние взаимодействуют с СО в ходе реакции №45, что приводит к образованию атомов Н. Атомарный водо-

род, в свою очередь, участвует в двух конкурирующих процессах: (1) реакция обрыва цепи №13 и (2) реакция разветвления цепи №7. В ходе последнего процесса из реагирующего газа удаляются крайне активные атомы Н, что приводит к образованию радикала HO_2 . Возникновение значительного количества молекул HO_2 в смеси приводит к ускорению реакций с участием HO_2 и H_2O_2 .

В случае, когда в смеси присутствует синглетный кислород в количестве $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{\text{O}_2}^0$, скорость реакций $\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CO}_2 + \text{O}$ (№43) и $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{HO}_2(A'')$ (№20) оказывается намного выше. Это приводит к более быстрому образованию атомов О, которое ускоряет развитие цепного механизма. На начальном этапе именно реакция H_2O с молекулой синглетного дельта-кислорода играет основную роль в наработке HO_2 . Стоит отметить, что в этом случае основные реакции, ответственные за развитие разветвления цепи, подобны реакциям в случае воспламенения стехиометрической смеси $\text{CO}-\text{O}_2$ с добавлением 1% паров воды (см. рис. 3.21). Полученные результаты показали, что добавление к смеси молекул кислорода, возбужденных в состояние $a^1\Delta_g$, может быть эффективным способом конверсии CO в CO_2 даже при низкой температуре.

3.8. Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ при возбуждении электронных степеней свободы молекул O_2

Рассмотрим влияние добавления молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ на воспламенение смеси кислорода и синтез-газа. Конкретный анализ проводился для смеси с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=50:50$. На рисунке 3.23 даны зависимости $\tau_{in}(T_0)$ и $\tau_{D,H}(T_0)$ для стехиометрической смеси кислорода и синтез-газа при атмосферном давлении при добавлении различного количества $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и в

случае, когда избыточная энергия 4% $O_2(a^1\Delta_g)$ идет на нагрев газа. Можно видеть, что присутствие даже малого дополнительного количества молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси приводит к значительному уменьшению температуры воспламенения и времени индукции. Например, наличие 4% $O_2(a^1\Delta_g)$ в обычном молекулярном кислороде приводит к снижению T_{ign} до 700 К. Отметим, что энергетически эквивалентный нагрев смеси приводит к меньшему снижению T_{ign} (только на 50 К). Величина уменьшения времени индукции зависит от начальной температуры: незначительное сокращение величины τ_{in} наблюдается при высоких температурах ($T_0 > 1300$ К) и значительное – при температуре, близкой к порогу воспламенения ($T_0 \sim 1000$ К). Таким образом, при $T_0 = 1300$ К сокращение времени индукции для случая $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{O_2}^0$ не превышает двух раз, в то время как при $T=950$ К сокращение достигает 30 раз. Эквивалентный нагрев смеси даже при $T_0=950$ К позволяет снизить значение τ_{in} только в 4 раза. Стоит отметить, что для того, чтобы обеспечить то же самое значение сокращения времени индукции при $T_0=950$ К как в обоих рассмотренных случаях, необходимо в случае подогревания газа подвести в 4 раза большую энергию, чем химическая энергия, запасенная в 4%-ой доле синглетного дельта-кислорода.

Так же как и для смеси $CO-H_2O-O_2$ (воздух), интенсификация воспламенения в системе синтез-газ/кислород в случае, когда в смеси присутствуют возбужденные молекулы синглетного кислорода, обусловлена ускорением цепных реакций. Это хорошо видно из временных профилей скоростей основных реакций, ответственных за развитие цепного процесса в смеси кислорода и синтез-газа с $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{O_2}^0$ и в случае энергетически эквивалентного нагрева смеси, показанных на рисунке 3.24.

Главные особенности цепного развития механизма в смеси с дополнительным содержанием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ по сравнению со смесью $CO-H_2O-O_2$ заключаются в ускорении скоростей реакций инициирования цепи $H_2+O_2(a^1\Delta_g)=H+HO_2$ (реакция №16) и реакций разветвления цепи

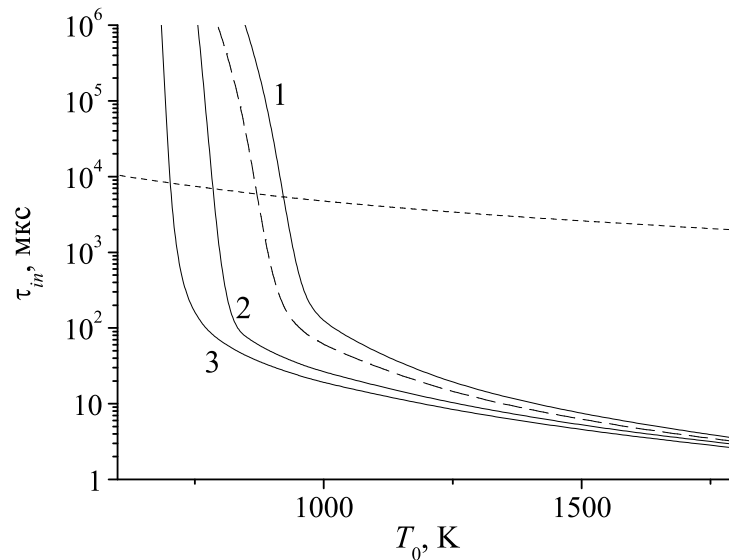


Рис. 3.23. Зависимость τ_{in} (сплошные кривые) и времени диффузии $\tau_{D,H}$ ($R_D=0.2$ см, пунктирная кривая) от начальной температуры для смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ при $P_0=1$ бар: $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0; 0.02; 0.04$ $\gamma_{\text{O}_2}^0$ (кривые 1-3, соответственно). Штриховая линия - зависимость $\tau_{in}(T_0)$ в случае нагрева смеси энергией, эквивалентной мольной доле синглетного кислорода $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{\text{O}_2}^0$

$\text{H}_2\text{O}+\text{H}=\text{OH}+\text{H}_2$ (реакция №11) и (реакция №10) $\text{H}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{H}$. Именно поэтому мольные доли атомов Н и радикалов ОН так же, как и атомов О на интервале времени $[0, \tau_{in}]$ значительно больше в присутствии дополнительного количества молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в смеси, чем в случае подогрева газа (см. рис. 3.25. Анализ продемонстрировал, что эти тенденции остаются действительными и при других начальных параметрах смеси синтез-газ/кислород(воздух). Таким образом, можно заключить, что возбуждение молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ может значительно ускорить горение синтез-газа.

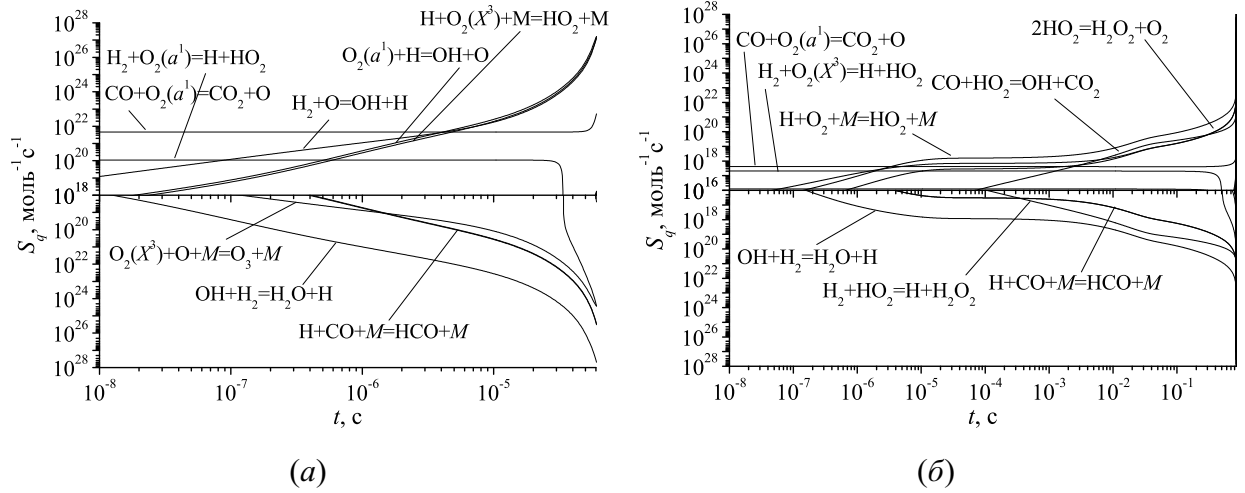


Рис. 3.24. Скорости реакций S_q для смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ при $T_0=800$ К и $P_0=1$ бар в случае $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{\text{O}_2}^0$ (а) и в случае энергетически эквивалентного нагрева смеси (б)

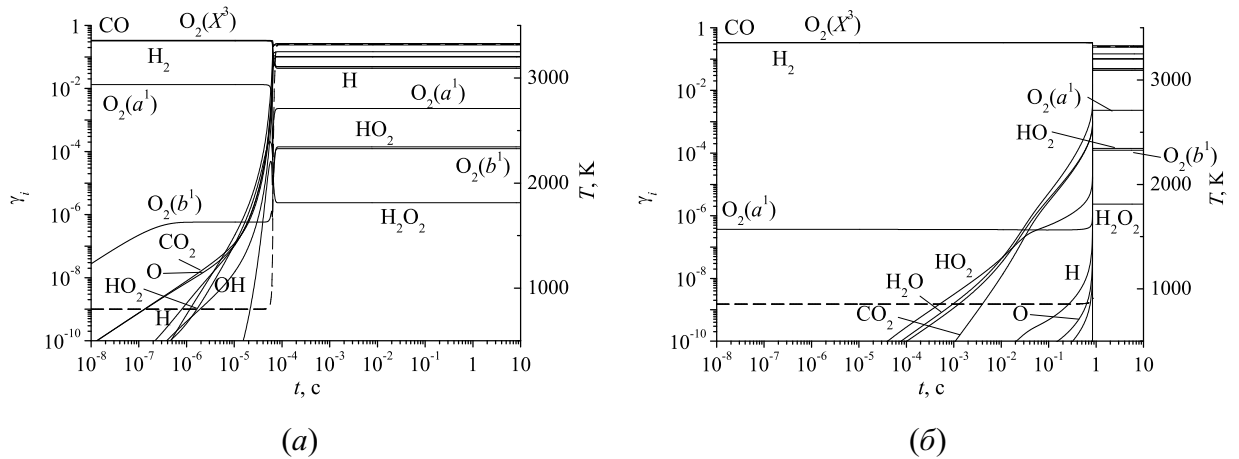


Рис. 3.25. Зависимость от времени мольных долей компонентов и температуры (штриховые кривые) в смеси $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ при $T_0=800$ К и $P_0=1$ бар в случае $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.04 \gamma_{\text{O}_2}^0$ (а) и в случае энергетически эквивалентного нагрева (б)

Глава 4

Интенсификация процессов воспламенения и горения смеси CO-H₂-O₂(воздух) при возбуждении колебательных степеней свободы реагентов

4.1. Анализ возможности интенсификации воспламенения синтез-газа при лазерно-индуцированном возбуждении колебаний молекулы CO

4.1.1. Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим неподвижную смесь CO-H₂-O₂-N₂, на которую воздействует импульс лазерного излучения длительностью τ_p и с длиной волны $\lambda_I=4.677$ мкм. Это излучение генерируется в обычном электроразрядном CO-лазере на колебательно-вращательном переходе $n(V=2, j=7) \rightarrow m(V=1, j=8)$. Коэффициент Эйнштейна для этого перехода равен 64.5 с^{-1} [185]. На рис. 4.1 показана структура колебательных уровней молекулы CO и колебательно-вращательный переход, на котором происходит поглощение излучения с данной длиной волны.

Возбуждение молекул CO лазерным излучением определяется скоростью индуцированных переходов W_I или характеристическим временем W_I^{-1} , где

$$W_I = \frac{\sigma_{mn} I}{h \nu_I}, \quad \sigma_{mn} = \frac{\lambda_{mn}^2}{4\pi b_D} A_{mn} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} H(x, a), \quad (4.1)$$

$$a = \frac{b_c}{b_D} \sqrt{\ln 2}, \quad x = \frac{2c \sqrt{\ln 2}}{|\lambda_I - \lambda_{mn}| b_D}. \quad (4.2)$$

Здесь I – это интенсивность излучения, ν_I – частота излучения, h – постоянная Планка, λ_{mn} и ν_{mn} – длина волны и частота центра спектральной ли-

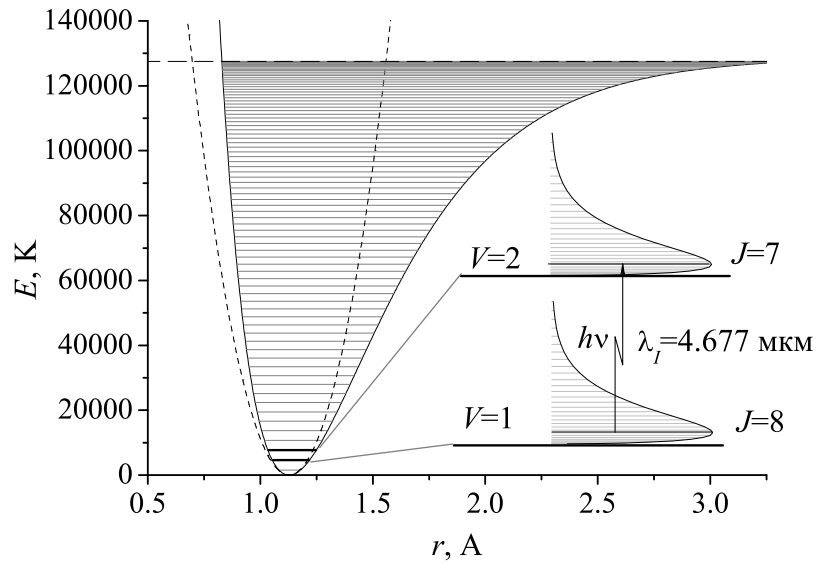


Рис. 4.1. Колебательно-вращательная структура молекулы СО и колебательно-вращательный переход, на котором происходит поглощение излучения

нии перехода поглощения $m \rightarrow n$, A_{mn} – коэффициент Эйнштейна для этого перехода, $H(x, a)$ – функция Фойгхта, b_D и b_C – доплеровские и столкновительные уширения спектральных линий на их полувысоте ($b_C = \sum_i b_C^i p_i$, где b_C^i – коэффициенты уширения спектральной линии вследствие столкновения молекулы СО с i -ым партнёром, а p_i – парциальное давление i -го компонента смеси). Коэффициенты столкновительного уширения b_C^i для молекул СО, О₂, N₂ и Н₂О были взяты из [185, 186]. Для других молекул коэффициенты столкновительного уширения были пересчитаны через газокинетическое сечение для столкновений СО-М по формуле Милликена-Уайта [135]. В данной работе рассматривается воздействие излучения с $\nu_i = \nu_{mn}$, т.е. поглощение излучения происходит в центре спектральной линии.

Рассмотрим случай, когда $\tau_I \gg \tau_t, \tau_r, \tau_{VV}$, где τ_t и τ_r – времена поступательной и вращательной релаксации, τ_{VV} – время внутримодового $V - V$ обмена. Для большинства молекул $\tau_t \leq \tau_r < \tau_{VV}$. Таким образом, можно считать, что вращательные и поступательные степени свободы находятся в термодинамическом равновесии, и что внутри каждой моды существует локальное больцмановское распределение с колебательной температурой T_ξ ($\xi = 1 \dots n$,

где n - номер колебательной моды). Здесь и далее номера от 1 до 3 соответствуют симметричной, изгибной и ассиметричной моде колебаний H_2O ; $\xi=4-7$ соответствует колебаниям H_2 , O_2 , OH и N_2 ; $\xi=8$ – CO , $\xi=9-11$ соответствуют симметричным, изгибным и ассиметричным модам колебаний молекулы CO_2 . На рис. 4.2 дана схема нижних колебательных уровней этих молекул и указаны основные каналы междумодового колебательно-колебательного ($V - V'$) обмена и колебательно-поступательной ($V - T$) релаксации.

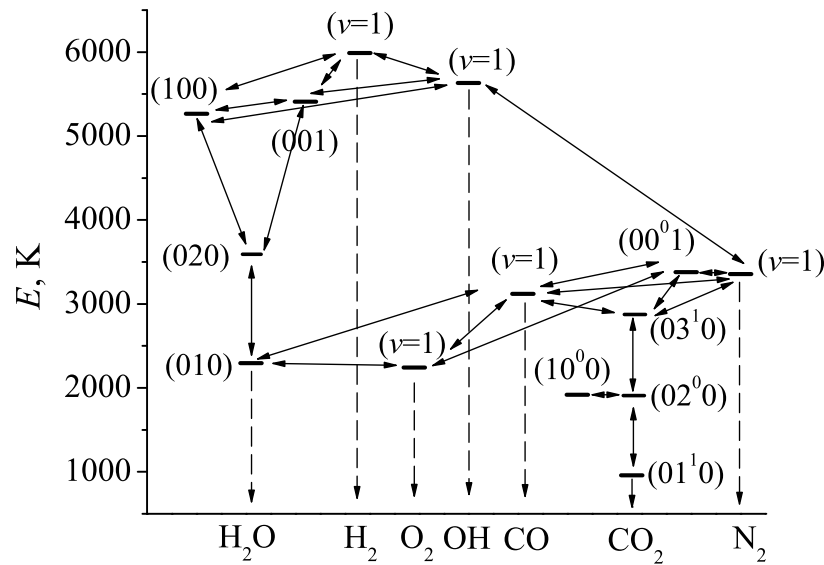


Рис. 4.2. Нижние колебательные состояния молекул и каналы $V - V'$ -обмена и $V - T$ -релаксации, рассматриваемые в модели

Для процессов, протекающих в поле лазерного излучения, важной величиной является коэффициент поглощения k_v , который связан с сечением поглощения σ_{mn} соотношением

$$k_v = \sigma_{mn} \left(\frac{g_m}{g_n} N_m - N_n \right). \quad (4.3)$$

Здесь g_m и g_n – кратности вырождения нижнего (m) и верхнего (n) состояний поглощательного перехода, N_m и N_n – концентрации молекул CO в этих состояниях, определяемые согласно распределению Больцмана.

Рассмотрим процессы в центральной зоне лазерного пучка ($r < R_a$) с Гауссовым распределением интенсивности по радиусу $I(r, t) = I_0(t) \exp(-r^2/R_a^2)$, где R_a – радиус пучка: $I_0(t) = I_0$ для $0 < t \leq \tau_p$

и $I_0(t) = 0$ для $t > \tau_p$. Пусть R_a меньше длины поглощения $L_v = k_v^{-1}$. В этом случае можно пренебречь изменением параметров в продольном направлении по сравнению с изменением параметров по радиусу пучка и пользоваться приближением оптически тонкого слоя. Изменение гидродинамических величин и концентраций компонентов определяется иерархией характерных времен различных процессов макро- и микропереноса [31]. Для реагирующего термически неравновесного газа это время индуцированных переходов τ_I ; время релаксации энергии возбуждённых состояний молекул τ_{VT} ; длительность лазерного импульса τ_p , время химических реакций, приводящих к образованию компонентов, определяющих воспламенение смеси τ_{iq}^{ch} , время распространения акустических колебаний поперёк лазерного пучка τ_a , время многокомпонентной $\tau_{D,i}$ и термо- $\tau_{T,i}$ диффузии i -го компонента, времена колебательной термодиффузии $\tau_{D,i}^V$ и колебательной теплопроводности j -го осциллятора $\tau_{V,j}$, времена теплопроводности τ_λ , конвекции, обусловленной вязкостью τ_c и время изменения состояния среды под действием стрикционной силы τ_F .

Для типичных условий численного эксперимента ($T_0=700$ К, $P_0 = 10^5$ Па, $I_0=30$ кВт/см², $\tau_p = 10^{-6}$ с, и $R_a = 0.5$ см) для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух, подверженной воздействию лазерного излучения длиной волны $\lambda_I=4.677$ мкм, были получены следующие оценки: $k_v=0.18$ см⁻¹, $\tau_I = 6 \times 10^{-6}$ с, $\tau_{VT} = 6 \times 10^{-6}$ с, $\tau_a = 10^{-5}$ с.

Для самых легких атомов Н, которые являются носителями цепного процесса в смеси СО-Н₂-О₂-N₂, $\tau_{D,H} \approx \tau_{T,H} \approx 3.7 \times 10^{-2}$ с, для молекул СО $\tau_{D,CO}^V \approx 2.5 \times 10^{-2}$ с, $\tau_\lambda \approx \tau_{V,CO} \approx 0.17$ с, $\tau_c \sim \tau_F \approx 0.1$ с, $L_v \sim 5.6$ см, т.е. для указанных условий всегда $L_v \gg R_a$. Мы рассматриваем случаи, когда $\tau_p \leq \tau_I \sim \tau_{VT} < \tau_a \leq \tau_{ch} < \tau_D \sim \tau_\lambda \sim \tau_c$ где $\tau_{ch} = \min\{\tau_{iq}^{ch}\}$, а времена τ_{iq}^{ch} определяют период индукции τ_{in} . На временном интервале $[0, \tau_{in}]$ процессами макропереноса можно пренебречь, и изменение параметров и состава смеси в центральной области лазерного пучка может быть описано следующей

системой уравнений:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = Q_i^{ch}, \quad (4.4)$$

$$Q_i^{ch} = G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{M_1} G_k, \quad (4.5)$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_2^i} S_{iq}, \quad S_{iq} = \frac{\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+}{N} (R_q^+ - R_q^-),$$

$$R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{jq}^{+(-)}}, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i,$$

$$\frac{d\varepsilon_\xi}{dt} = q_\xi^{VV'} + q_\xi^{VT} + q_\xi^{ch} + q_\xi^I, \quad (4.6)$$

$$q_\xi^{VV'} = N \sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_\xi}{g_\xi^{l_\xi} g_p^{l_p}} L_{\xi,p} W_{\xi,p}, \quad (4.7)$$

$$q_\xi^{VT} = N (\varepsilon_{\xi 0} - \varepsilon_\xi) (1 - y_{\xi 0}) \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i, \quad (4.8)$$

$$q_\xi^{ch} = \sum_{r=1}^{L_2^\xi} \frac{\alpha_{ir}^- - \alpha_{ir}^+}{N_i} [(\chi_{r\xi}^+ - \varepsilon_\xi) R_r^+ - (\chi_{r\xi}^- - \varepsilon_\xi) R_r^-], \quad (4.9)$$

$$q_\xi^I = \frac{k_v I_0(t)}{h\nu_I N_{CO}}, \quad (4.10)$$

$$L_{\xi,p} = \varepsilon_\xi^{l_\xi} (g_p + \varepsilon_p)^{l_p} - \varepsilon_p^{l_p} (g_\xi + \varepsilon_\xi)^{l_\xi} \exp\left(\frac{l_\xi \theta_\xi - l_p \theta_p}{T}\right),$$

$$\varepsilon_{\xi 0} = \frac{g_\xi y_{\xi 0}}{1 - y_{\xi 0}}, \quad y_{\xi 0} = \exp(-\theta_\xi/T),$$

$$\chi_{r\xi}^{+(-)} = \frac{E_r}{k\theta_\xi} \eta_{r\xi}^{+(-)}, \quad \eta_{r\xi}^+ = \frac{\beta_{r,\xi}^2}{\sum_i \beta_{r,i}^2}, \quad \eta_{r\xi}^- = \beta_{r,\xi}^2 T_\xi^2 \frac{\sum_i \beta_{r,i}^2}{\left(\sum_i \beta_{r,i}^2 T_i\right)^2},$$

$$\frac{dH}{dt} + \sum_{i=1}^S \frac{de_V^i}{dt} = 0, \quad (4.11)$$

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad (4.12)$$

$$H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_i + \left[\frac{3}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_i \right] \frac{R}{\mu} T,$$

$$\mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i, \quad e_V^i = \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^Z \theta_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad N = \frac{P}{k_b T},$$

Здесь ρ и P – плотность газа и давление, R – универсальная газовая постоянная, h_{0i} – энтальпия образования i -го компонента смеси при 298 К, а μ_i – его молярная масса, S – число молекулярных компонентов, L – число компонентов, состоящих из линейных молекул, g_ξ – кратность вырождения ξ -ой моды, Z_i – число типов колебаний в молекуле сорта i , $W'_{\xi,p} = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$ в случае внутримолекулярного $V - V'$ обмена и $W'_{\xi,p} = W_{\xi,p} \gamma_j$ ($\xi \leftrightarrow i$ и $p \leftrightarrow j$) в случае межмолекулярного $V - V'$ обмена, $W_{\xi,p}^i$ и $W_{\xi,0}^i$ – константы скорости внутримолекулярного $V - V'$ обмена и V-T релаксации при столкновении с i -ым партнёром, $W_{\xi,p}$ – константа скорости межмолекулярного V-V' обмена, N_i – концентрация молекул i -го сорта, M_1 – число атомных и молекулярных компонентов в смеси, l_ξ – число колебательных квантов, теряемых или получаемых модой ξ в ходе V-V' обмена (L_1 – число каналов V-V' обмена), α_{iq}^+ и α_{iq}^- – стехиометрические коэффициенты для q -ой реакции, приводящей к образованию i -го компонента, k_{+q} и k_{-q} – константы скорости в прямом(+) и обратном(-) направлении для q -ой реакции, $L_{2,\xi}$ – число реакций, приводящих к образованию (исчезновению) молекулы, содержащей моду ξ , M_{2i} – число реакций, приводящих к образованию i -го компонента, β_{rj} – коэффициенты разложения r -ой реакции в координатах нормальных колебаний и E_r – энергия, выделяющаяся в колебательные степени свободы молекулы в ходе r -ой реакции. Значения $\beta_{r\xi}$ как и в работах [4, 141] были приняты равными

единице.

Следует более подробно остановиться на вычислении E_r . По сути это есть та энергия, которая выделяется в колебательные степени свободы при образовании i -ой молекулы в r -ой химической реакции. В соответствии с [4, 54] будем полагать, что эта энергия равна колебательной энергии молекулы, которая идет на преодоление активационного барьера реакции в направлении ее уничтожения. При таком предположении для определения E_r можно воспользоваться понятием коэффициента использования колебательной энергии α_r , определяющего часть колебательной энергии молекулы, идущую на преодоление активационного барьера химической реакции, введенного в [142], тогда для величины E_r можно записать

$$E_r = \alpha_r E_{ar}^+. \quad (4.13)$$

При этом согласно [142]

$$\alpha_r = \frac{E_{ar}^+}{E_{ar}^+ + E_{ar}^-}, \quad (4.14)$$

где $E_{ar}^{+(-)}$ — энергия активации r -ой химической реакции в направлении уничтожения (образования) колебательно-возбужденной молекулы.

При использовании модовой модели колебательной релаксации константы скорости химических реакций при отсутствии равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы зависят от поступательной T и колебательных температур T_ξ мод участвующих в реакции молекул

$$k_q = \varphi_q(T, T_\xi) k_q^0(T). \quad (4.15)$$

Здесь $k_q^0(T)$ — константа скорости q -ой химической реакции при $T_\xi = T$, $\varphi_q(T, T_\xi)$ — фактор неравновесности. Для его вычисления было предложено несколько моделей (см. например [187]). Однако при $T \leq 3000$ К, что характерно для горения водорода и различных углеводородов в воздухе большинство из них дают близкие результаты. В данной работе величина $\varphi_q(T, T_\xi)$

вычислялась в соответствии с моделью Кузнецова [187, 188] по формуле

$$\varphi_q(T, T_\xi) = \frac{\prod_{j=1}^{b_q} (1 - y_{j0})^{-g_j}}{\prod_{j=1}^{b_q} (1 - y_j)^{-g_j}} \exp \left[\frac{E_q^*}{k_b} \left(\frac{1}{T} - \frac{\sum_{j=1}^{b_q} \beta_{q,j}^2}{\sum_{j=1}^{b_q} \beta_{q,j}^2 T_j} \right) \right]. \quad (4.16)$$

Здесь θ_j — характеристическая колебательная температура j -го колебания, а g_j — кратность его вырождения; $\beta_{q,j}$ — коэффициенты разложения q -ой реакции по координатам нормальных колебаний; b_q — число мод, участвующих в q -ой реакции; E_q^* — энергия, соответствующая некоторому колебательно-му уровню, являющемуся "узким горлом" при переходе колебательно-возбужденных молекул, участвующих в q -ой реакции, в квазинепрерывный (по энергии) континуум, k — постоянная Больцмана. Значения $\beta_{q,j}$ принимались равными единице. Предполагалось, что для реакций диссоциации, E_q^* равно энергии последнего дискретного уровня колебательного спектра, а для обменных реакций $E_q^* = E_{ar}$.

4.1.2. Модификация кинетической модели

Отметим, что вследствие лазерно-индуцированного возбуждения колебательных состояний реагирующих молекул (например, CO) в кинетическую схему требуется включить дополнительные химические реакции, которые становятся важными в термически неравновесном случае. Для смеси синтез-газ/O₂(воздух) это, главным образом, следующие реакции с участием атомарного углерода: CO+M=C+O+M, 2CO=CO₂+C и CO+O=C+O₂. Значения термически равновесных констант для этих процессов были заимствованы из работ [85, 187, 189]. В термически равновесном газе, где $T_\xi = T$, эти реакции обычно не учитываются, поскольку они имеют очень высокие активационные барьеры. Однако из-за колебательного возбуждения молекул CO, когда $T_\xi > T$, константы скорости этих реакций могут оказаться сопоставимыми с константами скорости реакций, ответственных за развитие цепного механиз-

ма. Кроме того, хотя молекулы N_2 в термически равновесном случае можно рассматривать как инертную примесь (их присутствие не влияет на кинетику цепного процесса), однако вследствие возможного колебательного возбуждения молекул N_2 и влияния этого возбуждения на скорости химических реакций в нашу модель были добавлены ещё 13 обратимых реакций с участием компонентов N , N_2 , NO и NO_2 [7]. Полный список реакций, дополнительно включенных в модель, и соответствующие константы скорости приведены в Приложении А (Таблица А.1).

4.1.3. Воспламенение смеси синтез-газ/воздух под действием резонансного лазерного излучения

Воспламенение газовой смеси в ограниченной области (или в луче лазера) радиуса R_a имеет место, если удовлетворены условия $\tau_i^{ch} \leq \tau_D^i$ [45] (см. раздел 3.5). Для смеси H_2 -CO-воздух τ_i^{ch} – характерные времена формирования атомов H и O и радикалов OH , ответственных за процессы разветвления цепи, τ_D^i – время ухода этих компонентов из зоны реакции. Для рассматриваемой задачи τ_D^i – время диффузии самого лёгкого атома – для смеси H_2 -CO- O_2 (воздух) – атома H . Это означает, что для смеси H_2 -CO- O_2 (воздух) при $\tau_i^{ch} \geq \tau_{in}(T_0, P_0)$ время индукции τ_{in} ограничено сверху временем $\tau_{D,H}$ для смеси H_2 -CO-воздух. При этом температура воспламенения T_{ign} может быть определена в первом приближении из соотношения 3.10.

В условиях воздействия резонансного лазерного излучения величина τ_{in} зависит не только от состава и начальных параметров смеси (T_0 и P_0), но также и от степени возбуждения молекул CO , т.е. от колебательной температуры CO T_9 . Последняя определяется энергией излучения, поглощённой единицей массы газа $E_m = \frac{1}{\rho} \int_0^{\tau_p} I k_v dt$ или часто используемой в лазерной физике величиной энергии, поглощённой одной молекулой CO $E_s = \frac{1}{N_{CO}} \int_0^{\tau_p} I k_v dt$

или единицей объёма газа $E_{ab} = \int_0^{\tau_p} I k_v dt$.

Как указывалось в разделе 1, состав синтез-газа зависит от способа его получения. Поэтому в данной работе анализ проводился для стехиометрической смеси $(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/3.76$ при различном соотношении CO и H_2 и начальном давлении $P_0 = 10^5$ Па. Период индукции определялся как момент времени, когда производная температуры по времени достигает своего максимального значения. Оценка эффективности метода инициирования горения синтез-газа путём возбуждения молекул CO лазерным излучением проводилась в сравнении с методом воспламенения смеси, основанном на лазерно-индуцированном нагреве среды.

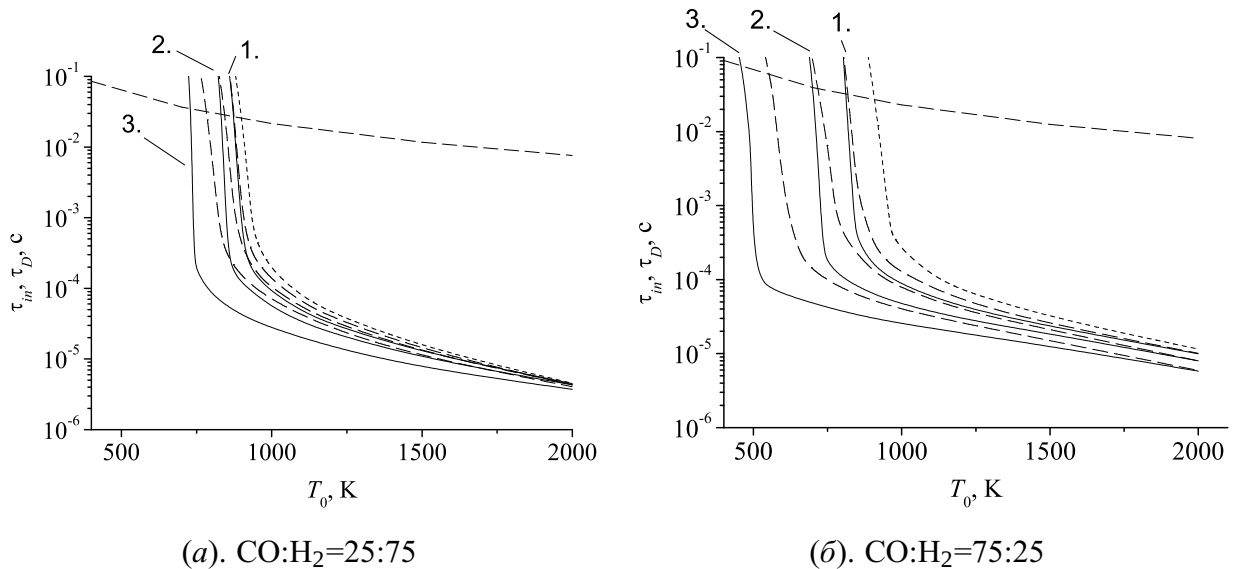


Рис. 4.3. Зависимости $\tau_{D,H}(T_0)$ (пунктир) и $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух при $P_0 = 10^5$ Па и различном соотношении CO:H₂ под воздействием импульса лазерного излучения длительностью $\tau_p = 10^{-6}$ с и поглощенной энергии $E_s = 0.1; 0.2; \text{ и } 0.4$ эВ/(молекулу CO) (кривые 1-3): в случае нагрева смеси (штриховые линии) и возбуждения молекул CO (сплошные кривые). Штрих-пунктирная линия – зависимость $\tau_{in}(T_0)$ при $E_s = 0$

На рис. 4.3 представлены зависимости периода индукции от начальной температуры для двух стехиометрических смесей синтез-газ/воздух, различающихся соотношением CO:H₂, при различных значениях поглощённой энергий E_s . Здесь также даны зависимости от температуры времени диф-

фузии атомов Н при $R_a=0.5$ см. Видно, что условие 3.10 достигается при $T_{ign} \approx 900$ К. Это и есть температура воспламенения при данных параметрах смеси и радиусе пучка.

Расчеты показали, что для смеси синтез-газ/воздух возбуждение молекул СО лазерным излучением более эффективно, чем простой нагрев смеси. Например, для смеси с соотношением $\text{СО}:\text{Н}_2=25:75$ (рис. 4.3, а) при $E_s=0.4\text{эВ}/(\text{мол. СО})$ и $T_0=800$ К время индукции в случае лазерно-индуцированного возбуждения молекул СО в 90 раз меньше, чем в случае, когда энергия излучения идёт на нагрев смеси. Для смеси с соотношением $\text{СО}:\text{Н}_2=75:25$ (рис. 4.3, б) лазерно-индуцированное возбуждение молекул СО несколько менее эффективно по сравнению со случаем меньшего содержания СО в синтез-газе. Так при $E_s=0.4$ эВ/(молекула СО) и $T_0=600$ К время индукции в случае возбуждения молекул СО только в 23 меньше по сравнению со случаем, когда энергия излучения идёт на нагрев смеси. Стоит отметить, что даже при довольно высокой начальной температуре смеси $T_0=1000$ К, когда колебательная энергия молекулы не очень эффективна в преодолении барьера активации реакции по сравнению с энергией поступательного движения, значение τ_{in} в 1.5 – 2.5 раз меньше в случае возбуждения молекул СО, чем в случае нагрева газа.

Естественно, что лазерно-индуцированное возбуждение колебаний молекул СО позволяет не только сократить время задержки воспламенения, но и уменьшить температуру воспламенения смеси синтез-газ/воздух намного сильнее, чем простой нагрев газа. Так подвод энергии излучения $E_s=0.4$ эВ/(молекула СО) в поступательные степени свободы реагирующих молекул (т.е. нагрев смеси) позволяет снизить температуру воспламенения смеси $\text{СО}:\text{Н}_2=25:75$ до 790 К вместо $T_{ign} \approx 900$ К в случае самовоспламенения. В то же время возбуждение колебательных степеней свободы молекул СО лазерным излучением позволяет зажечь газ при $T=730$ К. Для смеси синтез-газ/воздух с соотношением $\text{СО}:\text{Н}_2=75:25$ возбуждение молекул СО с

$E_s=0.4$ эВ/(молекула CO) позволяет понизить температуру воспламенения до 450 К, тогда как нагрев газа лазерным излучением обеспечивает воспламенение только при $T=550$ К.

Интересно выяснить, за счет чего происходит сокращение времени задержки воспламенения. Проведём для этого анализ динамики колебательных температур и концентраций компонентов для обоих случаев подведения к газу энергии: воспламенение, инициированное лазерным возбуждением молекул CO, и нагреванием смеси.

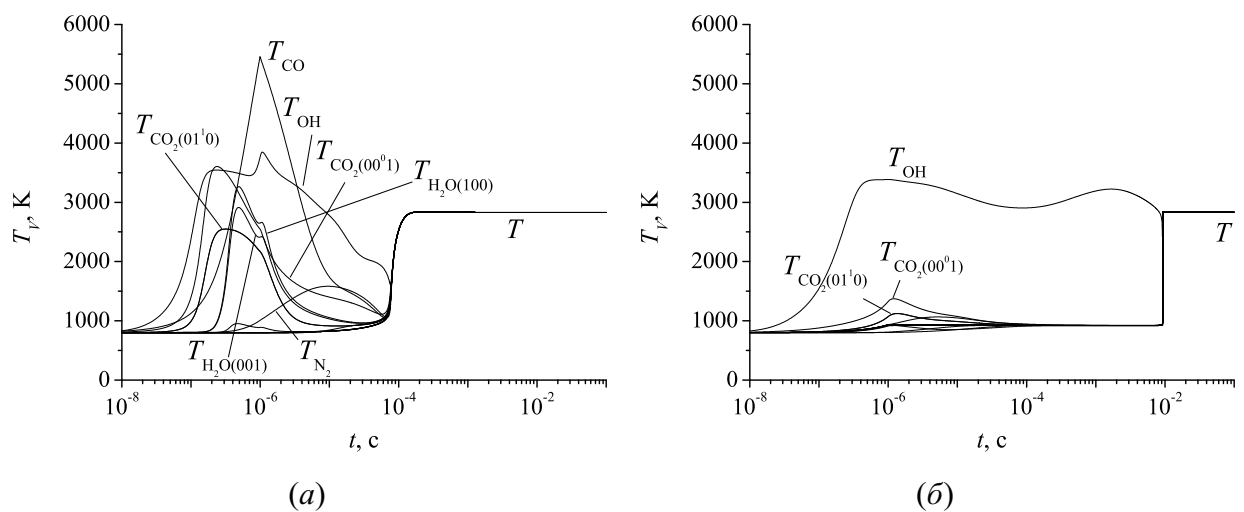


Рис. 4.4. Изменение колебательных температур $T_{(M)}$ основных компонентов ($M=CO$, $CO_2(00^0_1)$, $CO_2(01^1_0)$, OH , N_2 , H_2O), а также поступательной температуры T во времени при воспламенении стехиометрической смеси синтез-газ/воздух $CO:H_2=25:75$, $P_0 = 10^5$ Па и $T_0=800$ К в случае возбуждения молекул CO лазерным излучением с $E_s=0.4$ эВ/(молекулу CO), $\tau_p = 10^{-6}$ с (сплошные кривые) и в случае нагрева смеси (штриховые линии)

На рис. 4.4 дано изменение во времени колебательных температур компонентов, имеющих наибольшую концентрацию на периоде индукции $[0, \tau_{in}]$ при воспламенении смеси синтез-газ/воздух с соотношением компонентов топлива $CO:H_2=25:75$ (CO , N_2 , O_2 , CO_2 , OH , H_2O) при $P_0 = 10^5$ Па и $T_0 = 800$ К при возбуждении колебаний молекул CO и при нагреве смеси. Видно, что при воздействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda_I=4.677$ мкм колебательная температура CO (T_{CO}) резко увеличивается, и к моменту окончания действия лазерного импульса $\tau_p = 10^{-6}$ T_{CO} достигает

величины 5400 К. Отметим, что к этому моменту времени поступательная температура T не увеличилась, т.е. почти вся энергия лазерного излучения была подведена в колебательные степени свободы молекулы СО. После окончания действия лазерного излучения на интервале $t = 10^{-6} - 10^{-4}$ с протекают процессы $V - V'$ обмена $\text{CO}(V=1) + \text{N}_2(V=0) = \text{CO}(V=0) + \text{N}_2(V=1)$ и $\text{CO}(V=1) + \text{CO}_2(00^0 0) = \text{CO}(V=0) + \text{CO}_2(00^0 1)$ и $V - T$ релаксации $\text{CO}(V=1) + \text{M} = \text{CO}(V=0) + \text{M}$. Вследствие $V - V'$ обменов увеличиваются колебательные температуры T_{N_2} и $T_{\text{CO}_2(00^0 1)}$. Как показал анализ удельных вкладов различных процессов в уменьшение среднего запаса колебательных квантов моды $\text{CO}(V)$, существенным моментом является то, что уменьшение T_{CO} на временах $t = 10^{-6} - 10^{-4}$ с обусловлено не столько процессом $V - T$ релаксации $\text{CO}(V=1) + \text{M} = \text{CO}(V=0) + \text{M}$, сколько квазирезонансным $V - V'$ обменом молекул СО с молекулами N_2 . В результате, как можно видеть на рис. 4.4, а, в момент времени $t = 10^{-5}$ с значения T_{CO} и T_{N_2} становятся практически равными.

При подводе той же энергии излучения в поступательные степени свободы реагентов смесь нагревается на 120 К, однако воспламенение происходит гораздо позже, чем в случае возбуждения колебаний СО. Отсюда со всей очевидностью следует, что основной причиной уменьшения τ_{in} при возбуждении колебаний молекул СО является не нагрев среды, а появление новых интенсивных каналов образования атомов О, Н и радикалов ОН. Дело в том, что высокая колебательная температура приводит к увеличению скорости реакций инициирования и продолжения цепи: $\text{CO}(V) + \text{H}_2 = \text{HCO} + \text{H}$, $\text{CO}(V) + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$, $\text{CO}(V) + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$, $\text{CO}(V) + \text{M} = \text{C} + \text{O} + \text{M}$. В результате в смеси в большом количестве образуются активные атомы О, Н и С и радикалы ОН. Следует отметить, что атомы С также являются носителями цепного механизма, принимая участие в реакции разветвления цепи $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{O}$.

На рис. 4.5 показано изменение мольных долей компонентов во времени при воспламенении стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с составом

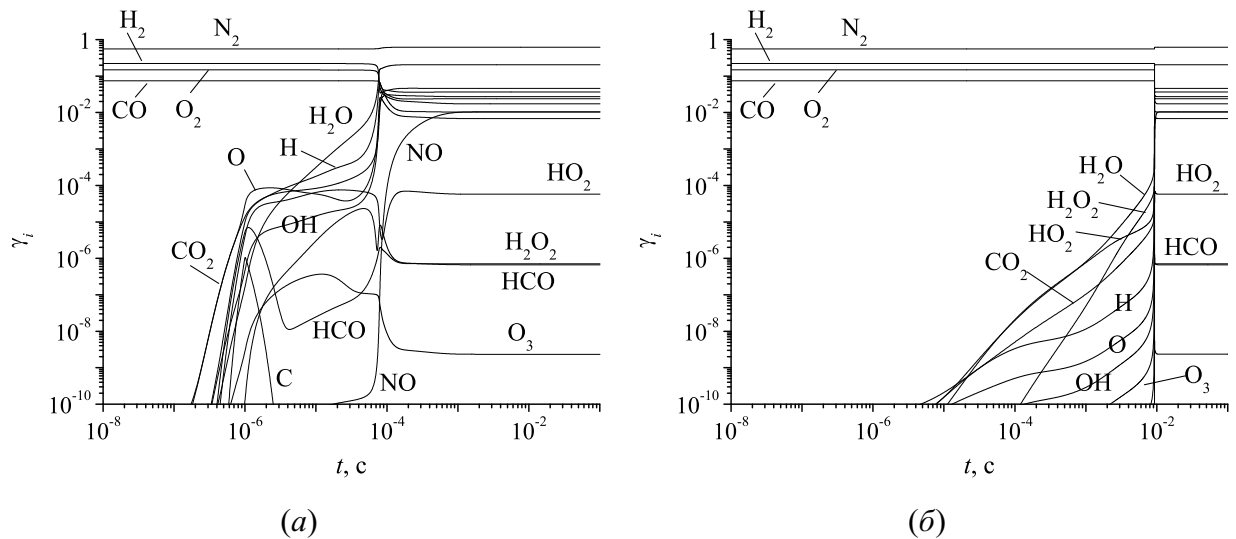


Рис. 4.5. Изменение мольных долей компонентов смеси во времени для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух $\text{CO}:\text{H}_2=25:75$, $P_0 = 10^5$ Па и $T_0=800$ К при воздействии лазерного излучения с $E_s=0.4$ эВ/(молекула CO) и $\tau_p=1$ мкс: (а) энергия излучения тратится на возбуждение молекулярных колебаний, (б) вся энергия идёт на нагрев смеси

синтез-газа $\text{CO}:\text{H}_2=25:75$ при $P_0 = 10^5$ Па и $T_0=800$ К для двух рассматриваемых случаев: возбуждение молекул CO и нагрев смеси. Видно, что поведение концентраций основных компонентов, ответственных за развитие цепного механизма, значительно отличается для этих двух случаев. При возбуждении колебаний молекул CO лазерным излучением (рис. 4.5, а) основные компоненты, концентрации которых быстро увеличиваются, – это атомы O, H, C и радикалы OH. Мольная доля атомов C может достигать $\sim 10^{-6}$ к концу действия лазерного импульса. Также повышаются и концентрации компонентов HO_2 и HCO . В случае нагрева газа (рис. 4.5, б) на временном интервале $10^{-5} \text{ с} < t < \tau_{in}$ преобладают компоненты HO_2 и H_2O_2 . Из сравнения представленных на рисунках 4.5, а и 4.5, б зависимостей следует, что резкое ускорение формирования главных носителей цепного механизма – атомов O и H и радикалов OH – в случае лазерно-индуцированного возбуждения молекул CO вызвано увеличением скоростей следующих реакций с участием колебательно-возбуждённых молекул CO: $\text{H}_2+\text{CO}(\text{V})=\text{HCO}+\text{H}$, $\text{CO}(\text{V})+\text{OH}=\text{H}+\text{CO}_2$, $\text{CO}(\text{V})+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$, $\text{CO}(\text{V})+\text{M}=\text{C}+\text{O}+\text{M}$.

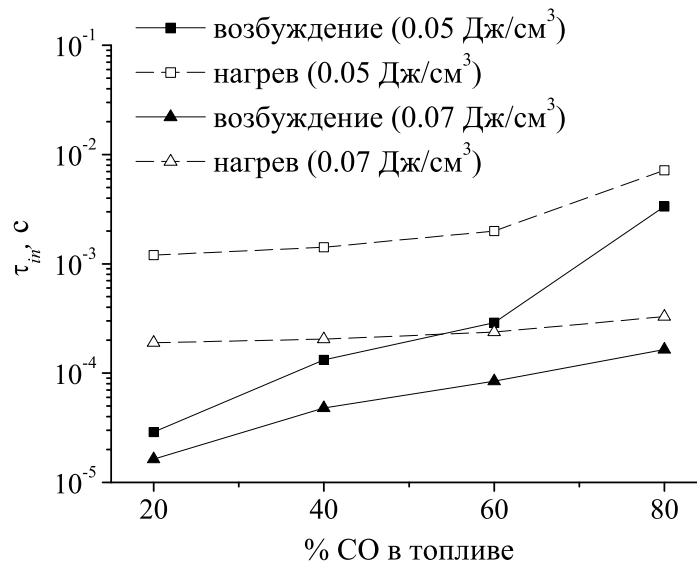


Рис. 4.6. Зависимости $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух при $P_0 = 10^5$ Па и $T_0 = 800$ К с различным соотношением CO:H₂: при воздействии лазерного излучения с $E_s = 0.05$ и $E_s = 0.07$ Дж/см³, $\tau_p = 10^{-6}$ с в случае возбуждения молекул CO и нагрева

Сравним теперь эффективность двух рассматриваемых методов лазерно-индуцированного инициирования горения: возбуждение колебаний молекул CO и нагрев стехиометрической смеси в зависимости от соотношения CO и H₂ в синтез газе. На рис. 4.6 приведены зависимости τ_{in} от доли CO в топливе для различных способов инициирования горения при фиксированных значениях поглощённой газом удельной энергии $E_{ab} = 0.05$ и 0.07 Дж/см³. Для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с $P_0 = 10^5$ Па и $T_0 = 800$ К видно, что в случае простого нагрева смеси время задержки воспламенения имеет слабую зависимость от состава: при 20% содержании CO от общего количества H₂ и CO смесь воспламеняется быстрее в 3-6 раз, чем при 80% содержании CO. В случае же лазерно-индуцированного возбуждения колебаний молекул CO смесь с малой долей CO удаётся воспламенить на порядки быстрее, чем смесь с большой долей CO при той же подведенной энергии к единице объёма газа E_{ab} . Из рисунка 4.6 также видно, что преимущество метода инициирования горения синтез-газа, основанного на лазерно-индуцированном возбуждении молекул CO, в сокращении τ_{in} по сравнению с обычным нагревом смеси увеличивается с уменьшением содержания CO в смеси

синтез-газ/воздух. Это обусловлено тем, что при одном и том же значении поглощённой газом энергии E_{ab} при меньшей доле СО в синтез-газе колебания СО удастся возбудить до большей колебательной температуры. При этом сильнее увеличиваются и константы скоростей реакций инициирования и продолжения цепи с участием возбуждённых молекул СО в соответствии с выражением 4.16.

Интересно сравнить количество химической энергии, выделяемой в ходе горения, инициированного возбуждением колебаний молекул СО и простым нагреванием смеси, в том случае, когда оба метода дают одно и то же время индукции. Расчёты показали, что в смеси синтез-газ/воздух с $\text{CO:H}_2=25:75$, $T_0=800$ К и $P_0 = 10^5$ Па, одинаковое значение времени индукции $\tau_{in}=79$ мкс может быть достигнуто в случае возбуждения колебаний молекул СО энергией излучения $E_s = 0.4$ эВ/(молекула СО) ($E_m=0.12$ кДж/г) и при нагреве газа до $T_0=1090$ К, что требует подведения к газу в 2.3 большей энергии ($E_m=0.27$ кДж/г).

В таблице 4.1 приведены значения удельной энергии E_m , подведённой к газу, чтобы обеспечить $\tau_{in}=79$ мкс при $\text{CO:H}_2=25:75$ и $\tau_{in}=64$ мкс при $\text{CO:H}_2=75:25$, а также величины химической энергии, выделяемой в тепло в ходе горения, и начальные T_0 и конечные T_e температуры для двух рассматриваемых случаев инициирования горения. Отметим, что, несмотря на то, что при нагреве смеси лазерным излучением конечная температура продуктов сгорания выше, чем в случае возбуждения колебаний молекул СО лазерным излучением, в последнем случае большая часть химической энергии реагентов во время горения смеси синтез-газ/воздух может быть преобразована в тепловую энергию (выигрыш в ΔH_{ch} составляет приблизительно 6% для указанных ранее параметров) в случае возбуждения колебаний молекулы СО. При этом подводимая к газу энергия при $\text{CO:H}_2=25:75$ в 2.3 раза ниже, чем при нагреве, а при $\text{CO:H}_2=75:25$ в 1.5 раза ниже, чем при нагреве. Существенно меньше в случае лазерно-индуцированного возбуждения молекул

СО величина $\eta = E_m / \Delta H_{ch}$, характеризующая эффективность метода инициирования горения (чем ниже η , тем выше эффективность вложения энергии). Для стехиометрической смеси с $\text{CO}:\text{H}_2=25:75$ она составляет всего 0.05, в то время, как при нагреве смеси $\eta=0.12$.

Таблица 4.1. Значения подведённой энергии и энергии, выделившейся при горении смеси синтез-газ/воздух, а также значения исходной T_0 и конечной температуры T_e смеси при двух способах инициирования горения ($P_0 = 10^5$ Па, $\tau_p = 10^{-6}$ с).

Способы инициирования горения	Возбуждение молекул СО	Нагрев газа	Возбуждение молекул СО	Нагрев газа
$\text{CO}:\text{H}_2$	25:75	25:75	75:25	75:25
τ_{in} , мкс	79	79	64	64
E_s , эВ/мол.СО	0.4	0.93	0.4	0.6
E_{ab} , Дж/см ³	0.04	0.10	0.17	0.25
E_m , кДж/г	0.12	0.27	0.31	0.47
T_0 , К	800	1090	600	1180
T_e , К	2830	2870	2800	2840
ΔH_{ch} , кДж/г	2.52	2.38	2.23	2.09
η	0.05	0.12	0.14	0.23

Таким образом, возбуждение колебаний молекул СО лазерным излучением с длиной волны 4.677 мкм приводит к ускорению окисления смеси синтез-газ/воздух и, как следствие, к значительному (в 10-100 раз) сокращению времени индукции, а также к значительному снижению температуры воспламенения даже при небольшой величине энергии излучения, подведённой к газу ($E_s=0.4$ эВ/(молекулу СО)). Эти эффекты обусловлены, главным образом, интенсификацией цепных реакций вследствие увеличения констант скорости процессов с участием колебательно-возбуждённых молекул СО. Иницииро-

вание горения смеси синтез-газ/ O_2 (воздух) посредством возбуждения колебательных состояний молекул CO во много раз более эффективно в смысле сокращения периода индукции, чем простой нагрев смеси лазерным излучением. При этом более эффективным оказывается инициирование горения смесей с малым отношением CO: H_2 в синтез-газе. Более того, низкотемпературное воспламенение смеси путём лазерно-индуцированного возбуждения молекул CO позволяет повысить эффективность преобразования химической энергии реагентов в тепловую энергию по сравнению с традиционным способом инициирования горения путём нагрева газа. Несмотря на то, что конечная температура продуктов сгорания выше в случае нагрева газа, чем в случае возбуждения молекул CO, химическая энергия, выделившаяся в тепловую в ходе горения, выше по сравнению с тепловым воспламенением.

4.2. Кинетика процессов воспламенения и горения смеси

CO- H_2 - O_2 - N_2 в сверхзвуковом потоке за ударной волной

4.2.1. Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим однородный сверхзвуковой поток смеси синтез-газ/воздух, который взаимодействует со стационарной ударной волной (Рис. 4.7). Пусть фронт ударной волны наклонён к вектору скорости невозмущенного потока под углом $\beta = 30^\circ$ и невозмущённый поток имеет следующие параметры: температура газа $T_0 = 300$ К, давление $P_0 = 10^4$ Па, число Маха $M_0 = 6 - 8$ (здесь и далее параметры потока перед фронтом ударной волны обозначены индексом "0"). В этом случае скорость газа за фронтом ударной волны остается сверхзвуковой. Для описания воспламенения и горения воспользуемся приближением невязкого нетеплопроводного газа и будем использовать модовую модель для колебательно неравновесного реагирующего газа, рассмотренную в [54].

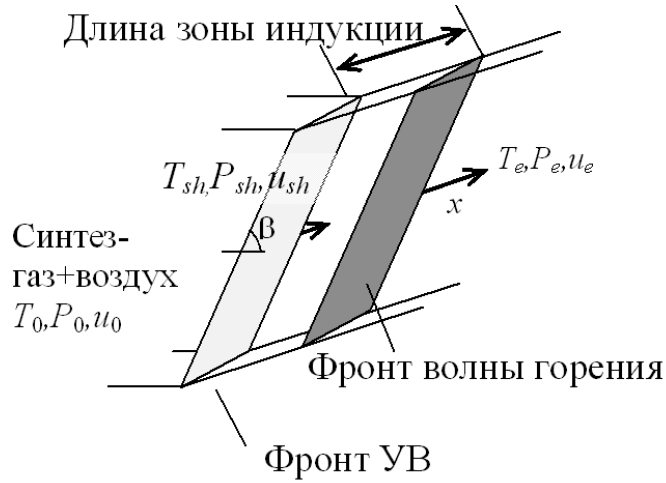


Рис. 4.7. Схема течения при инициировании горения в сверхзвуковом потоке ударной волной

Будем рассматривать изменение параметров реагирующего газа вдоль струйки тока, направление которой совпадает с осью X для схемы течения со стационарной наклонной ударной волной, приведенной на Рисунке 4.7. Разлагая вектор скорости невозмущенного потока u_0 на нормальную к фронту ударной волны u_{n0} и тангенциальную $u_{\tau 0}$ составляющие имеем

$$u_{n0} = u_0 \sin(\beta) \text{ и } u_{\tau 0} = u_0 \cos(\beta), \quad (4.17)$$

где β — угол между фронтом ударной волны и вектором скорости невозмущенного потока. При переходе через фронт ударной волны изменяется только нормальная составляющая скорости, в то время как тангенциальная составляющая остается неизменной, то есть $u_{\tau 1} = u_{\tau 0}$. Для определения u_{n1} и других газодинамических параметров газа за фронтом ударной волны, то есть для определения граничных условий рассматриваемой задачи, воспользуемся законами сохранения. С учетом того, что газ перед и за фронтом ударной волны может быть колебательно неравновесен, эти законы можно представить в виде

$$\rho_0 u_{n0} = \rho_1 u_{n1}, \quad (4.18)$$

$$P_0 + \rho_0 u_{n0}^2 = P_1 + \rho_1 u_{n1}^2, \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\mu_0} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_{0i} + \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_{0i} + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_{0i} \right) \frac{R}{\mu_0} T_0 + \sum_{i=1}^M e_{0v}^i = \\ & \frac{1}{\mu_1} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_{1i} + \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_{1i} + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_{1i} \right) \frac{R}{\mu_1} T_1 + \sum_{i=1}^M e_{1v}^i. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Здесь L — число компонентов из линейных молекул, S — число молекулярных компонентов, h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента смеси при $T = 298$ К, μ_i — его молекулярная масса, ρ , T , P — плотность, температура и давление газа, R — универсальная газовая постоянная, k — постоянная Больцмана.

Система (4.18)–(4.20) должна быть дополнена соотношениями между мольными долями γ_{0i} , γ_{1i} и колебательными энергиями компонентов e_{0v} , e_{1v} . В рамках термически неравновесной модели (ТНРМ) модовой кинетики за фронтом ударной волны не изменяются значения мольных долей компонентов и их колебательная энергия [54]:

$$\gamma_{1i} = \gamma_{0i} \text{ и } e_{1v}^i = e_{0v}^i. \quad (4.21)$$

Таким образом система (4.18)–(4.20) сильно упрощается и имеет аналитическое решение для соотношений между параметрами газа до (P_0, ρ_0, T_0, u_0) и после (P_1, ρ_1, T_1, u_1) фронта ударной волны

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2\kappa}{\kappa+1} M_{0n}^2 - \frac{\kappa-1}{\kappa+1}, \quad (4.22)$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\kappa+1)M_{0n}^2}{(\kappa-1)M_{0n}^2 + 2}, \quad (4.23)$$

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{P_1 \rho_0}{P_0 \rho_1}, \quad (4.24)$$

$$\kappa = 1 + \frac{1}{\frac{3}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=1+L}^S \gamma_i}, \quad M_{0n} = \frac{u_{0n}}{\sqrt{\kappa \frac{P_0}{\rho_0}}}.$$

В рамках термически равновесной модели (ТРМ) значения мольных долей компонентов также сохраняются, но предполагается, что за фронтом ударной волны мгновенно устанавливается равновесное распределение по

колебательным степеням свободы, то есть колебательные температуры компонентов за фронтом равны поступательной температуре:

$$\gamma_{1i} = \gamma_{0i} \text{ и } e_{1v}^i \neq e_{0v}^i, \quad T_{1\xi} = T_1. \quad (4.25)$$

Параметры газа за фронтом волны при этом могут быть определены из следующей системы нелинейных алгебраических уравнений [190]:

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2} \frac{P_0}{\rho_0} \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} + 1 \right), \quad (4.26)$$

$$-\chi_0 M_{n0}^2 = \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} - 1 \right), \quad (4.27)$$

$$u_{n0} u_{n1} = \frac{R}{\mu_0} \sqrt{\frac{2\chi_0}{2\chi_0 + 1} T_0} \sqrt{\frac{2\chi_1}{2\chi_1 + 1} T_1}, \quad (4.28)$$

$$h = \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=1+L}^S \gamma_i \right) \frac{R}{\mu} T + \frac{R}{\mu} \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{\xi=1}^{Z_i} \frac{\theta_{i\xi} g_{i\xi}}{e^{\frac{\theta_{i\xi}}{T}} - 1},$$

$$\chi = 1 + \left\{ \frac{3}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=1+L}^S \gamma_i + \sum_{i=1}^S \left[\gamma_i \sum_{\xi=1}^{Z_i} \left(\frac{\theta_{i\xi}}{T} \right)^2 g_{i\xi} e^{\frac{\theta_{i\xi}}{T}} \left(e^{\frac{\theta_{i\xi}}{T}} - 1 \right)^{-2} \right] \right\}^{-1},$$

$$M_{0n} = \frac{u_{0n}}{\sqrt{\chi_0 \frac{R}{\mu_0} T_0}},$$

где Z_i — число типов колебаний в молекуле i -го сорта.

Уравнения для изменения параметров реагирующего колебательно-неравновесного газа за фронтом ударной волны вдоль оси X , направление которой совпадает с вектором скорости газа, согласно [54] можно представить в следующем виде

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0, \quad (4.29)$$

$$u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} = 0, \quad (4.30)$$

$$u \frac{d\epsilon_\xi}{dx} = q_\xi^{VT} + q_\xi^{VV'} + q_\xi^{ch}, \quad (4.31)$$

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = Q_i^{ch}, \quad (4.32)$$

$$\frac{dH}{dt} + \sum_{i=1}^M \frac{de_v^i}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0, \quad (4.33)$$

$$H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^M h_{0i} \gamma_i + \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_i \right) \frac{R}{\mu} T.$$

Члены q_{ξ}^{VT} , $q_{\xi}^{VV'}$, q_{ξ}^{ch} и Q_i^{ch} описаны в параграфе 4.1.1. Данные по константам процессов междумодового колебательно-колебательного ($V - V'$) обмена и колебательно-поступательной ($V - T$) релаксации были заимствованы из [141, 191]. Для термически равновесной модели не рассматривается уравнение для среднего запаса колебательных квантов (4.31), а величина e_V^i определяется по формуле

$$e_V^i = \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^{Z_i} \theta_{ij} \left[\exp\left(\frac{\theta_{ij}}{T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (4.34)$$

Таким образом, граничные условия для системы (4.29)–(4.33) определяются соотношениями (4.22)–(4.24) для термически неравновесной модели и находятся путем решения системы уравнений (4.26)–(4.28) для термически равновесной модели. Система уравнений решалась численно с использованием неявной разностной схемы второго порядка аппроксимации.

4.2.2. Влияние замедленного возбуждения колебаний реагентов на горение синтез-газа за фронтом ударной волны

В ТРМ, в отличие от ТНРМ, предполагается, что колебательные степени свободы молекул находятся в равновесии с поступательными степенями свободы сразу за фронтом УВ (вязким скачком уплотнения). Отсюда сразу следует, что для двух рассматриваемых моделей температура, давление и скорость газа за фронтом ударной волны будут отличаться. Замедленное возбуждение колебаний за фронтом УВ, в свою очередь, приводит к изменению газодинамических параметров потока.

На рис. 4.8 даны профили плотности газа, поступательной температуры и колебательных температур компонентов (сплошные кривые) в рамках термически-неравновесной модели данной работы, а также профили темпе-

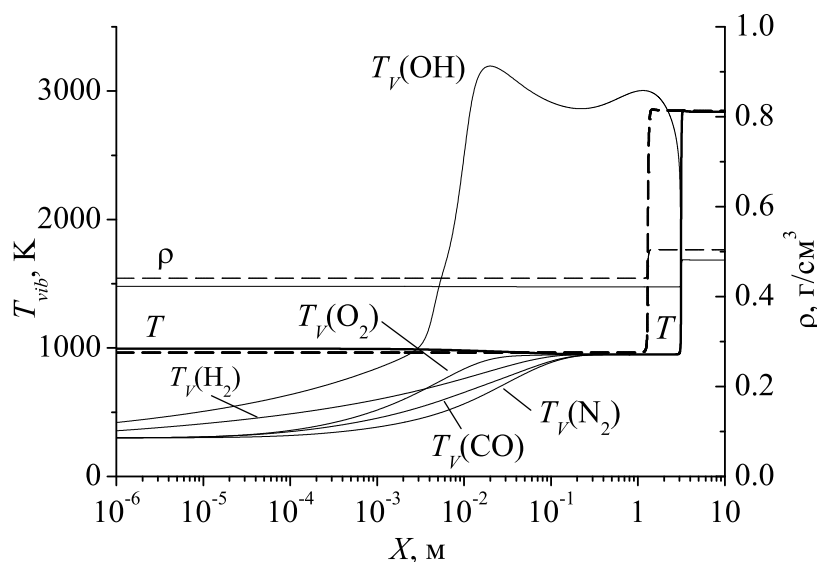


Рис. 4.8. Изменение плотности ρ , поступательной T и колебательных температур компонентов смеси $T_v(M)$, $M=N_2, O_2, H_2, CO, OH$ (сплошные кривые) за фронтом наклонной УВ в стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с $T_0=300$ К, $P_0=10^4$ Па и $M_0 = 7$ при учёте термической неравновесности, и профили ρ и T в термически равновесном случае (штриховые линии)

ратуры и плотности в приближении колебательно-равновесного реагирующего газа (пунктир) для типичного случая воспламенения стехиометрической смеси $CO-H_2-O_2$ за наклонной УВ (фронт УВ наклонён к вектору скорости невозмущенного потока под углом $\alpha = 30^\circ$). Хорошо видно, что ТРМ существенно занижает длину зоны индукции. Как видно из таблицы 4.2, в термически неравновесном случае замедленное возбуждение колебаний 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.

Таблица 4.2. Значения газодинамических параметров сразу за скачком и длины зоны индукции стехиометрической смеси синтез-газ/воздух, рассчитанные по термически равновесной (TRM) и термически неравновесной (THPM) моделям при $T_0=300$ К, $P_0=10^4$ Па и $\alpha = 30^\circ$

Параметр	TPM			THPM		
	M_0					
	6	7	8	6	7	8
T_1 , K	790	965	1160	805	995	1215
M_1	3.24	3.41	3.55	3.21	3.36	3.47
L_{in} , м	24320	1.29	0.09	32942	3.13	0.13

4.2.3. Влияние предварительного возбуждения реагентов на горение синтез-газа за ударной волной

Пусть один из реагентов М ($M=H_2$, N_2 или CO) имеет начальную колебательную температуру $T_{V0}(M) > T_0$. При этом величина колебательной энергии, запасённой одной молекулой смеси (E_s) определяется следующим соотношением:

$$E_s = k_b \theta_M \left(\frac{\exp\left(-\frac{\theta_M}{T_{V0}(M)}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_M}{T_{V0}(M)}\right)} \right) \frac{1}{\gamma_M} \quad (4.35)$$

Здесь θ_M – характеристическая колебательная температура компонента М, k_b – постоянная Больцмана, а γ_M – мольная доля компонента М. Удельную колебательную энергию, запасённую в единице массы газа E_m в этом случае можно выразить через E_s : $E_m = E_s \frac{N_i}{\rho}$. На рис. 4.9 показана зависимость длины зоны индукции L_{in} , которая определяется как расстояние от фронта ударной волны до сечения, в котором достигается максимальное значение мольной доли атомарного водорода, от E_s и E_m при возбуждении молекул N_2 , CO

и H_2 , а также при подводе энергии E_s в поступательные степени свободы молекул смеси, т.е. при нагреве смеси.

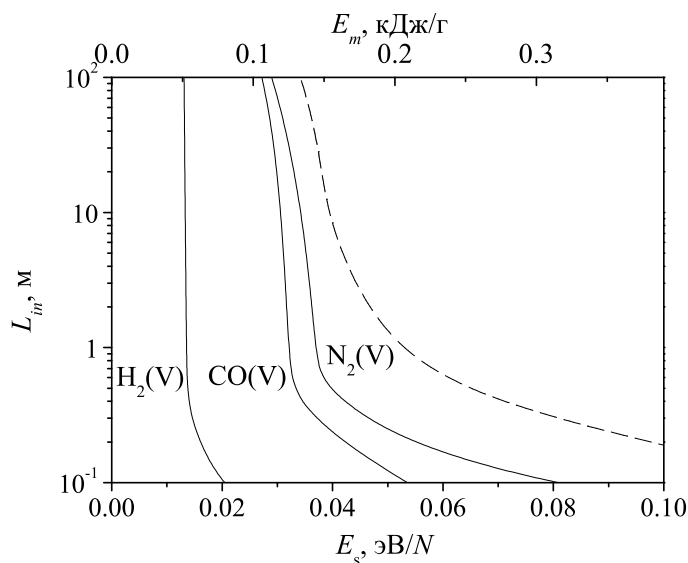


Рис. 4.9. Зависимость длины зоны индукции L_{in} для стехиометрической смеси синтез-газ/воздух от величины колебательной энергии, запасённой одной молекулой смеси E_s , в случае возбуждения колебаний молекул H_2 , CO и N_2 (сплошные кривые) и при эквивалентном нагреве газа (пунктирная кривая) ($T_0 = 300 \text{ K}$, $P_0 = 10^4 \text{ Па}$ и $M_0 = 6$)

Из рис. 4.9 видно, что в отсутствие какого-либо подвода энергии при заданных параметрах невозмущённого потока смесь не воспламеняется на длине менее чем 100 м. Для того, чтобы обеспечить воспламенение смеси на разумной длине ($L_{in} \leq 1 \text{ м}$), в поступательные степени свободы реагентов требуется подвести энергию не менее 0.05 эВ на молекулу возбуждаемого компонента (0.2 кДж/г). Как следует из рисунка 4.9, возбуждение колебаний реагирующих молекул H_2 , N_2 и CO в смеси $\text{CO-H}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ намного более эффективно в смысле сокращения длины зоны индукции, чем простой нагрев газа. Наиболее значительное уменьшение задержки воспламенения наблюдается, когда возбуждаются колебания молекулы H_2 и в меньшей степени при возбуждении молекул CO и N_2 . Так предварительное возбуждение молекул N_2 позволяет зажечь смесь на расстоянии в 3-25 раз (в зависимости от величины E_s) меньшей, чем при нагреве смеси. Предварительное возбуждение молекул CO также несколько более эффективно по сравнению с

возбуждением молекул N_2 . В этом случае длину зоны индукции можно сократить в 10-100 раз по сравнению со случаем нагрева смеси. При предварительном возбуждении колебаний молекулы H_2 эффективность метода ещё выше: длину зоны индукции в этом случае можно сократить до 0.1 м даже при ультрамалом энергоподводе ($E_s = 0.02$ эВ на возбуждаемую молекулу), а $E_m = 0.08$ кДж/г).

Таблица 4.3. Значения температуры перед (T_0) и за ударной волной (T_{sh}), значения подведённой энергии (E_s и E_m) и колебательной температуры перед фронтом ударной волны $T_{V_0}(M)$ и химической энергии реагентов, выделившейся при горении смеси синтез-газ/воздух (ΔH_{ch}) при различных способах инициирования горения.

Способ инициирования	Возбуждение N_2	Возбуждение CO	Возбуждение H_2	Нагрев
T_0 , К	300	300	300	585
T_{sh} , К	805	805	805	1040
E_s , эВ/мол.	0.039	0.033	0.014	0.062
E_m , кДж/г	0.15	0.13	0.05	0.24
T_{V_0} , К	2065	3970	3190	—
T_e , К	2860	2850	2825	2840
$P_e \times 10^5$, Па	4.2	4.2	4.1	3.0
ΔH_{ch} , кДж/г	1.97	1.99	2.05	1.92
η	0.08	0.07	0.03	0.13

Теперь проведём сравнение различных методов инициирования горения по количеству энергии, затраченной на инициирование, а также по количеству химической энергии реагентов, выделившейся в тепло во время горения смеси синтез-газ/воздух за наклонной ударной волной в случаях возбуждения колебаний H_2 , N_2 и молекул CO , а также при нагреве смеси. Будем сравнивать

эти методы инициирования горения при таких значениях подведённой к газу энергии, которые обеспечивают воспламенение смеси на длине $L_{in} = 0.5$ м за наклонной ударной волной для одинаковых значений параметров невозмущённого потока. Результаты вычислений представлены в Таблице 4.3, где даны температуры перед (T_0) и непосредственно за фронтом ударной волны (T_{sh}), удельная энергии, подводимая к одной молекуле смеси (E_s), удельная энергия, подводимая к единице массы газа (E_m), колебательная температура реагентов $T_{V_0}(M)$, химическая энергия, выделяющаяся при горении ΔH_{ch} , а также значения конечной температуры T_e и давления P_e .

Из таблицы 4.3 видно, что для того, чтобы воспламенить смесь на длине $L_{in} = 0.5$ м, требуется подвести в поступательные степени свободы реагентов достаточно большую энергию $E_s = 0.062$ эВ/молекула (0.24 кДж/г). Это означает, что поступательная температура газа перед ударной волной T_0 должна быть увеличена почти на 300 К. В то же время возбуждение колебаний молекулы H_2 позволяет сократить длину зоны индукции до 0.5 м при подведении в четыре раза меньшей, чем в случае нагрева, энергии $E_s = 0.014$ эВ/(молекулу) в колебания H_2 . Для того чтобы на длине $L_{in} = 0.5$ м зажечь смесь путём возбуждения колебаний молекул CO и N_2 , требуется подвести к газу энергию $E_s \approx 0.04$ эВ/(молекулу) или $E_m = 0.15$ кДж/г, что почти в 3 раза больше, чем требуется в случае возбуждения колебаний молекул H_2 , но в два раза меньше, чем потребовалось бы в случае нагрева.

Кроме того, в случае возбуждения колебаний молекул CO, N_2 и H_2 большая доля химической энергии реагентов может быть преобразована в тепловую энергию в ходе горения по сравнению с простым нагревом смеси. Увеличение ΔH_{ch} в случае возбуждения колебаний молекул N_2 , CO и H_2 по сравнению с инициированием горения путём нагрева смеси составляет 3, 4 и 7%, соответственно. Более интенсивное выделение тепла в сверхзвуковом потоке в случае возбуждения реагирующих молекул приводит к более значительным изменениям в газодинамических параметрах потока. Так значение

конечного давления в случае возбуждения колебаний молекулы H_2 в 1.4 раз выше, чем в случае нагрева. Существенно меньше в случае предварительного возбуждения колебаний молекул реагентов также величина $\eta = E_m/\Delta H_{ch}$, характеризующая эффективность метода инициирования горения (чем ниже η , тем выше эффективность вложения энергии).

Интересно выяснить, в чём причина такого преимущества возбуждения колебаний молекул H_2 , CO и N_2 в сокращении длины зоны индукции по сравнению с нагревом. Чтобы выяснить особенности механизма ускорения горения при возбуждении колебаний молекул H_2 , CO и N_2 , рассмотрим изменение мольных долей компонентов и колебательных температур за фронтом ударной волны в каждом из рассматриваемых случаев.

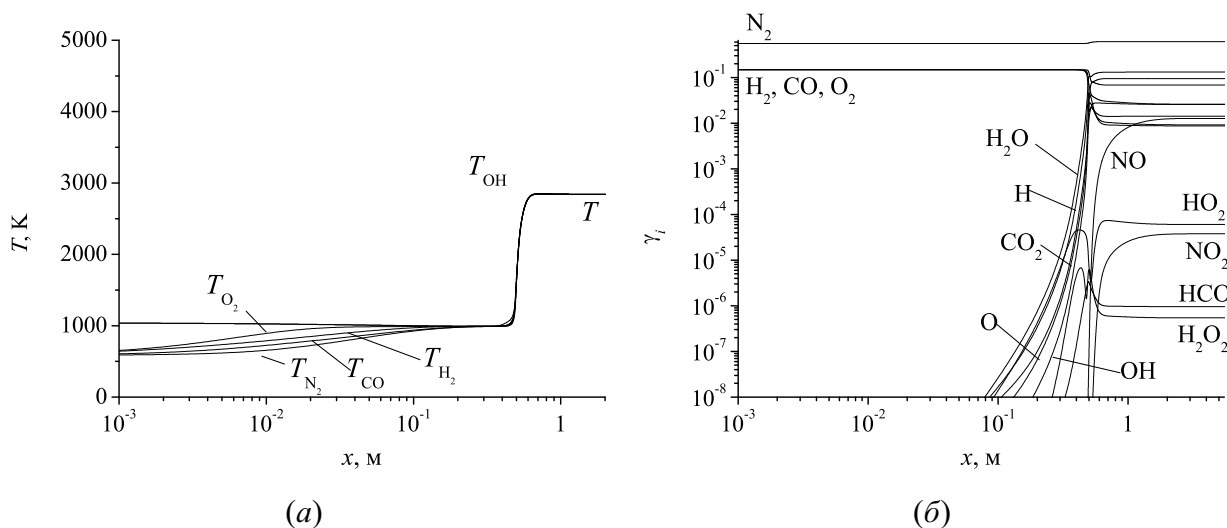


Рис. 4.10. Пространственные профили поступательной температуры газа T и колебательных температур $T_v(M)$ (а), а также мольных долей (б) компонентов смеси за фронтом ударной волны в случае нагрева невозмущённого потока до $T_0 = 585$ К ($E_m = 0.24$ кДж/г)

Рассмотрим сначала процессы, протекающие за наклонной ударной волной в случае подогрева невозмущённого потока до $T_0 = 585$ К. В этом случае, как следует из таблицы 4.3, воспламенение происходит на длине $L_{in} = 0.5$ м. На рис. 4.10, а показано изменение колебательных температур основных компонентов смеси и поступательной температуры за фронтом ударной волны, на рис. 4.10, б дано изменение мольных долей компонентов смеси в этом

случае. Видно, что хотя поступательная температура смеси сразу за ударной волной в этом случае достаточно высока ($T_{sh} = 1039$ K), однако из-за замедленного возбуждения колебаний молекул O_2 , CO и H_2 химические реакции начинают интенсивно протекать лишь на расстоянии $x \sim 0.1$ м от фронта ударной волны. При этом в зоне индукции доминируют компоненты CO_2 и H_2O . В случае нагрева смеси цепной процесс инициируется главным образом реакцией $CO + O_2(X^3\Sigma_g^-) = CO_2 + O$ (№42). Образование атомарного кислорода приводит к разветвлению цепи в ходе реакций $O_2(X^3\Sigma_g^-) + H = OH + O$ (№7) и $H_2 + O = OH + H$ (№10), в которых нарабатываются атомы H , O и радикалы OH . Рост концентрации атомов H происходит далее в основном вследствие протекания реакции продолжения цепи $H_2O + H = OH + H_2$ (№11). Реакция обрыва цепи $H + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M = HO_2(A'') + M$ приводит к убыли атомов H и тем самым задерживает воспламенение.

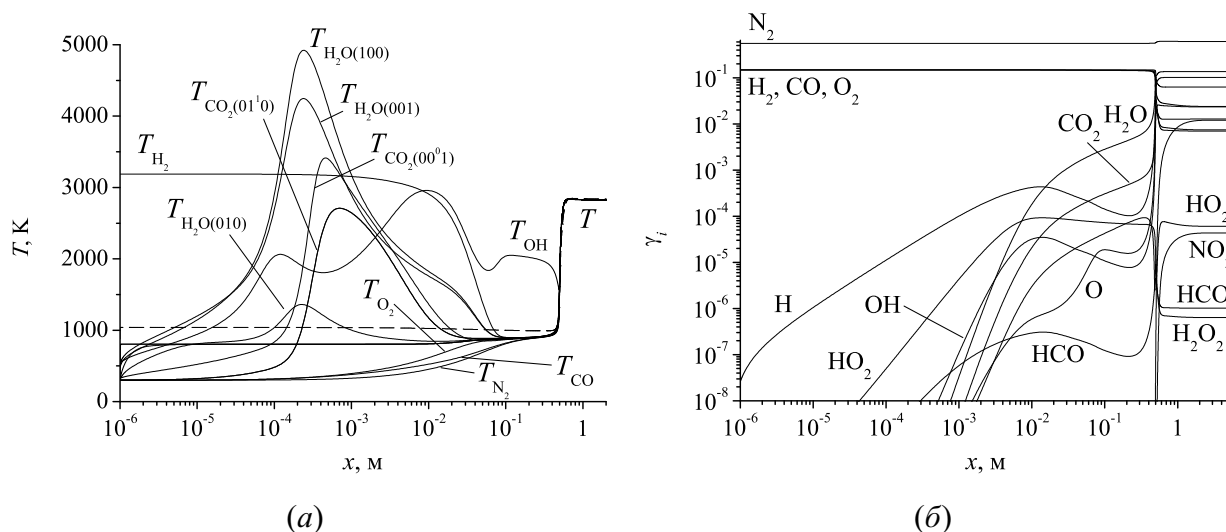


Рис. 4.11. Пространственные профили температуры газа T и колебательных температур $T_V(M)$ (сплошные кривые) (а), а также мольных долей (б) компонентов смеси за фронтом ударной волны в случае предварительного возбуждения колебаний молекул H_2 до $T_{V_0}(H_2) = 3190$ K ($E_m = 0.05$ кДж/г). Штриховой кривой показано изменение поступательной температуры в случае нагрева смеси, обеспечивающего ту же длину зоны индукции

Рассмотрим теперь процессы, протекающие за наклонной ударной волной в случае, когда имеет место предварительное возбуждение молекулярных

колебаний H_2 ($T_{V_0}(H_2)=3190$ K). В этом случае, как следует из таблицы 4.3, воспламенение также происходит на длине $L_{in} = 0.5$ м. На Рис. 4.11, *а* дано изменение поступательной T и колебательных $T_V(M)$ температур основных двухатомных компонентов смеси ($M=H_2, O_2, N_2, CO$), колебательных температур симметричной $T_V(H_2O(100))$, деформационной ($H_2O(010)$) и асимметричной $T_V(H_2O(001))$ мод молекулы H_2O , асимметричной $T_V(CO_2(00^01))$ и $T_V(CO_2(01^10))$ моды молекулы CO_2 за фронтом ударной волны в рассматриваемом случае. Здесь же показано изменение поступательной температуры в случае нагрева смеси, обеспечивающего ту же длину зоны индукции. Отметим, что колебательная температура деформационной моды молекулы H_2O $T_V(H_2O(010))$ близка к поступательной температуре, то есть эта мода фактически находится в равновесии с поступательными степенями свободы в рассматриваемых условиях. Видно, что колебательные температуры $T_V(H_2O(001))$, $T_V(H_2O(100))$, $T_V(CO_2(00^01))$ и $T_V(CO_2(01^10))$ намного больше T , т.е. соответствующие моды сильно возбуждены в зоне индукции. На рис. 4.11, *б* показано изменение мольных долей компонентов смеси в этом случае. При возбуждении колебаний молекулы $H_2(T_{V_0}(H_2)=3190$ K) основной реакцией инициирования цепи становится реакция $H_2(V)+M=H+N+M$. Именно эта реакция приводит к возникновению атомов H непосредственно за фронтом ударной волны. Атомы H иницируют реакции обрыва цепи $H+O_2(X^3\Sigma_g^-)+M=HO_2(A'')+M$ и $H+CO+M=HCO+M$. Именно поэтому после появления атомарного водорода в области за ударной волной концентрации HO_2 и HCO начинают увеличиваться очень быстро. Несколько позднее начинает играть заметную роль реакция разветвления цепи $H+HO_2=2OH$ и реакция продолжения цепи $H_2+OH=H_2O+H$. Накопление HO_2 иницирует возникновение атомов O в ходе реакции $H+HO_2=H_2O+O$. Атомарный кислород, в свою очередь, стимулирует реакции разветвления цепи $H_2+O=OH+H$ и $O_2+H=OH+O$. Лишь единственная реакция с участием молекулы CO $CO+OH=CO_2+H$ вносит вклад в образование атомов H при возбуждении ко-

лебания молекулы H_2 .

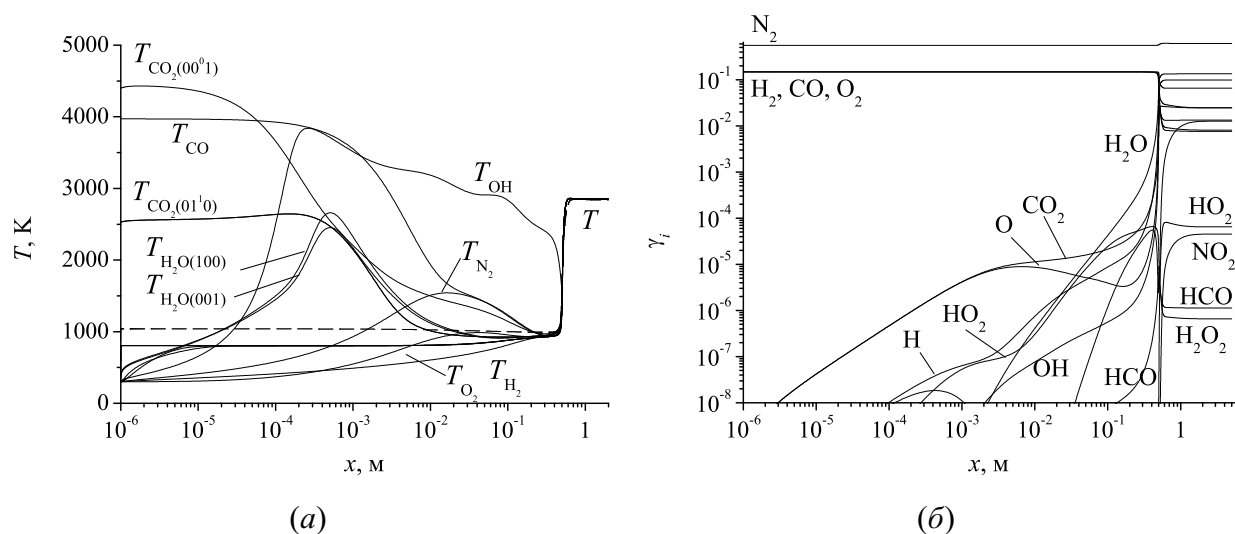


Рис. 4.12. Пространственные профили газовой температуры T и колебательных температур $T_v(M)$ (а), а также мольных долей (б) компонентов смеси за фронтом ударной волны в случае предварительного возбуждения колебаний молекул CO до $T_{V_0}(\text{CO})=3970$ К ($E_m = 0.13$ кДж/г). Штриховой кривой показано изменение поступательной температуры в случае нагрева смеси, обеспечивающего ту же длину зоны индукции

На рис. 4.12 дано изменение поступательных и колебательных температур основных компонентов смеси, а также мольных долей компонентов в зависимости от расстояния x от фронта ударной волны при $T_{V_0}(\text{CO})=3970$ К. При таком значении $T_{V_0}(\text{CO})$ длина зоны индукции такая же, как и при возбуждении молекулы H_2 до $T_{V_0}(\text{H}_2)=3190$ К. Видно, что в этом случае изменение мольных долей компонентов значительно отличается от случая предварительного возбуждения колебаний молекулы H_2 . При возбуждении молекул CO на начальном этапе развития цепного механизма в основном образуются атомы O и молекулы CO_2 , в то время как концентрации компонентов H , HO_2 и HCO , которые доминируют на этой стадии при предварительном возбуждении колебаний молекул H_2 , значительно меньше. Такая особенность в поведении мольных долей компонентов смеси объясняется увеличением скорости реакций $\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CO}_2 + \text{O}$ и $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ из-за возбуждения колебаний CO . Вследствие $V-V$ обменов также увеличиваются колеба-

тельные температуры $T_V(N_2)$ и $T_V(CO_2(00^01))$. Также был проведен анализ удельного вклада различных процессов в уменьшение среднего запаса колебательных квантов моды молекул $CO(V)$. Существенным здесь является то, что уменьшение T_{CO} на длине зоны индукции обусловлено не столько процессом $V-T$ -релаксации $CO(V=1)+M=CO(V=0)+M$, сколько квазирезонансным $V-V$ обменом молекул CO с молекулами N_2 . В результате, как можно видеть из рис. 4.12, *a*, на расстоянии от фронта ударной волны $x = 0.03$ м значения $T_V(CO)$ и $T_V(N_2)$ становятся практически равными.

Теперь перейдём к анализу механизма ускорения воспламенения при возбуждении колебаний молекул N_2 . Как известно, при анализе кинетики цепного процесса в термически равновесном случае молекулы N_2 принято рассматривать как инертную примесь [32]. Однако вследствие возможного колебательного возбуждения молекул N_2 и влияния этого возбуждения на скорости химических реакций с их участием, в нашу модель были добавлены реакции с участием компонентов N , N_2 , NO и NO_2 . Тем не менее, наши расчёты показали, что при начальной колебательной температуре молекул азота $T_{V_0}(N_2) < 2500$ К мольная доля атомов N на длине зоны индукции не превышает 10^{-13} . Поскольку только присутствие атомов N может привести к появлению в смеси активных атомов O , например, в реакциях $N+O_2=NO+O$, $N_2+O=NO+N$, $N+OH=NO+H$, то ясно, что эти процессы не могут повлиять на ускорение цепного процесса. Интересно выяснить, за счёт всё же происходит интенсификация процесса воспламенения при возбуждении колебаний молекул N_2 по сравнению со случаем простого нагрева.

На рис. 4.13, *a* показано изменение поступательных и колебательных температур основных компонентов смеси $T_V(M)$, на рис. 4.13, *б* мольных долей компонентов смеси в зависимости от расстояния x от фронта ударной волны при $T_{V_0}(N_2)=2065$ К. Видно, что в зоне индукции, вплоть до момента воспламенения колебательная температура азота остаётся сверхравновесной. Вследствие квазирезонансного межмолекулярного $V-V'$ обмена

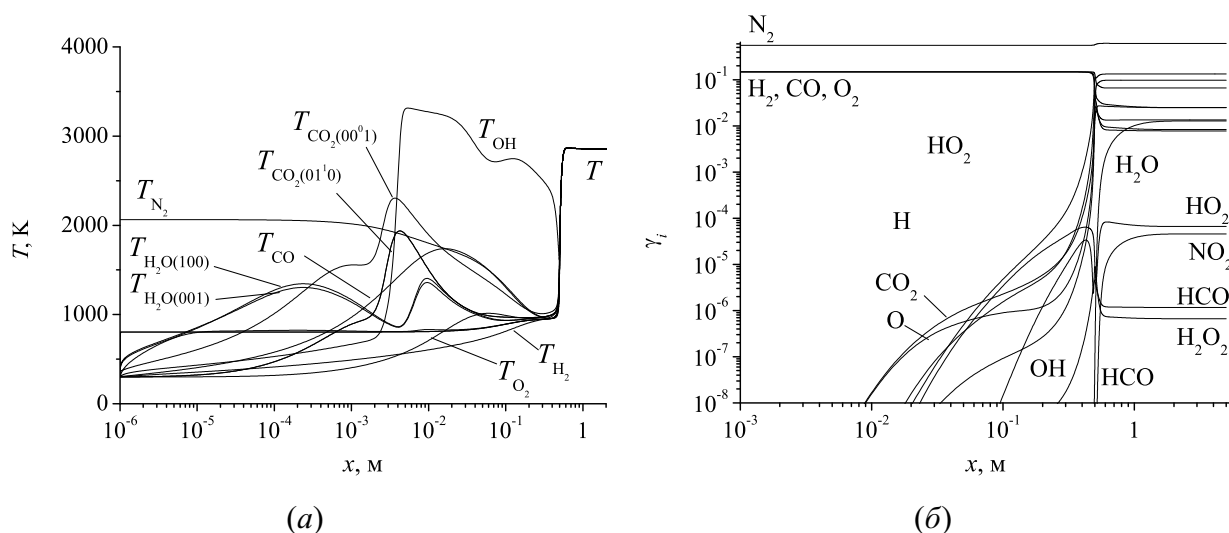


Рис. 4.13. Пространственные профили температуры T и колебательных температур $T_V(M)$ (а) и мольных долей (б) компонентов смеси за фронтом ударной волны в случае предварительного возбуждения колебаний молекул N_2 до $T_{V_0}(N_2)=2065$ К ($E_m = 0.15$ кДж/г)

$N_2(V=1)+CO(V=0)=N_2(V=0)+CO(V=1)$ происходит колебательное возбуждение молекул CO.

Проведенный анализ удельного вклада различных процессов в уменьшение среднего запаса колебательных квантов моды $N_2(V)$ на начальной стадии развития процесса воспламенения, т.е. сразу за фронтом ударной волн, показал, что 98% колебательной энергии азота в данном случае идёт на возбуждение колебаний молекул CO, и лишь 2% идёт на нагрев смеси. В результате колебательная температура CO на расстоянии 10^{-3} м от фронта ударной волны становится существенно сверхравновесной. Хотя в рассматриваемых условиях колебательная температура молекулы CO не превышает 1800 К, даже такого значения $T_V(CO)$ достаточно, чтобы увеличить константу скорости реакции $CO+O_2=CO_2+O$ в 5200 раз. Как видно из рис. 4.13, б, в результате появления в смеси возбуждённых молекул CO существенно ускоряется наработка активных атомов O, которые реагируют с молекулами H_2 в реакции разветвления цепи $H_2+O=OH+H$. В результате образуются радикалы OH и атомы H. Атомы O участвуют также в реакции рекомбинации $O+CO+M=CO_2+M$. Именно эта реакция ответственна за образование молекул CO_2 на начальном

этапе развития цепного процесса в области за ударной волной. Перед моментом воспламенения некоторый вклад в образование атомов О даёт также реакция $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Отметим, что из-за $V - V'$ обмена между $\text{N}_2(V)$ и молекулами СО и $V - T$ релаксации возбужденных молекул N_2 и СО, газовая температура увеличивается с 805 К сразу за фронтом ударной волны до 940 К перед моментом воспламенения, что также способствует сокращению длины задержки воспламенения.

Таким образом, предварительное возбуждение колебаний молекул H_2 , N_2 и СО позволяет значительно ускорить воспламенение и горение смеси синтез-газ/воздух в сверхзвуковом потоке за наклонной ударной волной. Данный эффект обусловлен интенсификацией цепных реакций главным образом из-за увеличения констант скорости реакций с участием колебательно-возбужденных молекул, и появлением новых каналов развития цепного механизма. Возбуждение колебаний реагирующих молекул H_2 , СО и N_2 намного более эффективно в смысле сокращения длины зоны индукции, чем простой нагрев смеси при одинаковом количестве подведённой энергии. Наибольшее влияние на ускорение цепных реакций в смеси синтез-газ/воздух наблюдается при возбуждении колебаний молекулы H_2 . В этом случае подвод к газу даже незначительной энергия $E_m = 0.05$ кДж/г (или 0.014 эВ/молекулу) позволяет воспламенить смесь при низкой температурой за фронтом ударной волны ($T_{sh} = 804$ К) и давлении, близким к атмосферному, на длине $L_{in} = 0.5$ м. Воспламенение смеси на том же самом расстоянии от фронта ударной волны требует подведения более чем в два раза большей энергии при возбуждении колебаний молекул N_2 или СО. Важно, что при этих же параметрах смеси воспламенение происходит на гораздо большей длине, если подвод энергии осуществляется в поступательные степени свободы молекул, т.е. идёт на нагрев смеси.

Заключение

Проведен квантово-химический анализ поверхностей потенциальной энергии реакций молекул CO, H₂, H₂O и атомов Н 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, H₂ и H₂O существенно (в 10^2 – 10^4 раз) быстрее, чем в основном электронном состоянии, а вероятность безызлучательного тушения молекулы O₂($a^1\Delta_g$) при столкновении с атомами Н составляет не более 10% от вероятности реакционного канала O₂($a^1\Delta_g$)+H=OH+O.

Предложенная ранее полуэмпирическая методика, позволяющая оценить константы скорости реакций с участием электронно-возбужденных молекул (атомов) в случае, когда аналогичные реакции с участием невозбужденных частиц известны, была обобщена на реакции, в ходе которых образуются электронно-возбужденные компоненты. Показана достаточно хорошая предсказательная способность данного метода.

Создана детальная кинетическая модель окисления смесей CO-воздух, CO-H₂O-воздух и CO-H₂-воздух при наличии в них электронно-возбужденных молекул O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) и проведено тестирование этой модели на известных экспериментальных данных по времени задержки воспламенения, изменению концентрации компонентов в проточном реакторе и за фронтом ударной волны. Показано, что, при интерпретации экспериментов по воспламенению смеси CO-O₂ в ударной трубе необходимо рассматривать процесс замедленного возбуждения электронных степеней свободы молекул кислорода, а в условиях термического равновесия вклад канала CO+O₂($a^1\Delta_g$)=CO₂+O является определяющим на периоде индукции даже при отсутствии предварительного возбуждения молекул O₂ в состояние O₂($a^1\Delta_g$).

На основе численного моделирования показано, что введение возбуж-

денных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси $CO-O_2$, $CO-H_2O-O_2$ и $CO-H_2-O_2$ приводит к ускорению окисления и, как следствие, позволяет значительно сократить время индукции (в десятки раз) и уменьшать температуру воспламенения (на 100-200 K) даже при малом содержании молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в кислороде. Установлено, что возбуждение молекул O_2 в состояние $O_2(a^1\Delta_g)$ более эффективно (в $10^2 - 10^4$) для ускорения процесса окисления смесей $CO-H_2O-O_2$ и $CO-H_2-O_2$, чем простой нагрев смеси. Определяющую роль в интенсификации воспламенения в таких смесях играют реакции инициирования и разветвления цепи с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$.

Проведён анализ возможности низкотемпературной конверсии монооксида углерода в углекислый газ во влажном воздухе при возбуждении молекул кислорода в состояние $O_2(a^1\Delta_g)$. Показано, что добавление даже небольшого количества молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ (0.01-0.02% от общего количества молекулярного кислорода) к смеси, содержащей примеси монооксида углерода, дает возможность осуществить быструю конверсию CO в CO_2 даже при температуре $T = 850...900$ K.

На основе разработанной термически-неравновесной кинетической модели проведено исследование механизмов интенсификации горения смеси синтез-газ/воздух в сверхзвуковом потоке за наклонной ударной волной при предварительном возбуждении колебаний молекул реагентов. Показано, что возбуждение колебаний молекул H_2 , N_2 и CO перед фронтом ударной волны позволяет гораздо более эффективно сократить зону индукции, чем простой нагрев смеси. Численный анализ показал, что предварительное возбуждение колебаний молекул H_2 , N_2 и CO позволяет увеличить эффективность преобразования химической энергии реагентов в тепловую энергию по сравнению со случаем инициирования горения путём нагрева смеси.

Проведён анализ влияния возбуждения молекулярных колебаний CO резонансным лазерным излучением с длиной волны 4.7 мкм на кинетику инициирования горения смесей синтез-газ/воздух. Определены диапазоны пара-

метров, 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.

Литература

- [1] *G. C. Light*. The effect of vibrational excitation on the reaction of $O(^3P)$ 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. Веденеев*. Константа скорости реакции $H+O_2(^1\Delta)=OH+O$ // *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 H_2+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 $O_2(a^1\Delta_g)$ 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 H_2+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] *A. M. Starik, A. S. Sharipov, N. S. Titova*. Intensification of syngas ignition through the excitation of CO molecule vibrations: a numerical study // *Jour-*

- nal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — Vol. 43. — P. 245501(14pp).
- [9] A. M. 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] A. Starik, A. Sharipov. Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 13. — P. 16424–16436.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] A. S. Sharipov, A. M. Starik. Analysis of the reaction and quenching channels in a H+O₂($a^1\Delta_g$) system // *Physica Scripta*. — 2013. — Vol. 88. — P. 058305(9pp).
- [17] A. M. Starik, N. S. Titova, A. S. Sharipov. Kinetic processes in H₂-O₂ and

- H₂-CO-O₂ 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.
- [18] *A. M. Starik, N. S. Titova, A. S. Sharipov.* Kinetic mechanism of H₂-O₂ ignition promoted by singlet oxygen O₂($a^1\Delta_g$) // Deflagrative and detonative combustion / Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov. — Torus Press, Moscow, 2010. — Pp. 19–42.
- [19] *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.
- [20] *А. М. Старик, Н. С. Титова, А. С. Шарипов.* Теоретический анализ кинетики реакций в смесях СО–Н₂–О₂ с участием электронно-возбужденных молекул О₂ // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А. М. Старика. — Москва: Торус-Пресс, 2011. — С. 160–177.
- [21] *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.
- [22] *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.

- [23] *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.
- [24] *Advanced Combustion Methods*, Ed. by F. J. Weinberg. — London: Academic Press, 1986.
- [25] *А. А. Селезнев, А. Ю. Алейников, В. В. Ярошенко.* Влияние радиолиза на смещение пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси // *Химическая физика*. — 1999. — Vol. 18. — Pp. 65–71.
- [26] *В. Я. Басевич, С. М. Козарко.* О механизме влияния продуктов тлеющего разряда на скорость распространения пламени водородно-кислородной смеси вблизи полуострова воспламенения // *Кинетика и катализ*. — 1966. — Vol. 7, no. 3. — Pp. 393–398.
- [27] *S. A. Bozhenkov, S. M. Starikovskaia, A. Yu. Starikovskii.* Nanosecond gas discharge ignition of H_2 - and CH_4 -containing mixtures // *Combustion and Flame*. — 2003. — Vol. 133. — Pp. 133–146.
- [28] *S. M. Starikovskaya.* Plasma Assisted Ignition and Combustion // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — Vol. 39. — Pp. R265–R299.
- [29] *S. Bowman, I. V. Adamovich, W. R. Lempert.* Effect of singlet delta oxygen production on the kinetics of low temperature repetitively pulsed nonequilibrium plasmas // *AIAA paper*. — 2011. — Pp. 2011–968.
- [30] *M. Lavid, Y. Nachshon, S. K. Gulati, J. G. Stevense.* Photochemical ignition of premixed hydrogen/oxygen mixtures with ArF laser // *Combustion Science and Technology*. — 1994. — Vol. 96. — P. 231–245.
- [31] *Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова.* 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.

- [32] *M. Chaos, F. L. Dryer. Syngas combustion kinetics and applications // Combustion Science and Technology.* — 2008. — Vol. 180. — Pp. 1053–1096.
- [33] *D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, R. L. Dickenson. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // Fuel Processing Technology.* — 2001. — Vol. 71. — Pp. 139–148.
- [34] *K. H. Casleton, R. W. Breault, G. A. Richards. System Issues and Tradeoffs Associated with Syngas Production and Combustion // Combustion Science and Technology.* — 2008. — Vol. 180. — Pp. 1013–1052.
- [35] *Synthesis Gas Combustion. Fundamentals and Applications, Ed. by T. C. Lieuwen, R. Yetter, V. Yang.* — CRC Press, 2010.
- [36] *H.C. Jagers, A. von Engel. The effect of electric fields on the burning velocity of various flames // Combustion and Flame.* — 1971. — Vol. 16. — Pp. 275–285.
- [37] *Д. В. Зацепин, С. М. Стариковская, А. Ю. Стариковский. Окисление водорода в стехеометрической водородовоздушной смеси в высокоскоростной волне ионизации // Химическая физика.* — 2001. — Vol. 20, no. 7. — Pp. 66–99.
- [38] *N. Chintala, R. Meyer, A. Hicks et al. Non-thermal ignition of premixed hydrocarbon-air flows by nonequilibrium RF plasma // Journal of Propulsion and Power.* — 2005. — Vol. 21, no. 4. — P. 583–590.
- [39] *R. Kato, I. Kimura. Numerical simulation of flame-stabilization and combustion promotion by plasma jets in supersonic air streams // Proceedings of the 26th International Symposium on Combustion.* — Pittsburg: The Combustion Institute, 1996. — P. 2941–2947.
- [40] *K. Takita. Ignition and flame-holding by oxygen , nitrogen and argon plasma torches in supersonic airflow // Combustion and Flame.* — 2002. — Vol. 128. — P. 301–313.
- [41] *U. Maas, B. Raffel, J. Wolfrum. Observation and simulation of laser ignition processes in O₂-O₃ and H₂-O₂ mixtures // Proceedings of the Combustion*

- Institute*. — 1986. — Vol. 21. — P. 1869.
- [42] *M. A. Tanoff, M. D. Smooke, R. E. Teets, J. A. Seel*. Computational and experimental studies of laser-induced thermal ignition in premixed ethylene-oxidiz // *Combust. Flame*. — 1995. — Vol. 103. — P. 253–280.
- [43] *R. C. Brown*. A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // *Combustion and Flame*. — 1985. — Vol. 62, no. 1. — P. 1–12.
- [44] *В. Я. Басевич, А. А. Беляев*. Расчет увеличения скорости водородно-кислородного пламени при добавках синглетного кислорода // *Химическая физика*. — 1989. — Т. 8, № 8. — С. 1124–1127.
- [45] *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.
- [46] *R. A. Sultanov, N. Balakrishnan*. Oxygen chemistry in the interstellar medium: the effect of vibrational excitation of H_2 in the $\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2$ reaction // *Astrophysical Journal*. — 2005. — Vol. 629. — Pp. 305–310.
- [47] *J. Ma, H. Guo, C. Xie et al.* State-to-state quantum dynamics of the $\text{H}(^2\text{S}) + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{OH}(X^2\Pi)$ reaction on the first excited state of $\text{HO}_2(A^2A')$ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 13. — Pp. 8407–8413.
- [48] *А. М. Старик, Н. С. Титова*. Низкотемпературное инициирование детонационного горения газовых смесей в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекулярного кислорода в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ // *Доклады академии наук*. — 2001. — Т. 380, № 3. — С. 332–337.
- [49] *А. М. Старик, Н. С. Титова*. Об интенсификации окисления богатых метановоздушных смесей при возбуждении молекул O_2 в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ // *Кинетика и катализ*. — 2006. — Т. 47, № 4. — С. 504–513.
- [50] *T. Ombrello, S. H. Won, Y. Ju, S. Williams*. Flame propagation enhancement

- by plasma excitation of oxygen. Part II: Effects of $O_2(a^1\Delta_g)$ // *Combustion and Flame* . — 2010. — Vol. 157. — P. 1916–1928.
- [51] *W. Sun, M. Uddi, T. Ombrello et al.* Effects of non-equilibrium plasma discharge on counterflow diffusion flame extinction // *Proceedings of Combustion Institute*. — 2011. — Vol. 33. — P. 3211–3218.
- [52] *А. М. Старик, Н. С. Тимова.* О возможности уменьшения порога воспламенения горючих смесей путем селективного возбуждения молекулярных колебаний исходных реагентов // *Доклады академии наук*. — 2000. — Т. 370, № 1. — С. 38–42.
- [53] *А. М. Старик, Н. С. Тимова.* Об уменьшении температуры воспламенения молекулярных систем при неравновесном возбуждении колебательных степеней свободы реагирующих молекул // *Кинетика и катализ*. — 2000. — Т. 41, № 5. — С. 650–657.
- [54] *А. М. Старик, Н. С. Тимова.* О кинетических механизмах инициирования горения водородо-воздушных смесей в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекулярных колебаний исходных реагентов // *Журнал технической физики*. — 2001. — Т. 71, № 8. — С. 1–12.
- [55] *J. Daiber, H. Thompson, T. Falk.* The efficiency of CO vibrational excitation in a self-sustained CW glow discharge // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. — 1976. — Vol. 12. — Pp. 686 – 693.
- [56] *Н. Г. Басов, В. А. Данилычев, В. А. Долгих.* Предельный удельный энерговклад в водород и роль VV -процессов // *Квантовая электроника*. — 1986. — Т. 13, № 6. — С. 1161–1168.
- [57] *B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra et al.* Kinetic model of a low-pressure N_2 - O_2 flowing glow discharge // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 1995. — Vol. 23, no. 4. — P. 750–768.
- [58] *А. М. Старик, Н. С. Тимова.* О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении элек-

- тронных степеней свободы лазерным излучением // *Журнал технической физики*. — 2003. — Т. 73, № 3. — С. 59–68.
- [59] *J. M. Simmie*. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2003. — Vol. 29, no. 6. — Pp. 599–634.
- [60] *G. Hadman, H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood*. The explosive oxidation of carbon monoxide at lower pressures // *Proceedings of Royal Society A*. — 1932. — Vol. 138(835). — Pp. 297–311.
- [61] *P. G. Dickens, J. E. Dove, J. W. Linnett*. Explosion limits of the dry carbon monoxide + oxygen reaction. // *Transactions of Faraday Society*. — 1964. — Vol. 60. — Pp. 539–552.
- [62] *R. S. Brokaw*. Ignition kinetics of the carbon monoxide – oxygen reaction. // 11th Symposium on Combustion / Combustion Institute. — Pittsburgh, Pennsylvania: 1967. — Pp. 1063–1073.
- [63] *W. Tsang, R. F. Hampson*. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1986. — Vol. 15, no. 3. — Pp. 1087–1280.
- [64] *M. L. Rightley, F. A. Williams*. Burning velocities of CO flames // *Combustion and Flame*. — 1997. — Vol. 110. — Pp. 285–297.
- [65] *N. N. Semenov*. Chain Reactions. — Clarendon Press, Oxford, 1935.
- [66] *Н. Н. Семёнов*. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- [67] *M. A. Mueller, T. J. Kim, R. A. Yetter, F.L. Dryer*. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 1999. — Vol. 31, no. 10. — Pp. 113–125.
- [68] *J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, F. L. Dryer*. An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 2004. — Vol. 36. — Pp. 566–575.
- [69] *M. O’Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie et al.* A comprehensive model-

- ing study of hydrogen oxidation // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 2004. — Vol. 36. — Pp. 603–622.
- [70] G. Del Alamo, F. A. Williams, A. L. Sanchez. Hydrogen-oxygen induction times above crossover temperatures // *Combustion Science and Technology*. — 2004. — Vol. 176. — Pp. 1599–1626.
- [71] I. Gy. Zsely, J. Zador, T. Turanyi. Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2005. — Vol. 30. — Pp. 1273–1281.
- [72] A. A. Konnov. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // *Combustion and Flame*. — 2008. — Vol. 152. — Pp. 507–528.
- [73] Z. Hong, D. F. Davidson, R. K. Hanson. An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements // *Combustion and Flame*. — 2011. — Vol. 158. — P. 633–644.
- [74] K. Shimizu, A. Hibi, M. Koshi et al. Updated Kinetic Mechanism for High-Pressure Hydrogen Combustion // *Journal of Propulsion and Power*. — 2011. — Vol. 27, no. 2. — Pp. 383–395.
- [75] A. L. Sanchez, F. A. Williams. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2014.
- [76] A. M. Starik, B. I. Lukhovitskii. Mechanisms of the IR laser initiation of combustion in a supersonic H₂/O₃/O₂ flow // *Kinetics and Catalysis*. — 2006. — Vol. 47, no. 3. — P. 333–340.
- [77] J. V. Michael, J. W. Sutherland, L. B. Harding, A. F. Wagner. Initiation in H₂/O₂: rate constants for H₂+O₂ → H+HO₂ at high temperature // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2000. — Vol. 28. — Pp. 1471–1478.
- [78] E. P. Dougherty, H. Rabitz. Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen–oxygen combustion // *Journal of Chemical Physics*. — 1980. — Vol. 72, no. 12. — Pp. 6571–6586.

- [79] Н. Г. Даутов, А. М. Старик. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси H_2 -воздух за ударными волнами // *Теплофизика высоких температур*. — 1993. — Vol. 31, no. 2. — Pp. 297–306.
- [80] U. C. Sridharan, L. X. Qui, F. Kaufman. Kinetics and product channels of the reactions of HO_2 with O and H atoms at 296 K // *Journal of Physical Chemistry*. — 1982. — Vol. 86. — Pp. 4569–4574.
- [81] L. F. Keyser. Absolute rate constant and branching fractions for the $\text{H} + \text{HO}_2$ reaction from 245 to 300 K // *Journal of Physical Chemistry*. — 1986. — Vol. 90. — Pp. 2994–3003.
- [82] J. Warnatz. Rate coefficients in C/H/O system // *Combustion Chemistry* / Ed. by W. C. Gardiner Jr. — Springer, Heidelberg, Germany, 1984. — Pp. 197–361.
- [83] M. Filatov, W. Reckien, S. D. Peyerimhoff, S. Shaik. What are the reasons for the kinetic stability of a mixture of H_2 and O_2 ? // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2000. — Vol. 104. — P. 12014–12020.
- [84] S. H. Mousavipour, V. Saheb. Theoretical study on the kinetic and mechanism of $\text{H} + \text{HO}_2$ reaction. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 2007. — Vol. 80, no. 10. — Pp. 1901–1913.
- [85] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2005. — Vol. 34, no. 3. — Pp. 757–1397.
- [86] Z. Hong, D. F. Davidson, E. A. Barbour, R. K. Hanson. A new shock tube study of the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ reaction rate using tunable diode laser absorption of H_2O near $2.5 \mu\text{m}$ // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2011. — Vol. 33. — Pp. 309–316.
- [87] T. C. Germann, W. H. Miller. Quantum mechanical pressure-dependent reaction and recombination rates for $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$, HO_2 // *Journal of Physical Chemistry A*. — 1997. — Vol. 101. — Pp. 6358–6367.

- [88] *J. Troe*. Detailed modeling of the temperature and pressure dependence of the reaction $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})\rightarrow\text{HO}_2(+\text{M})$ // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2000. — Vol. 28. — Pp. 1463–1469.
- [89] *R. W. Bates, D. M. Golden, R. K. Hanson, C. T. Bowman*. Experimental study and modeling of the reaction $\text{H}+\text{O}_2+\text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$) at elevated pressures and temperatures between 1050 and 1250 K // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 3. — Pp. 2191–2393.
- [90] *S. R. Sellevag, Yu. Georgievskii, J. A. Miller*. The temperature and pressure dependence of the reactions $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$ and $\text{H}+\text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(+\text{M})$ // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2008. — Vol. 112. — P. 5085–5095.
- [91] *J. M. Goodings, A. N. Hayhurst*. Heat release and radical recombination in premixed fuel-lean flames of $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. Rate constants for $\text{H}+\text{OH}+\text{M}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{M}$ and $\text{HO}_2+\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ // *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*. — 1988. — Vol. 84. — Pp. 745–762.
- [92] *W. G. Browne, D. R. White, G. R. Smookler*. A study of the chemical kinetics of shock heated $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ mixtures // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 1969. — Vol. 12. — P. 557–567.
- [93] *G. Dixon-Lewis, D. J. Williams*. Comprehensive chemical kinetics. Gas-Phase combustion. // Ed. by C. H. Bamford, C. F. H. Tipper. — Elsevier, 1977. — Pp. 1–248.
- [94] *A. M. Dean, D. C. Steiner, E. E. Wang*. A shock tube study of the $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ and $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Ar}$ systems. // *Combustion and Flame*. — 1978. — Vol. 32. — Pp. 73–83.
- [95] *R. A. Yetter, F. L. Dryer, H. Rabitz*. A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics // *Combustion Science and Technology*. — 1991. — Vol. 79. — Pp. 97–128.
- [96] *S. G. Davis, A. V. Joshi, H. Wang, F. Egolfopoulos*. An optimized kinetic model of H_2/CO combustion // *Proceedings of the Combustion Institute*. —

2005. — Vol. 30. — Pp. 1283–1292.
- [97] *P. Saxena, F. A. Williams*. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide // *Combustion and Flame*. — 2006. — Vol. 145. — Pp. 316–323.
- [98] *F. L. Dryer, M. Chaos*. Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications // *Combustion and Flame*. — 2008. — Vol. 152. — Pp. 293–299.
- [99] *J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov et al.* A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 2007. — Vol. 39. — Pp. 109–136.
- [100] *H. Sun, S. I. Yang, G. Jomaas, C. K. Law*. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2007. — Vol. 31. — Pp. 439–446.
- [101] *G. Mittal, C. J. Sung, M. Fairweather et al.* Significance of the HO₂ + CO reaction during the combustion of CO + H₂ mixtures at high pressures // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2007. — Vol. 31. — Pp. 419–427.
- [102] *R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox et al.* Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. Supplement IV // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1992. — Vol. 21, no. 6. — Pp. 1125–1568.
- [103] *R. F. Heidner, C. E. Gardner, T. M. El-Sayer et al.* Temperature dependence of O₂(¹Δ)+O₂(¹Δ) and I(²P_{1/2})+O₂(¹Δ) energy pooling // *Journal of Chemical Physics*. — 1981. — Vol. 74. — Pp. 5618–5626.
- [104] *H. V. Lilenfeld, P. A. G. Carr, F. E. Hovis*. Energy pooling reactions in the oxygen–iodine system // *Journal of Chemical Physics*. — 1984. — Vol. 81, no. 12. — Pp. 5730–5736.
- [105] *P. M. Borrell, P. Borrell, K. R. Grant, M. D. Pedley*. Rate constants for the energy-pooling and quenching reactions of singlet molecular oxygen at high

- temperatures // *Journal of Physical Chemistry*. — 1982. — Vol. 86, no. 5. — Pp. 700–703.
- [106] А. И. Дидюков, Ю. А. Кулагин, Л. А. Шелепин, В. Н. Ярыгина. Анализ скоростей процессов с участием молекул синглетного кислорода // *Квантовая электроника*. — 1989. — Т. 16, № 5. — С. 892–904.
- [107] J. P. Singh, J. Bachar, D. W. Setser, S. Rosenwaks. Electronic-to-vibrational energy-transfer studies of singlet molecular oxygen 1. $O_2(a^1\Delta_g)$. // *Journal of Physical Chemistry*. — 1985. — Vol. 89. — Pp. 5347–5353.
- [108] S. Du, J. Leng, J. Wang et al. Study on collisional deactivation of $O_2(^1\Delta_g)$ by H_2 and D_2 // *Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 383. — P. 83–85.
- [109] W. Hack, H. Kurzke. Kinetic study of the elementary chemical reaction $H(^2S_{1/2}) + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow OH(^2\Pi) + O(^3P)$ in the gas phase // *Journal of Physical Chemistry*. — 1986. — Vol. 90. — Pp. 1900–1906.
- [110] N. A. Popov. Effect of singlet oxygen $O_2(a^1\Delta_g)$ molecules produced in a gas discharge plasma on the ignition of hydrogen–oxygen mixtures // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2011. — Vol. 201. — P. 045002(11pp).
- [111] H. S. Johnston, C. Parr. Activation energies from bond energies. I. Hydrogen Transfer Reactions. // *Journal of American Chemical Society*. — 1963. — Vol. 85. — Pp. 2544–2551.
- [112] S. W. Mayer, L. Schieler. Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons // *Journal of Physical Chemistry*. — 1968. — Vol. 72. — Pp. 2628–2631.
- [113] N. Washida, H. Akimoto, M. Okuda. Formation of singlet state molecular oxygen in the reaction of $H + O_2$ // *Journal of Physical Chemistry*. — 1978. — Vol. 82. — Pp. 18–21.
- [114] R. Sayos, C. Oliva, M. Gonzalez. Ab initio CASPT2//CASSCF study of the $O(^1D)+H_2O(X^1A_1)$ reaction // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 115, no. 19. — Pp. 8828–8837.
- [115] A. A. Westenberg, J. M. Roscoe, N. DeHaas. Rate measurements on $N +$

- $\text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ and $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ // *Chemical Physics Letters*. — 1970. — Vol. 7. — Pp. 597 – 599.
- [116] R. L. Brown. An upper limit for the rate of destruction of $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ by atomic hydrogen // *Journal of Geophysical Research*. — 1970. — Vol. 75, no. 19. — Pp. 3935–3936.
- [117] K. Schofield. The rate of destruction of $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ by atomic hydrogen // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 1972. — Vol. 4, no. 3. — Pp. 255–264.
- [118] C. Schmidt, H. I. Schiff. Reactions of $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ with atomic nitrogen and hydrogen // *Chemical Physics Letters*. — 1973. — Vol. 23. — Pp. 339–342.
- [119] L. T. Cupitt, G.A. Takacs, G. P. Glass. Reaction of hydrogen atoms and $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 1982. — Vol. 14. — P. 487–497.
- [120] D. J. Giachardi, G. W. Harris, R. P. Wayne. Excited state formation in the $\text{H} + \text{O}_2$ system // *Chemical Physics Letters*. — 1975. — Vol. 32. — Pp. 586–588.
- [121] K. J. Holstein, E. H. Fink, J. Wildt et al. Mechanism of $\text{HO}_2(\text{A}^2\text{A}')$ excitation in various chemical systems // *Journal of Physical Chemistry*. — 1983. — Vol. 87. — Pp. 3943–3948.
- [122] S. R. Langhoff, R. L. Jaffe. Theoretical study of the four lowest doublet electronic states of the hydroperoxyl radical: Application to photodissociation // *Journal of Chemical Physics*. — 1979. — Vol. 71. — Pp. 1475–1486.
- [123] О. В. Скребков, С. П. Каркач. Колебательная неравновесность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной // *Кинетика и катализ*. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 388–396.
- [124] A. Li, D. Xie, R. Dawes et al. Global potential energy surface, vibrational spectrum, and reaction dynamics of the first excited ($\tilde{\text{A}}^2\text{A}'$) state of HO_2 // *Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 133. — P. 144306.
- [125] I. Glaschick-Schimpf, W. Hans, U. Schurath. Bunsentagung, Bielefeld 84. —

1983.

- [126] *J. R. Podolske, H. S. Johnston.* Rate of the resonant energy-transfer reaction between $O_2(^1\Delta_g)$ and HOO // *Journal of Physical Chemistry*. — 1983. — Vol. 87. — Pp. 628–634.
- [127] *W. Hack, H. Kurzke.* The production of $H(^2S)$ atoms on the energy-transfer reaction of $O_2(^1\Delta_g)$ with $HO_2(A'')$ // *Chemical Physics Letters*. — 1984. — Vol. 104, no. 1. — Pp. 93–96.
- [128] *А. М. Старик, О. В. Таранов.* О кинетике образования озона в средней атмосфере при воздействии излучения с $\lambda=1,27$ мкм и $\lambda=762$ нм // *Химическая физика*. — 1999. — Т. 18, № 3. — С. 15–26.
- [129] *L. B. Harding, S. J. Klippenstein, A. W. Jasper.* Ab initio methods for reactive potential surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2007. — Vol. 9. — P. 4055–4070.
- [130] *M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al.* General atomic and molecular electronic structure system // *Journal of Computational Chemistry*. — 1993. — Vol. 14. — Pp. 1347–1363.
- [131] *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.
- [132] *J. E. Frederick, R. J. Cicerone.* Dissociation of metastable O_2 as a potential source of atmospheric odd oxygen // *Journal of Geophysical Research*. — 1985. — Vol. 90. — Pp. 10733–10738.
- [133] *J. T. Herron, D. S. Green.* Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. — 2001. — Vol. 21, no. 3. — Pp. 459–481.
- [134] *А. М. Старик, Н. С. Титова, И. В. Арсентьев.* Comprehensive analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma

- composition behind strong shock waves // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2010. — Vol. 19. — P. 015007.
- [135] Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — Москва: Наука, 1980. — С. 512.
- [136] K. F. Herzfeld, F. O. Rice. Dispersion and absorption of high-frequency sound waves // *Physical Review*. — 1928. — Vol. 31, no. 4. — Pp. 691–695.
- [137] H. Bethe, E. Teller. Deviations from thermal equilibrium in shock waves // *Aberden Proving Ground B. R. L. Report*. — 1941. — P. 117.
- [138] Я. Б. Зельдович. Теория ударных волн и введение в газодинамику. — М.: Изд. АН СССР, 1946.
- [139] А. М. Старик, Н. С. Титова. О механизмах низкотемпературного иницирования горения смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (воздух) при возбуждении колебательных степеней свободы исходных реагентов // *Химическая физика*. — 2000. — Т. 19, № 9. — С. 61–70.
- [140] A. M. Starik, B. I. Lukhovitsky, N. S. Titova. Initiation of combustion by laser-induced excitation of molecular vibrations of reactants // *Journal of Russian Laser Research*. — 2006. — Vol. 27, no. 6. — P. 533–551.
- [141] А. М. Старик, Б. И. Луховицкий, Н. С. Титова. О механизмах иницирования горения в смесях $\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{воздух}/\text{O}_3$ при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением // *Кинетика и катализ*. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 368–387.
- [142] В. Д. Русанов, А. А. Фридман. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — С. 415.
- [143] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — 4 изд. — М.: Наука, 1989.
- [144] И. Майер. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул. — Бином. Лаборатория Базовых Знаний, 2006.
- [145] C. Moller, M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems // *Physical Review*. — 1934. — Vol. 46. — Pp. 618–622.

- [146] *R. J. Bartlett*. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry // *Journal of Physical Chemistry*. — 1989. — Vol. 93. — Pp. 1697–1708.
- [147] *B. O. Roos*. The complete active space self-consistent-field method and its applications in electronic structure calculations. // *Advances in Chemical Physics*. — 1987. — Vol. 68. — Pp. 399–445.
- [148] *В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, А. И. Резников, С. Я. Уманский*. Термические бимолекулярные реакции в газах. — М.: Наука, 1976.
- [149] *R. P. Bell*. The Tunnel Effect in Chemistry. — Chapman and Hall, London, 1980.
- [150] NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.5.
- [151] *K. H. Becker, W. Groth, U. Schurath*. The quenching of metastable $O_2(^1\Delta_g)$ and $O_2(^1\Sigma_g^+)$ molecules // *Chemical Physics Letters*. — 1971. — Vol. 8. — Pp. 259–262.
- [152] *E. J. Dunlea, R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara*. Kinetic Studies of the Reactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with Several Atmospheric Molecules // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2005. — Vol. 109. — Pp. 3912–3920.
- [153] *J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson*. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. // *Journal of Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 110. — Pp. 2822–2828.
- [154] *R. P. Tuckett, P. A. Freedman, W. J. Jones*. The emission bands of HO_2 between 1.43 and 1.51 μm // *Molecular Physics*. — 1979. — Vol. 37. — Pp. 379–401.
- [155] *N. K. Srinivasan, M. C. Su, J. W. Sutherland et al.* Reflected Shock Tube Studies of High-Temperature Rate Constants for $OH + NO_2 \rightarrow HO_2 + NO$ and $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2006. — Vol. 110. — Pp. 6602–6607.

- [156] Z. Hong, S. S. Vasu, D. F. Davidson, R. K. Hanson. Experimental study of the rate of $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ at high temperatures using the reverse reaction // *Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — Vol. 114. — Pp. 5520–5525.
- [157] C. Gonzalez, J. Theisen, L. Zhu et al. Kinetics of the Reaction between OH and HO_2 on the Singlet Potential Energy Surface // *Journal of Physical Chemistry*. — 1991. — Vol. 95. — Pp. 6784–6792.
- [158] C. Gonzalez, J. Theisen, H. B. Schlegel et al. Kinetics of the reaction between OH and HO_2 on the triplet potential energy surface // *Journal of Physical Chemistry*. — 1992. — Vol. 96. — Pp. 1767–1774.
- [159] J. Bertran. Some fundamental questions in chemical reactivity // *Theoretical Chemistry Accounts*. — 1998. — Vol. 99. — Pp. 143–150.
- [160] C. Gonzalez, B. H. Schlegel. An improved algorithm for reaction path following. // *Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 90. — Pp. 2154–2162.
- [161] A. A. Granovsky. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *Journal of Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 134. — P. 214113.
- [162] L. D. Landau, E. M. Lifshitz. Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Vol. 3. — Pergamon Press, New York, 1977.
- [163] D. G. Fedorov, S. Koseki, M. W. Schmidt, M. S. Gordon. Spin-orbit coupling in molecules: Chemistry beyond the adiabatic approximation // *International Reviews in Physical Chemistry*. — 2003. — Vol. 22(3). — P. 551–592.
- [164] R. W. Carr. Comprehensive Chemical Kinetics. // Ed. by N. J. B. Green. — Elsevier, 2007. — Vol. 42. — P. 43–99.
- [165] R. Zellner, K. Erler, D. Field. Kinetics of the recombination reaction $\text{OH} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ at low temperatures. // *Symposium (International) on Combustion Proceedings*. — 1977. — Vol. 16. — Pp. 939–948.
- [166] S. Javoy, V. Naudet, S. Abid, C. E. Paillard. Elementary reaction kinetics

- studies of interest in H_2 supersonic combustion chemistry // *Experimental Thermal and Fluid Science*. — 2003. — Vol. 27. — Pp. 371–377.
- [167] Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978.
- [168] A. Burcat, B. Ruscic. Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables, ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division. — 2005.
- [169] B. L. Wang, H. Olivier, H. Gronig. Ignition of shock-heated H_2 -air-steam mixtures // *Combustion and Flame*. — 2003. — Vol. 133. — P. 93–106.
- [170] И. П. Курмусов, А. М. Старик. Численное моделирование отражения плоской ударной волны от стенки в релаксирующем газе // *Теплофизика высоких температур*. — 1989. — Т. 27, № 5. — С. 962–968.
- [171] A. M. Starik. Kinetics of gaseous hydrocarbon fuel combustion and thermally nonequilibrium effects // *Deflagative and detonative combustion* / Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov. — Torus Press, 2010. — Pp. 55–76.
- [172] K. G. P. Sulzmann, B. F. Myers, E. R. Bartle. CO oxidation. I. Induction period preceding CO_2 formation in shock-heated $CO-O_2-Ar$ mixtures. // *Journal of Chemical Physics*. — 1965. — Vol. 42. — Pp. 3969–3979.
- [173] B. F. Myers, K. G. P. Sulzmann, E. R. Bartle. Oxidation of CO. II. Influence of H_2 on the induction period preceding rapid CO_2 formation in shock-heated $CO-O_2-Ar$ mixtures. // *Journal of Chemical Physics*. — 1965. — Vol. 43. — Pp. 1220–1228.
- [174] J. T. Herbon, R. K. Hanson, D. M. Golden, C. T. Bowman. A shock tube study of the enthalpy of formation of OH // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2002. — Vol. 29. — Pp. 1201–1208.
- [175] D. A. Masten, R. K. Hanson, C. T. Bowman. Shock tube study of the reaction $H+O_2 \rightarrow OH+O$ using OH laser absorption // *Journal of Physical*

- Chemistry*. — 1990. — Vol. 94. — Pp. 7119 – 7128.
- [176] R. R. Craig. A shock tube study of the ignition delay of hydrogen-air mixtures near the second explosion limit // *Report AFAPL-TR-66-74*. — 1966.
- [177] A. D. Snyder, J. Robertson, D. L. Zanders, G. B. Skinner. Shock tube studies of fuel-air ignition characteristics // *Report AFAPL-TR-65-93*. — 1965.
- [178] M. Slack, A. Grillo. Investigation of Hydrogen-Air Ignition Sensitized by Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide // *NASA Report CR-2896*. — 1977.
- [179] E. Schultz, J. Shepherd. Validation of Detailed Reaction mechanisms for detonation Simulation // *California Institute of Technology Graduate Aeronautical Laboratory Technical Report FM 99-5: 230*. — 2000.
- [180] R. K. Lyon, J. E. Hardy, W. V. Holt. Oxidation kinetics of wet CO in trace concentrations. // *Combustion and Flame*. — 1985. — Vol. 61. — Pp. 79–86.
- [181] W. C. Gardiner Jr., M. McFarland, K. Morinaga et al. Initiation rate for shock heated hydrogen-oxygen-carbon monoxide-argon mixtures as determined by OH induction time measurements. // *Journal of Physical Chemistry*. — 1971. — Vol. 75. — Pp. 1504–1509.
- [182] A. M. Starik, V. E. Kozlov, N. S. Titova. On mechanisms of a flame velocity increase upon activation of O₂ molecules in electrical discharge // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2008. — Vol. 41, no. 12. — P. 125206 (8pp).
- [183] A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, N. N. Yuryshchev. Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Vol. 40. — P. R25–R61.
- [184] А. М. Старик, П. С. Кулешов, Н. С. Титова. Кинетика инициирования горения водородно-воздушной смеси с примесью озона лазерным излучением ультрафиолетового диапазона // *Журнал технической физики*. — 2008. — Т. 78, № 2. — С. 95–102.
- [185] Ю. А. Кулагин. Активные среды для газодинамических лазеров // *Труды ФИАН / Под ред. Н. Г. Басова*. — Т. 107. — 1979. — С. 110–178.

- [186] *P. L. Varhese, R. K. Hanson*. Tunable infrared diode laser measurements of line strengths and collision widths of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ at room temperature // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 1980. — Vol. 24. — Pp. 479–489.
- [187] Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме, Под ред. Г. Г. Черного, С. А. Лосева. — М.: Изд. МГУ, 1995. — С. 350.
- [188] *Н. М. Кузнецов*. Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982. — С. 221.
- [189] *H. J. Mick, M. Burmeister, P. Roth*. Atomic resonance absorption spectroscopy measurements on high-temperature CO dissociation kinetics // *AIAA Journal*. — 1993. — Vol. 31. — Pp. 671–676.
- [190] *А. М. Старик, Н. С. Титова*. Численный анализ кинетики горения водородовоздушных смесей с добавками NH_3 , CH_4 и C_2H_6 за ударными волнами // *Физика горения и взрыва*. — 2000. — Т. 36, № 3. — С. 31–38.
- [191] *Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова*. Термически неравновесные процессы при воспламенении углеводородно-воздушных смесей за ударными волнами // *Химическая физика*. — 2008. — Т. 27, № 9. — С. 66–76.

Приложение А

Константы скорости химических реакций, дополнительно учитываемые при колебательном возбуждении молекул реагентов

Таблица А.1. Список химических реакций включенных в модель и соответствующие константы скорости реакций

№	Реакция	k_q^+ , (см ³ /моль) ⁿ⁻¹ с ⁻¹			k_q^- , (см ³ /моль) ⁿ⁻¹ с ⁻¹			Лит.
		A_q^+	n_q^+	E_{aq}^+	A_q^-	n_q^-	E_{aq}^-	
Реакции с С								
1	CO + M = C + O + M	4.28×10 ²⁷	-3.1	129120	-	-	-	[189]
2	CO + CO = CO ₂ + C	2.3×10 ⁹	0.5	65710	-	-	-	[187]
3	C ₂ + M = C + C + M	3.7×10 ¹⁴	0	69900	-	-	-	[187]
4	CO + O = C + O ₂	3.9×10 ¹³	-0.18	69200	-	-	-	[85]
5	CO + C = C ₂ + O	2.0×10 ¹⁷	-1	58000	-	-	-	[187]
Реакции с N, N ₂ , NO, NO ₂								
6	OH + NO ₂ = NO + HO ₂	1.0×10 ¹¹	0.5	6000	3.0×10 ¹²	0.5	1200	[7]
7	OH + NO = H + NO ₂	2.0×10 ¹¹	0.5	15500	3.5×10 ¹⁴	0.0	740	[7]
8	O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)+NO = O + NO ₂	1.0×10 ¹²	0.0	23570	1.0×10 ¹³	0.0	300	[7]
9	NO ₂ + M = NO + O + M	1.1×10 ⁶	0.0	32710	1.1×10 ¹⁵	0.0	940	[7]
10	NO + M = N + O + M	5.25×10 ¹⁷	-0.5	75600	1.0×10 ¹⁷	-0.5	0	[7]
11	N ₂ + M = N + N + M	3.72×10 ²¹	-1.6	111270	7.94×10 ¹⁹	-1.6	0	[7]
12	O + N ₂ = N + NO	1.74×10 ¹⁴	0	38455	3.98×10 ¹³	0	500	[7]
13	O + NO = N + O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)	1.51×10 ⁹	1.0	19440	6.46×10 ⁹	1	3150	[7]
14	H + NO = N + OH	1.7×10 ¹⁴	0	24500	4.5×10 ¹³	0	0	[7]
15	NO ₂ + N = 2NO	3.6×10 ¹²	0	0	1.1×10 ¹¹	0	39200	[7]
16	2NO ₂ = 2NO + O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)	2.0×10 ¹²	0	13500	1.2×10 ⁹	0	-530	[7]
17	O ₃ + NO = NO ₂ + O ₂ (X ³ Σ _g ⁻)	1.2×10 ¹²	0	1400	–	–	–	[7]
18	N + CO ₂ = NO + CO	1.9×10 ¹¹	0	1715	–	–	–	[7]

Здесь A_q , n_q и E_{aq} — коэффициенты для вычисления констант скорости прямых (+) и обратных (-) процессов в аррениусовской форме $k_q^{+(-)} = A_q T^{n_q} \exp(-E_{aq}/T)$, T — температура газа, A_q — предэкспоненциальный фактор, а E_{aq} — энергия активации q -ой реакции. Для реакций с отсутствующими в Таблице 2.1 коэффициентами для k_q^- величина константы скорости обратной реакции вычислялась через константу равновесия.