

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Титова Наталия Сергеевна

**Исследование воспламенения и горения
водорода и метана в газовых потоках при
возбуждении электронных степеней свободы
молекул кислорода**

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова”

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор А.Б. Ватажин,
доктор физико-математических наук
С.М. Фролов

Ведущая организация: Учреждение РАН Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится 2 марта 2012 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д.501.001.89 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, аудитория 16-10.

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

Автореферат разослан “_25_” января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.501.001.89,
доктор физико-математических наук



А.Н. Осипцов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Интенсификация процессов воспламенения и горения различных топлив в высокоскоростных потоках, поддержание устойчивого горения в широком диапазоне изменения параметров, стимулирование горения бедных смесей – исключительно важные задачи для создания новых более эффективных камер сгорания для двигателей воздушных и наземных транспортных систем различного назначения и энергетических установок с низким уровнем эмиссии экологически опасных компонентов. Достаточно давно известен метод инициирования горения, основанный на искровом зажигании горючей смеси, который используется в двигателях внутреннего сгорания и в газотурбинных двигателях уже длительное время.

Однако в последние годы проявляется значительный интерес к использованию других физических методов воздействия на реагирующую смесь с тем, чтобы ускорить процесс воспламенения. Так, например, обсуждается возможность интенсификации цепных реакций в молекулярных системах, а, следовательно, и процессов воспламенения и горения, путем возбуждения внутренних степеней свободы реагирующих молекул [1-3]. Интерес к этой проблеме обусловлен 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 [4, 5]. При этом возникает большое число взаимосвязанных процессов, в которых колебательное или электронное возбуждение может тем или иным способом передаваться от одного компонента к другому и, таким образом, влиять как на локальные, так и на интегральные характеристики процесса горения. При этом реализуются так называемые энергетически разветвленные цепные реакции. В последнее время на этом направлении исследований был достигнут значительный прогресс. Связано это, в первую очередь, с интенсивным развитием физико-химической кинетики и изучением неравновесных процессов с участием возбужденных атомов и молекул.

В данной работе рассматривается метод интенсификации горения, основанный на возбуждении метастабильных электронных состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекул O_2 , которые с высокой эффективностью можно получить в специально организованном электрическом разряде [6, 7] или при воздействии резонансного лазерного излучения [8]. Поскольку молекулярный кислород (или воздух) является окислителем большинства используемых в промышленности топлив, то данный метод может оказаться эффективным во многих практических приложениях. Всё это определяет актуальность исследований по кинетике процессов в реагирующих средах при наличии в них возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, созданию новых детальных реакционных механизмов в случае возбуждения электронных состояний молекул O_2 либо элек-

трическим разрядом, либо резонансным лазерным излучением, а также оценке эффективности этого метода интенсификации горения.

Цель и задачи исследования

Целью работы является численное исследование возможности ускорения воспламенения (в том числе в сверхзвуковом потоке) и увеличения скорости ламинарного пламени в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух при возбуждении молекул O_2 в метастабильные электронные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, а также определение энергетической эффективности этого метода инициирования горения. Для достижения поставленной цели в работе ставились следующие задачи:

1. разработать детальные кинетические модели окисления водорода и метана в воздухе при наличии в рассматриваемых смесях электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$;
2. изучить механизмы развития цепного процесса в этих смесях при различных параметрах газовой смеси;
3. исследовать влияние возбуждения молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ при импульсном воздействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda_l=1.268$ мкм и 762 нм, соответственно, на время задержки воспламенения, а также на температуру воспламенения в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух;
4. исследовать неравновесные процессы за фронтом наклонной ударной волны в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух при возбуждении электронных состояний молекул O_2 резонансным лазерным излучением и провести анализ возможности существенного сокращения длины зоны индукции в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны;
5. проанализировать возможность использования метода возбуждения молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ для ускорения конверсии обогащенных топливом метано-воздушных смесей в синтез-газ (H_2+CO) или для осуществления этого процесса при более низкой температуре;
6. изучить влияние наличия возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух на скорость и концентрационные пределы распространения ламинарного пламени;
7. провести сравнение энергетической эффективности метода интенсификации горения, основанного на возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, и метода, основанного на нагреве газа;

Научная новизна

1. Предложена полуэмпирическая методика расчета константы скорости реакции с участием электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, в случае, когда константа скорости аналогичной реакции с участием молекулы O_2 , находящейся в основном электронном состоянии $X^3\Sigma_g^-$, известна.

2. Созданы детальные кинетические модели окисления водородно-воздушных и метано-воздушных смесей при наличии в них электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Проведено тестирование разработанных кинетических моделей на имеющихся экспериментальных данных, в том числе и при наличии в смеси возбужденных молекул O_2 , и дано объяснение наблюдаемых в экспериментах эффектов.
3. Проведено планирование эксперимента по влиянию возбужденных молекул O_2 на процесс горения водородно-кислородной смеси, а именно, определены параметры течения смеси H_2-O_2 в проточном реакторе, при которых можно визуально наблюдать влияние наличия молекул синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$, генерируемого в электрическом разряде, на длину задержки воспламенения.
4. С использованием разработанных моделей проведено исследование влияние возбуждения молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ на время задержки воспламенения в замкнутом реакторе и на длину задержки воспламенения в сверхзвуковом потоке за наклонной ударной волной в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух. Показано, что наличие в горючей смеси электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ приводит к сокращению задержки воспламенения и к уменьшению температуры воспламенения рассматриваемых смесей. Также продемонстрирована возможность интенсификации процесса конверсии метана в синтез-газ (H_2+CO) при возбуждении молекул O_2 .
5. Изучено влияние присутствия молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на скорость и концентрационные пределы распространения ламинарного пламени в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух различного состава и показана возможность существенного (до 20-70%) увеличения скорости ламинарного пламени даже при небольшом содержании молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в O_2 .
6. Исследованы механизмы протекания цепных реакций при горении смесей H_2 -воздух и CH_4 -воздух, содержащих в небольшом количестве электронно-возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Показано, что определяющую роль в интенсификации воспламенения и горения в таких смесях играют реакции инициирования и разветвления цепи с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$.
7. Установлено, что для рассмотренных в работе горючих смесей метод интенсификации горения, основанный на возбуждении молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, намного эффективнее метода, основанного на нагреве смеси, при одинаковой подведенной к газу энергии.

Практическая значимость

Созданные кинетические модели могут быть использованы при разработке новых высокоэффективных систем зажигания горючих смесей и управления процессом горения, в том числе поддержания стабильного горения при изменяющихся параметрах газа в камерах сгорания авиационных и ракетных

двигателей и в двигателях внутреннего сгорания. Разработанные кинетические модели могут применяться при разработке новых методов снижения эмиссии загрязняющих веществ при горении углеводородных топлив в реактивных двигателях, энергоустановках и двигателях внутреннего сгорания. Эти модели могут использоваться также в плазмохимии, лазерной физике, при моделировании процессов, протекающих в верхней и средней атмосфере, при управлении химико-технологическими процессами.

Достоверность результатов диссертационной работы обусловлена корректностью и обоснованностью применяемых моделей, контролем сходимости численных решений и сопоставлением полученных результатов с экспериментальными данными.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. детальные кинетические модели для описания процессов, протекающих при иницировании воспламенения и горения смесей H_2 -воздух и CH_4 -воздух путем возбуждения молекул O_2 в метастабильные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$;
2. результаты численного исследования влияния возбуждения молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ при импульсном воздействии лазерного излучения на время задержки воспламенения, а также на температуру воспламенения в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух;
3. обоснование возможности существенного сокращения длины зоны индукции в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны при иницировании горения смесей H_2 -воздух и CH_4 -воздух путем возбуждения электронных состояний молекул O_2 резонансным лазерным излучением;
4. анализ возможности использования метода интенсификации горения, основанного на возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, для ускорения конверсии обогащенных топливом метано-воздушных смесей в синтез-газ (H_2+CO) или для осуществления этого процесса при более низкой температуре;
5. результаты численного исследования влияния наличия молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух на скорость и концентрационные пределы распространения ламинарного пламени;
6. анализ механизмов развития цепного процесса при иницировании горения смесей H_2 -воздух и CH_4 -воздух путем возбуждения молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$;
7. сравнительный анализ эффективности метода интенсификации горения, основанного на возбуждении молекул O_2 в электронные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, и метода, основанного на нагреве смеси.

Апробация работы

Основные результаты докладывались на 21 российской и международной конференциях:

1. International Colloquium on Control of Detonation Processes, 4–7 July 2000, Moscow, Russia;
2. VIII Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике, 23–29 августа 2001, Пермь, Россия;
3. International Colloquium on Advances in Confined Detonations, 2–5 July 2002, Moscow, Russia;
4. VI International School-Seminar “Nonequilibrium Processes and their Applications”, 31 August – 5 September 2002, Minsk, Belarus;
5. 25th International Congress on High-Speed Photography and Photonics, 29 September - 4 October, 2002, Beaune, France;
6. International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution, 8–11 July 2003, St. Petersburg, Russia;
7. 7th International Conference on Laser Ablation, October 5–10, 2003, Crete, Greece;
8. International Colloquium on Application of Detonation for Propulsion, 6–9 July 2004, St. Petersburg, Russia;
9. International Workshop “Nonequilibrium processes in combustion and plasma based technologies”, 21–26 August 2004, Minsk, Belarus;
10. 17th International Symposium on Air Breathing Engines, 4–9 September 2005, Munich, Germany;
11. 2nd International Symposium on Nonequilibrium Processes, Combustion and Atmospheric Phenomena, 3–7 October 2005, Sochi, Russia;
12. ICONO/LAT, 28 May - 1 June 2007, Minsk, Belarus;
13. 3rd International Symposium on Non-Equilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena, 25–29 June 2007, Sochi, Russia;
14. IEEE International Conference on Plasma Science, 15–19 June 2008, Karlsruhe, Germany;
15. 7th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, 7–11 July 2008, St.-Petersburg, Russia;
16. 6th International Colloquium on Pulse and Continuous Detonations, 10–12 November 2008, Moscow, Russia;
17. 6th International Seminar on Flame Structure, Brussels, Belgium, 14–17 September 2008;
18. 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Germany, 26 - 31 July 2009;
19. 22nd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, 27–31 July 2009, Minsk, Belarus;
20. 4th International Symposium on Non-Equilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena, Sochi, Russia, 5–9 October 2009;

21. III Международная научно-техническая конференция "АВИАДВИГАТЕЛИ XXI ВЕКА", 30 ноября-3 декабря 2010, ЦИАМ, Москва, Россия.

Разработанные в диссертационной работе кинетические модели окисления смесей H_2 -воздух и CH_4 -воздух при наличии в них молекул синглетного кислорода используются различными исследовательскими группами Украины, Беларуси, Франции, США. Реакции с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и соответствующие им константы скорости включены в кинетическую базу данных [9].

Результаты работы обсуждались на семинаре по механике сплошных сред под руководством академика РАН А.Г. Куликовского, проф. В.П. Карликова и чл.-корр. РАН О.Э. Мельника в НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова в 2011 г.

Публикации и личный вклад автора

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 29 работах [A1-A29], в том числе в 23 статьях [A1-A23] в рекомендованных ВАК журналах. Во всех работах соискателю принадлежит участие в постановке задачи, численном моделировании и анализе результатов. Все положения, выносимые на защиту, получены лично соискателем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа изложена на 176 листах, содержит 65 рисунков, 12 таблиц и список библиографических ссылок из 188 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор работ, посвященных изучению элементарных химических процессов с участием молекул синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, а также экспериментальным и теоретическим исследованиям по влиянию электронно-возбужденных молекул O_2 на горение. Здесь же дается представление о современных методах получения синглетного кислорода.

Использование различных физических воздействий для управления процессами горения давно привлекает внимание ученых. Прежде всего, изучается влияние электрического разряда и лазерного излучения. С точки зрения воздействия, которое они могут оказывать на горючую смесь, можно выделить несколько механизмов: ионизация, образование активных атомов и радикалов, нагрев, а также возбуждение колебательных или электронных

состояний молекул. На сегодняшний день наиболее перспективным с точки зрения воздействия на процесс инициирования горения и детонации и, в то же время, наименее энергоемким является селективное возбуждение колебательных и электронных степеней свободы молекул.

Впервые влияние предварительной активации кислорода тлеющим электрическим разрядом на скорость распространения пламени в бедной водородно-воздушной смеси при низком давлении было обнаружено в [10]. Авторы связывали этот эффект с наличием в продуктах разряда молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. И лишь в последние годы были проведены эксперименты [11, A21], в которых непосредственно изучалось влияние $O_2(a^1\Delta_g)$ на процесс горения смесей $H_2-O_2-Ar(He)$ и $C_2H_4-O_2-Ar(He)$. Во всех работах наблюдалось промо-тирующее действие молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на процесс воспламенения и горения.

Первая кинетическая модель, призванная объяснить экспериментально наблюдаемое в [10] увеличение скорости пламени в водородно-воздушной смеси, была предложена в [2]. Расчеты относительного увеличения скорости пламени при добавке молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ качественно соответствовали 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: (1) электронно-поступательную релаксацию молекул $O_2(a^1\Delta_g)$; (2) диссоциацию $O_2(a^1\Delta_g)$; (3) образование молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в так называемом пулинг-процессе; а также (4) химические реакции с молекулами $O_2(b^1\Sigma_g^+)$.

В 2001 году совместно с научным руководителем была предложена идея интенсификации цепных реакций в горючих смесях путем возбуждения молекул O_2 в метастабильные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ резонансным лазерным излучением [A3]. Для теоретического обоснования этой идеи требовались соответствующие кинетические модели. Однако, модель [2] для водородно-воздушной смеси требовала пересмотра на основе современных данных по кинетике элементарных процессов. Необходимым было тестирование модели на экспериментальных данных. Кинетические механизмы, описывающие горение даже самых простых углеводородов, например метана, при наличии в смеси синглетного кислорода, в литературе вообще отсутствовали.

Поэтому разработка детальных кинетических моделей, проверенных на экспериментальных данных и позволяющих предсказать характеристики горения водорода и углеводородов в воздухе при наличии в смеси электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, является важной задачей научных исследований. Эти модели могут также использоваться при анализе процессов за фронтом ударных волн, распространяющихся в средних и верхних слоях атмосферы Земли, Марса, Венеры, в различных химико-технологических процессах, при проектировании и создании новых более эффективных двигателей и энергетических установок.

Во **второй главе** на основе общей схемы цепного процесса проведено теоретическое обоснование интенсификации процесса горения и уменьшения температуры воспламенения горючих смесей при возбуждении внутренних степеней свободы реагирующих молекул. Здесь также описана предложенная полуэмпирическая методика, позволяющая оценить константу скорости реакции с участием электронно-возбужденной молекулы (или атома), в случае, когда константа скорости соответствующей реакции с невозбужденной молекулой известна.

Возбуждение колебательных или электронных степеней свободы реагирующих молекул приводит к снижению барьера эндотермических реакций [12]. Пусть константа скорости обменной реакции $AB+C=A+BC$ имеет Аррениусовский вид $k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/T)$, где T – температура газа, E_a – энергия активации этой реакции. Согласно [12] поверхность потенциальной энергии для прямой реакции можно представить в виде (рис. 1)

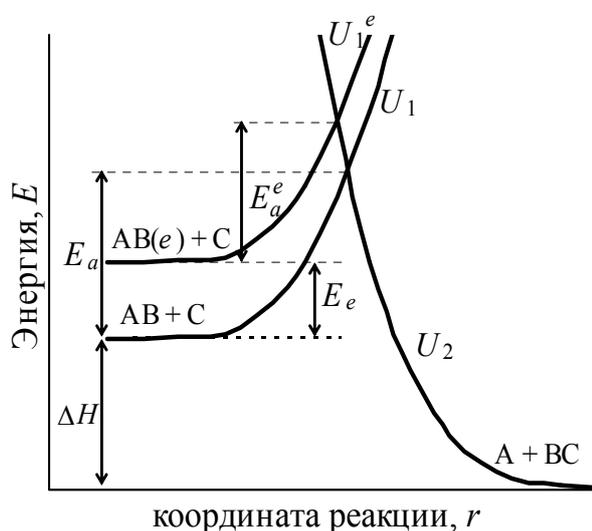


Рис. 1. Энергетическая диаграмма экзотермической обменной реакции $AB+C=A+BC$ при участии невозбужденной AB и возбужденной $AB(e)$ молекул.

при участии невозбужденной молекулы

$$U_1^e = \Delta H + E_e + E_a \exp(r/r_1). \quad (1)$$

Будем считать, что форма потенциальной поверхности U_1^e реакции с участием электронно-возбужденной молекулы аналогична форме потенциальной поверхности U_1 для молекулы в основном электронном состоянии (в общем случае это предположение может не выполняться). Для многих реакций [12] $r_1=r_2$. В этом случае в точке пересечения потенциальных поверхностей $U_1^e = U_2$, и справедливо соотношение

$$E_a t^2 + (\Delta H + E_e)t - (\Delta H + E_a) = 0, \quad (2)$$

$$U_1 = \Delta H + E_a \exp(r/r_1),$$

где ΔH – тепловой эффект реакции. Потенциальная поверхность для обратной реакции при этом будет иметь следующий вид

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

Здесь r_1 и r_2 – радиусы действия обменных сил для реагентов и продуктов соответственно. При протекании реакции $AB(e)+C=A+BC$ с участием молекулы $AB(e)$, возбужденной в электронное состояние ‘e’ с энергией возбуждения E_e , поверхность потенциальной энергии сместится вверх на величину E_e по отношению к соответствующей поверхности для реак-

где $t = \exp(r/r_1)$. Подставляя решение уравнения (2) в (1), для энергии активации E_a^e реакции $AB(e)+C=A+BC$ получаем следующее выражение

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

Константу скорости реакции с участием молекулы $AB(e)$ записываем в виде $k_e(T) = A \cdot T^n \exp(-E_a^e/T)$, где $E_a^e < E_a$.

Проведено сравнение рассчитанных по данной методике констант скоростей реакций с участием возбужденных молекул с экспериментально измеренными или рассчитанными другими методами (в том числе и методами квантовой химии) значениями.

Например, константа скорости реакции инициирования цепи в метано-воздушной смеси $CH_4+O_2(a^1\Delta_g)=CH_3+HO_2$ рассчитывалась с помощью “bond-energy-bond-order” [13] и *ab initio* [14] методов. В частности, в [14] сделан вывод, что энергия активации реакции с участием синглетного кислорода меньше, чем при взаимодействии метана с кислородом, находящемся в основном электронном состоянии.

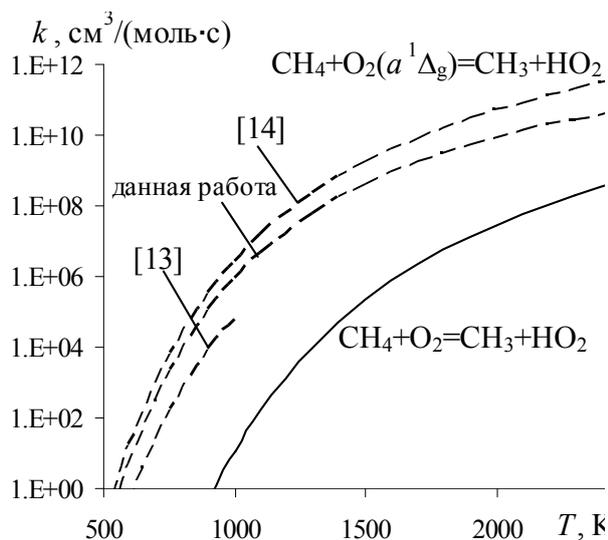


Рис. 2. Константы скорости реакций $CH_4+O_2=CH_3+HO_2$ и $CH_4+O_2(a^1\Delta_g)=CH_3+HO_2$ (сплошная и штриховые линии), рассчитанные различными методами.

Расчет константы скорости реакции по предложенной в диссертационной работе методике дает выражение, которое неплохо согласуется с полученными в [13, 14] значениями (рис. 2).

Следует отметить, что предложенный метод расчета константы скорости реакции с участием возбужденных молекул применим только для реакций с высоким активационным барьером, когда $E_e < E_a$. Для реакций, в которых энергия активации реакции с невозбужденной молекулой E_a близка или меньше энергии возбужденного состояния E_e , этот метод занижает значения констант скоростей.

Третья глава содержит описание разработанной в данной работе кинетической модели воспламенения и горения смеси H_2 -воздух, содержащей электронно-возбужденные молекулы O_2 , а также сравнение результатов расчета по этой модели с экспериментальными данными как для обычной смеси H_2 -воздух, так и для водородно-воздушной смеси, содержащей молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Здесь же проводится исследование влияния возбуждения

молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ на время индукции и температуру воспламенения смеси в адиабатическом реакторе, а также на длину задержки воспламенения за ударной волной и на скорость распространения ламинарного пламени. Проводится анализ механизмов, ответственных за интенсификацию процесса горения, и сравнительный анализ эффективности метода интенсификации горения, основанного на возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, и обычного теплового метода инициирования горения.

Представлена детальная кинетическая модель окисления смеси H_2 -воздух при неравновесном возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, включающая химические реакции, в том числе с электронно-возбужденными молекулами $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и атомами $O(^1D)$, а также процессы электронно-электронного обмена и электронно-поступательной релаксации. При построении кинетической модели для констант скоростей реакций, где это возможно, использовались экспериментальные данные. В отсутствии таких данных, константы скоростей реакций с участием возбужденных компонентов определялись по методике, предложенной в главе 2. Константы скоростей обратных реакций вычислялись через константу равновесия на основе принципа детального равновесия. Для определения константы равновесия были рассчитаны статистические суммы для электронно-возбужденных компонентов $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $O(^1D)$ и на их основе определены приведенные энергии Гиббса, входящие в выражение для константы равновесия.

Тестирование модели проводилось на доступных экспериментальных данных по времени задержки воспламенения, скорости распространения ламинарного пламени и эволюции концентрации различных компонентов за фронтом отраженной ударной волны и в проточном реакторе для обычной смеси H_2 - O_2 (воздух), а также на имеющихся экспериментальных данных в смеси H_2 - O_2 , содержащей молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ [10, 15, A21]. Тестирование показало, что модель правильно описывает все наблюдаемые в экспериментах особенности процессов окисления, воспламенения и горения как в обычных смесях H_2 - O_2 (воздух), так и в смесях, содержащих молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$.

Так в [10] исследовалось влияние образующихся в тлеющем разряде молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на скорость распространения ламинарного пламени U_n в очень бедных смесях H_2 - O_2 при низком давлении. Расчет, также как и эксперимент, показал увеличение скорости распространения пламени (таблица 1). Причем расчетное значения U_n увеличивается сильнее для смеси с меньшей концентрацией H_2 , что наблюдалось и в эксперименте. Отличие между рассчитанными

Таблица 1. Скорость ламинарного пламени для различных смесей H_2 - O_2 .

мольная доля H_2	U_n , см/с расчет	U_n^{dis} , см/с расчет	U_n^{dis}/U_n	
			расчет	эксперимент [10]
10.5%	17.07	36.51	2.14	1.66
8.5%	6.07	16.91	2.78	1.92

ми и измеренными значениями U_n могут быть объяснены тем, что параметры тлеющего разряда в эксперименте точно не известны, и состав кислородной плазмы вычислен приближенно.

Анализ результатов работы [15], в которой изучалось тушение полученных в разряде молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ различными компонентами, в том числе и молекулами H_2 , показал, что авторы [15] неправильно интерпретировали результаты эксперимента, предположив, что уменьшение концентрации молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ за фронтом ударной волны обусловлено лишь процессом тушения $O_2(a^1\Delta_g)$. Это привело их к нефизичному значению константы скорости этого процесса, поскольку не были учтены химические реакции с участием возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, которые могут протекать в смеси H_2-O_2 при $T > 600$ К. Расчет по представленной в диссертационной работе кинетической модели с общепринятым значением константы тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ молекулами H_2 позволил описать динамику уменьшения концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$, полученную в эксперименте при всех значениях T за фронтом ударной волны.

Изменение длины задержки воспламенения при введении в водородно-воздушную смесь молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ впервые было зарегистрировано в [A21]. Для экспериментального исследования влияния синглетного кислорода на длину зоны индукции был выбран метод, основанный на организации стационарного горения в проточном реакторе низкого давления, на вход которого отдельно подаются холодные газообразные водород и кислород. При этом

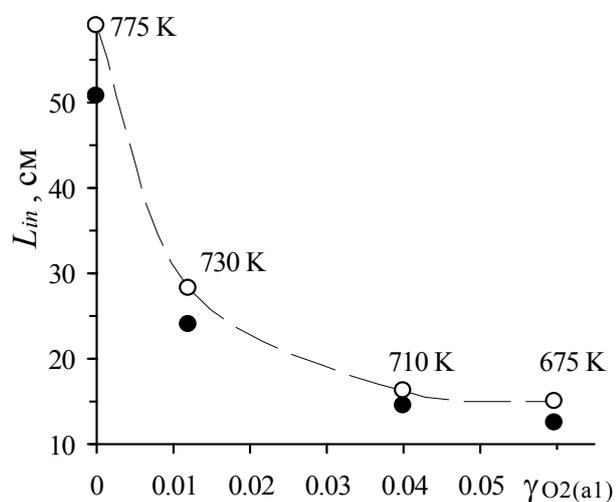


Рис. 3. Длина зоны индукции L_{in} в смеси $H_2/O_2=5/2$ с $P_0=10$ Торр, $u_0=17$ м/с в зависимости от мольной доли молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в потоке молекулярного кислорода. ● – эксперимент [A21], линия – расчет. Над расчетными точками даны значения температуры газа перед сечением воспламенения.

молекулярный кислород мог подвергаться действию разряда, который генерирует возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$. Предварительно было проведено планирование эксперимента и показано, что для обеспечения воспламенения обычной водородно-кислородной смеси на длине реактора 70 см при скорости потока 10-20 м/с, стенки реактора надо нагревать до 700-1000 К. При наличии же 5% $O_2(a^1\Delta_g)$ в потоке кислорода можно ожидать пятикратного уменьшения длины зоны воспламенения. Проведенные эксперименты полностью подтвердили результаты расчета. На рис. 3 показана длина зоны индукции смеси H_2-O_2 как функция мольной доли молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в молекулярном кислороде, полученная в

эксперименте [A21] и рассчитанная по модели данной работы. Следует отметить, что вследствие неоднородности изменения температуры газа по продольной координате реактора, воспламенение при наличии молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси происходило не только на более коротком расстоянии от начала реактора, но и при более низкой температуре.

Проведен анализ процесса воспламенения смеси H_2 -воздух при воздействии импульса резонансного лазерного излучения на покоящуюся среду. Для определения параметров газа в центральной области лазерного пучка, на основе полной системы уравнений, включающих процессы макро- и микропереноса, действующих в поле импульса лазерного излучения, выделены характерные времена определяющих процессов и проведена их оценка при исследуемых в работе параметрах среды $P_0=10^4$ Па, $T_0=500-1000$ К, интенсивности $I=1-10$ кВт/см² и длительности $\tau_p=10^{-4}$ с импульса воздействующего излучения в области облучения $R_a=1$ см. Будем рассматривать режимы, когда характерное время воспламенения (период индукции) τ_{in} удовлетворяет условию

$$\tau_a \ll \tau_p \sim \tau_I \leq \tau_i^{ch} \sim \tau_{in} \ll (\tau_{Di}, \tau_{Ti}, \tau_\lambda, \tau_F) \leq \tau_s, \quad (3)$$

где τ_a - время распространения звуковых колебаний поперек пучка, τ_I - время индуцированных переходов, τ_i^{ch} - характерное время химической реакции, приводящей к образованию i -ого компонента, τ_{Di} и τ_{Ti} - времена многокомпонентной и термодиффузии, τ_λ - время теплопроводности, τ_F - время изменения состояния среды при воздействии стрикционной силы, τ_s - время спонтанной эмиссии. Из неравенства (3) следует, что на интервале $[0, \tau_{in}]$ процессами макропереноса и спонтанным излучением можно пренебречь и считать, что заметного движения газа поперек пучка не происходит. В этом случае определяющая система уравнений имеет следующий вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_q S_{iq} \frac{\tau_p}{\tau_i^{ch}} + \ell_{Ii} k_v I \gamma_{i0} \frac{\tau_p}{\tau_I},$$

$$\nabla P = 0,$$

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} = k_v I \left(\delta_I - \frac{\rho}{N} \sum_i \frac{h_{0i}}{C_{VT}^0 T_0} \ell_{Ii} \gamma_{i0} \frac{\tau_p}{\tau_I} \right) - \frac{\rho}{N} \sum_i \frac{h_{0i}}{C_{VT}^0 T_0} \frac{\tau_p}{\tau_i^{ch}} G_i,$$

где N_i - концентрация i -ого компонента смеси, h_{0i} - энтальпия его образования, $N = \sum_i N_i$, $\gamma_i = N_i/N$, S_{iq} - скорость образования i -ого компонента в q -ой реакции, $G_i = \sum_q S_{iq}$, k_v - коэффициент поглощения лазерного излучения, ℓ_{Ii} - число квантов, теряемых (приобретаемых) молекулой i -ого сорта при индуцированных переходах.

Проведенный численный анализ показал, что возбуждение молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением приводит к значительному

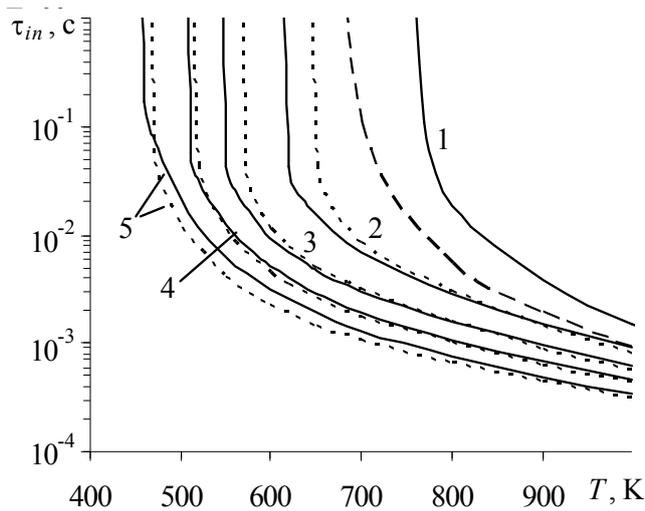


Рис. 4. Зависимость τ_{in} от начальной температуры T_0 стехиометрической смеси H_2 -воздух при отсутствии излучения (1) и при воздействии излучения с $\lambda_f=1.268$ мкм и 762 нм (сплошные и пунктирные линии) при $E_s=0.01; 0.03; 0.06; 0.12$ эВ/(молекулу O_2) (2-5), $\tau_p=10^{-4}$ с. Штриховая линия – $\tau_{in}(T_0)$, когда энергия $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) идет на нагрев газа. $P_0=10$ кПа.

$\text{H}_2+\text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{H}+\text{HO}_2$, $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH}+\text{O}$. Константы скорости этих процессов существенно больше, чем константы скорости соответствующих реакций с участием невозбужденных молекул O_2 . Поэтому атомы H , O и радикалы OH образуются раньше и их концентрации больше, по сравнению со случаем отсутствия облучения.

Аналогичный эффект в смеси H_2 -воздух наблюдается при инициировании процесса горения в сверхзвуковом потоке за фронтом наклонной ударной волны. Это иллюстрирует рис. 5. При числе Маха набегающего потока $M_0=8$ и отсутствии излучения (за фронтом ударной волны температура $T_1=924$ К и давление $P_1=1.3 \times 10^4$ Па) длина зоны индукции составляет 7 м, т.е. можно считать, что смесь не воспламеняется. При возбуждении молекул O_2 перед фронтом ударной волны в состояние $b^1\Sigma_g^+$ излучением с $\lambda_f=762$ нм воспламенение реализуется на длине 1 м при подведенной энергии $E_s=0.1$ эВ/(молекулу O_2). Если эта энергия лазерного излучения идет на нагрев газа, то температура перед фронтом повышается до 369 К, а за фронтом ударной волны достигает $T_1=980$ К (рис. 6). И хотя длина зоны воспламенения сокращается и составляет уже 4.2 м, это значение все же существенно больше, чем при возбуждении молекул O_2 в состояние $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$.

Длина зоны индукции зависит также от давления газа. Для смеси H_2 -воздух для каждого E_s существует две области изменения P_0 . В одной L_{in} уменьшается с ростом P_0 , а в другой - увеличивается. Граничное значение

уменьшению времени индукции τ_{in} и температуры воспламенения смеси H_2 -воздух (рис. 4). При одном и том же значении вложенной энергии E_s сокращение времени индукции при воздействии обоих типов излучения практически одинаково. Однако с практической точки зрения легче организовать возбуждение молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$, т.к. при одинаковых параметрах среды скорость индуцированных переходов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ существенно (в 75 раз) больше, чем скорость переходов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$.

Сокращение времени задержки воспламенения при возбуждении молекул O_2 связано с появлением новых каналов образования активных атомов O , H и радикалов OH :

P_{0b} , разделяющее эти области, растет с увеличением E_s . Существование P_{0b} и увеличение L_{in} при $P_0 > P_{0b}$ обусловлено тем, что при увеличении P_0 происходит ускорение трехчастичной реакции рекомбинации $H+O_2+M=HO_2+M$, а последующая реакция $2HO_2=H_2O_2+O_2$ приводит к образованию химически инертных молекул H_2O_2 и уменьшению концентрации атомов O , H и радикалов OH . Чем выше E_s , а, следовательно, и концентрация $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси, тем при больших значениях P_0 эти процессы начинают доминировать. Таким образом, возбуждение молекул O_2 в синглетные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ позволяет существенно расширить диапазон давлений, в котором воспламенение реализуется на приемлемых расстояниях ($L_{in} < 1$ м).

Важной характеристикой процесса дефлаграционного горения является скорость распространения ламинарного пламени U_n , которая, по сути, определяет скорость выгорания смеси. Поэтому в работе был проведен специальный анализ возможности увеличения скорости распространения пламени в смеси H_2 -воздух путем возбуждения молекул O_2 в синглетное состояние $a^1\Delta_g$. Проведенный численный анализ показал, что присутствие молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси H_2 -воздух приводит к заметному увеличению U_n даже при умеренном содержании молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ (рис. 7). Наибольший относительный рост U_n (до 55%) наблюдается в обедненных топливом смесях.

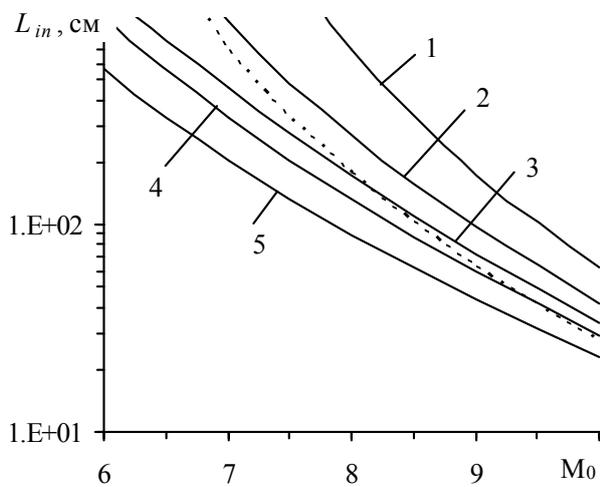


Рис. 5. Зависимость $L_{in}(M_0)$ при горении смеси H_2 -воздух ($\phi=1$) за фронтом УВ при $T_0=300$ К, $P_0=10^3$ Па, $\beta=25^\circ$, при отсутствии излучения (1) и при воздействии излучения с $E_s=0.01$; 0.03; 0.05 и 0.1 эВ/(молекулу O_2) (2-5). Пунктирная линия соответствует $L_{in}(M_0)$, когда энергия $E_s=0.1$ эВ/(молекулу O_2) идет на нагрев газа.

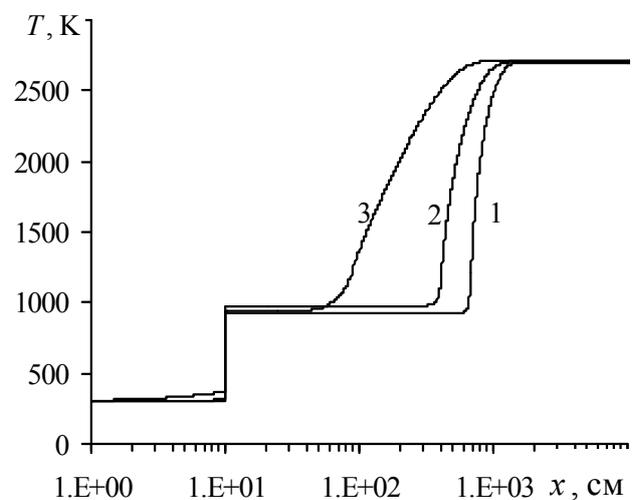


Рис. 6. Изменение температуры за фронтом ударной волны в смеси H_2 -воздух ($\phi=1$) при $E_s=0$ (1), когда энергия $E_s=0.1$ эВ/(молекулу O_2) идет на нагрев (2) или возбуждение молекул O_2 (3). $T_0=300$ К, $P_0=10^3$ Па, $M_0=8$, $\beta=25^\circ$.

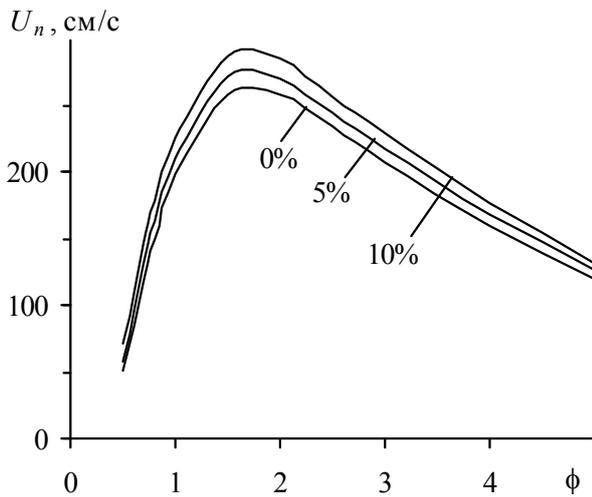


Рис. 7. Зависимость $U_n(\phi)$ для смеси H_2 -воздух с мольной долей $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0$; 5 и 10% $\gamma_{\text{O}_2}^0$ при $T_0=300$ К, $P_0=10^5$ Па.

Скорость пламени определяется двумя процессами: образованием активных атомов и радикалов, определяющих скорость цепного процесса, и диффузией активных атомов и радикалов из горячей зоны пламени в холодную. Скорость реакции разветвления цепи $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{O} + \text{OH}$ с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ значительно выше, чем скорость реакции, в которой O_2 находится в основном электронном состоянии. Поэтому при возбуждении молекул O_2 увеличивается концентрация активных атомов O и H и радикалов OH – носителей цепного механизма в горячей зоне пламени. При этом увеличивается и скорость диффузии этих

атомов и радикалов в холодную зону, где они инициируют протекание цепных реакций. Это и приводит к увеличению скорости распространения пламени.

В четвертой главе приводится описание кинетической модели окисления метана в воздухе при наличии в смеси молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и атомов $\text{O}(^1\text{D})$, проводится тестирование модели на экспериментальных данных и анализ влияния присутствия в смеси возбужденных молекул O_2 на динамику воспламенения метано-воздушных смесей в замкнутом реакторе, в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны, а также на скорость распространения ламинарного пламени, определяются кинетические механизмы, ответственные за интенсификацию процессов воспламенения и горения.

Кинетическая модель окисления метана в воздухе основана на реакционном механизме [16]. Для определения минимального набора процессов, позволяющего правильно описать динамику воспламенения и тепловыделение, была проведена редукция полной кинетической схемы и показано, что использование модели, включающей 29 компонентов, позволяет получить правильные значения периода индукции τ_{in} и конечной температуры газа T_e при воспламенении смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2$. Эта схема была дополнена реакциями с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и атомов $\text{O}(^1\text{D})$. Из-за отсутствия экспериментальных данных по константам скоростей реакций с возбужденными компонентами, эти константы были вычислены по приведенной в главе 2 методике. И только для небольшого числа процессов электронно-поступательной релаксации были найдены экспериментальные данные. Разработанная модель окисления метана включает как составную часть механизм окисления водорода.

Метан воспламеняется намного хуже водорода и для его воспламенения требуется более высокая температура. Однако возбуждение молекул O_2 в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ позволяет существенно снизить температуру воспламенения T_{ign} . В первом приближении T_{ign} определяется из уравнения $\tau_{in}(T_0, P_0, E_s) = \tau_{Di}(T_0, P_0)$, где τ_{Di} – время диффузии активного компонента, определяющего развитие цепного механизма (для смеси CH_4 -воздух $i=O$). Численный анализ показал (рис. 8), что при $P_0=10^4$ Па T_{ign} уменьшается с ~ 1350 К при $E_s=0$ до ~ 850 К при $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2). Если же воспламенение реализуется, то возбуждение позволяет его заметно ускорить. Такой метод интенсификации горения более выгоден по сравнению с нагревом газа, так как позволяет сильнее сократить τ_{in} при одинаковой вложенной энергии. В случае же обеспечения одинакового времени индукции метод, основанный на возбуждении молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$, требует в 7 раз меньше энергии, чем метод, основанный на нагреве газа. При этом инициирование горения путем возбуждения молекул O_2 с $\lambda_l=762$ нм обеспечивает более высокую (~ 2 раза) долю химической энергии реагентов ΔH_{ch} , выделяющейся в тепло (см. таблицу 2).

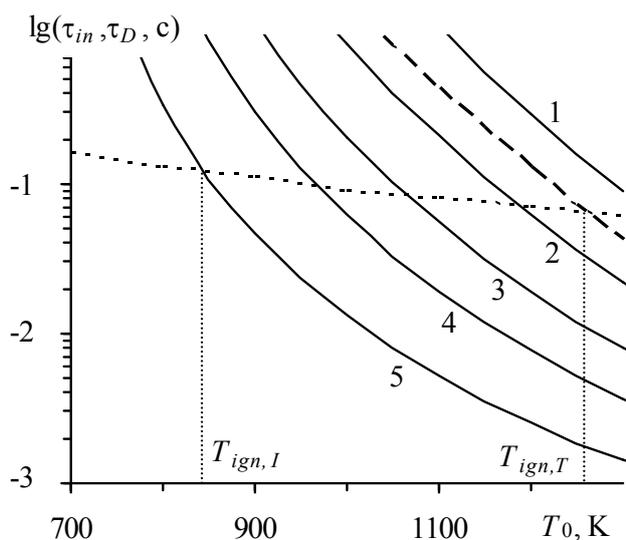


Рис. 8. Время индукции τ_{in} и диффузии τ_D атомов O (сплошные и пунктирная линии) в смеси CH_4 -воздух ($P_0=10^4$ Па, $\phi=1$) при отсутствии излучения (1) и при воздействии излучения с $\lambda_l=762$ нм и $E_s=0.01; 0.03; 0.06; 0.12$ эВ/(молекулу O_2) (2-5). Штриховая линия – зависимость $\tau_{in}(T_0)$, когда вся энергия $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) идет на нагрев газа. $T_{ign,I}$ и $T_{ign,T}$ – значения температуры воспламенения при возбуждении молекул O_2 излучением с $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) и при нагреве.

Таблица 2. Энергия, подводимая к газу E_s , температура продуктов сгорания T_e и химическая энергия реагентов, выделяющаяся в тепло, ΔH_{ch} при различных способах инициирования горения в смеси CH_4 -воздух при $T_0=1000$ К, $P_0=10^4$ Па, $\phi=1$ для достижения $\tau_{in}=0.013$ с.

Процесс	E_s , эВ/(молек. O_2)	E_s , Дж/см ³	τ_{in} , с	T_e , К	ΔH_{ch} , Дж/см ³
Нагрев газа	0.834	0.0184	0.013	2663	0.0294
Возбуждение молекул O_2	0.120	0.0026	0.013	2574	0.0565

В настоящее время рассматривается возможность использования в различных устройствах синтетических топлив, в том числе синтез-газа, который можно получить при частичном окислении углеводородов. Проведенные расчеты показали, что возбуждение молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$ позволяет, во-первых, ускорить процесс частичного окисления богатой метано-воздушной смеси, а, во-вторых, проводить этот процесс при более низкой температуре. При энергии $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) процесс конверсии смеси CH_4 -воздух с $\phi=3$ может быть осуществлен при $T_0=900$ К, что на 350 К меньше, чем при отсутствии излучения. Подвод энергии в поступательные степени свободы, т.е. нагрев смеси, позволяет понизить температуру только на ~ 60 К. Воздействие лазерного излучения не приводит к изменению концентрации H_2 и CO в продуктах конверсии, что видно из рис. 9, иллюстрирующем влияние возбуждения молекул O_2 на динамику окисления обогащенной топливом метано-воздушной смеси в адиабатическом реакторе. С другой стороны, можно говорить о том, что для заданного времени пребывания газа в реакторе τ_{res} (или длины проточного реактора) возбуждение молекул позволяет существенно увеличить выход H_2 и CO при конверсии метана. Например, для $\tau_{res}=0.1$ с мольная доля H_2 и CO при частичном окислении смеси CH_4 -воздух с $E_s=0.06$ эВ/(молекулу O_2) на выходе из реактора составляет соответственно 24% и 12%, а при $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) их концентрации равны 29 и 16%. Без возбуждения процесс конверсии метана при данных начальных параметрах для такого τ_{res} вообще не реализуется.

Проведенный численный анализ показал, что возбуждение молекул O_2 в метано-воздушной смеси также эффективно с точки зрения сокращения дли-

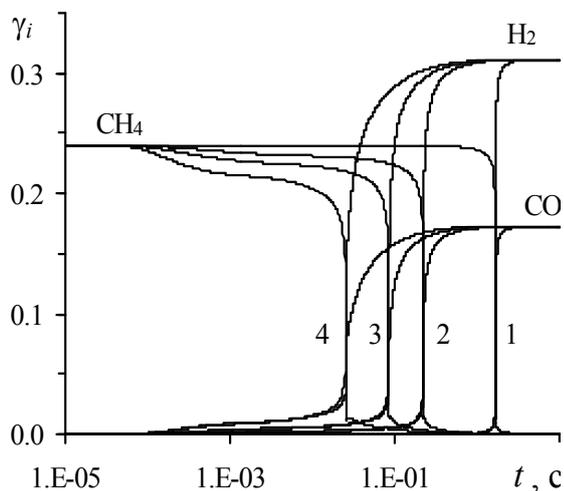


Рис. 9. Эволюция мольных долей CH_4 , H_2 и CO при объемной реакции в смеси CH_4 -воздух с $\phi=3$, $T_0=1000$ К, $P_0=10^5$ Па при воздействии лазерного излучения с $\lambda_l=762.346$ нм и $E_s = 0, 0.3, 0.6, 0.12$ эВ/(молекулу O_2) (1-4).

ны зоны индукции в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны. Уменьшение длины зоны индукции составляет 20 и более раз при вложенной энергии $E_s=0.1$ эВ/(молекулу O_2) по сравнению со случаем отсутствия облучения. Тепловой метод воздействия лазерного излучения дает выигрыш только в 2 – 2.5 раза, несмотря на более высокую температуру газа за фронтом ударной волны.

Присутствие синглетного кислорода увеличивает скорость ламинарного пламени в смеси CH_4 -воздух даже больше, чем в водородно-воздушной смеси. Так, для бедной смеси ($\phi=0.45$) это увеличение максимально и составляет 67% (против 55% в смеси H_2 -

воздух). Аналогичная тенденция наблюдается и в богатой смеси (см. табл. 3). Также при добавлении синглетного кислорода увеличивается конечная температура T_e и химическая энергия, выделившаяся в тепло при горении, ΔH_{ch} .

Анализ показал, что при наличии молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси CH_4 -воздух за интенсификацию горения ответственны реакции инициирования $CH_4+O_2(a^1\Delta_g)=CH_3+HO_2$ и разветвления цепи $CH_3+O_2(a^1\Delta_g)=CH_2O+OH$ и $CH_3+O_2(a^1\Delta_g)=CH_3O+O$, константы скорости которых существенно больше, чем в соответствующих реакциях с O_2 в основном состоянии. Эти реакции приводят к образованию активных радикалов CH_3 , OH и атомов O и, в итоге, к ускорению горения.

Таблица 3. Параметры пламени при $T_0=450$ К и $P_0=1$ атм.

		CH ₄ - воздух		H ₂ - воздух	
		0% O ₂ (a ¹ Δ _g)	10% O ₂ (a ¹ Δ _g)	0% O ₂ (a ¹ Δ _g)	10% O ₂ (a ¹ Δ _g)
φ=0.45	U_n , см/с	10.9	18.1	115.1	178.9
	$\Delta U_n/U_{n0}$, %	-	67	-	55
	T_e , К	1496	1553	1617	1679
	ΔH_{ch} , кДж/Г	1.27	1.34	1.46	1.55
φ=1	U_n , см/с	70.7	84.9	409.2	486.6
	$\Delta U_n/U_{n0}$, %	-	20	-	19
	T_e , К	2276	2304	2430	2453
	ΔH_{ch} , кДж/Г	2.52	2.55	2.97	3.0
φ=1.9	U_n , см/с	10.9	15.2	515.7	591.0
	$\Delta U_n/U_{n0}$, %	-	38	-	15
	T_e , К	1770	1807	2224	2253
	ΔH_{ch} , кДж/Г	2.03	2.09	3.24	3.29

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы.

1. Предложена полуэмпирическая методика, позволяющая оценить константы скорости реакций с участием электронно-возбужденных молекул (атомов) в случае, когда аналогичные реакции с участием невозбужденных частиц известны. Показано, что рассчитанные по этой методике константы скорости реакций хорошо согласуются с экспериментально измеренными или рассчитанными на основе методов квантовой химии значениями скоростных коэффициентов, если величина активационного барьера реакции с участием невозбужденной частицы заметно больше ее энергии в возбужденном состоянии.
2. Созданы детальные кинетические модели окисления смесей H₂-воздух и CH₄-воздух при наличии в них электронно-возбужденных молекул O₂(a¹Δ_g) и O₂(b¹Σ_g⁺), а также атомов O(¹D). Проведено тестирование этих кинетических моделей на известных экспериментальных данных по времени задержки воспламенения, скорости распространения ламинарного

пламени и изменению концентрации компонентов в проточном реакторе и за фронтом ударной волны, в том числе и для случаев, когда в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ присутствуют электронно-возбужденные молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, и продемонстрирована хорошая предсказательная способность разработанных моделей. Дано объяснение наблюдаемых в экспериментах эффектов по влиянию возбуждения молекул кислорода на динамику воспламенения и горения.

3. На основе разработанной кинетической модели проведено планирование эксперимента, а именно, определены параметры потока в проточном реакторе, при которых можно четко наблюдать влияние присутствия молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в потоке на воспламенение смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$. Выполненный по разработанной кинетической модели расчет длины зоны индукции для смеси $\text{H}_2\text{-O}_2$ в зависимости от концентрации молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ показал хорошее соответствие с экспериментальными данными.
4. Проведен анализ иерархии характерных времен процессов микро- и макропереноса и получена система уравнений, описывающая изменение параметров в зоне облучения смесей $\text{H}_2\text{-воздух}$ и $\text{CH}_4\text{-воздух}$ при импульсном воздействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda_L=1.268$ мкм или 762 нм, приводящем к возбуждению молекул O_2 в электронные состояния $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$. На основе численного моделирования показано, что возбуждение молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ позволяет существенно (до 10 и более раз, в зависимости от начальной температуры и вложенной энергии) уменьшить время задержки воспламенения, а также понизить температуру воспламенения горючих смесей. При вложенной энергии $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) температура воспламенения смеси $\text{H}_2\text{-воздух}$ может быть уменьшена с ~ 800 до ~ 500 К при давлении 1 атм, а для смеси $\text{CH}_4\text{-воздух}$ – с ~ 1350 до ~ 850 К при давлении 0.1 атм.
5. Исследован процесс воспламенения и горения гомогенных смесей $\text{H}_2\text{-воздух}$ и $\text{CH}_4\text{-воздух}$ в сверхзвуковом потоке за фронтом наклонной ударной волны при возбуждении электронных состояний молекулярного кислорода лазерным излучением. Показано, что даже при малой подведенной к газу энергии $E_s=0.1$ эВ/(молекула O_2) лазерное излучения позволяет инициировать горение на расстоянии менее 1 м от фронта относительно слабых ударных волн, когда температура газа не превышает 900 К для смеси $\text{H}_2\text{-воздух}$ и 1200 К для смеси $\text{CH}_4\text{-воздух}$.
6. Изучена возможность интенсификации процесса конверсии обогащенной топливом смеси $\text{CH}_4\text{-воздух}$ в синтез-газ (H_2+CO) при возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$. Показано, что в этом случае конверсия может быть осуществлена при достаточно низкой начальной температуре (~ 900 К) и атмосферном давлении. При заданной же температуре присутствие даже незначительного количества молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$

(~3% от концентрации O_2) в исходной смеси приводит к существенному сокращению времени окисления метана и тем самым, позволяет увеличить выход H_2 и CO в продуктах конверсии в реакторе с заданным временем пребывания по сравнению с обычной метано-воздушной смесью.

7. Исследовано влияние присутствия в небольшом количестве (5-10 % от концентрации O_2) молекул синглетного кислорода на скорость распространения ламинарного пламени в смесях H_2 -воздух и CH_4 -воздух. На основе численного моделирования установлено, что относительное увеличение скорости пламени максимально для обедненной топливом смеси: для смесей CH_4 -воздух и H_2 -воздух при $\phi=0.45$, $T_0=450$ К, $\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)}^0 = 0.1 \gamma_{O_2}^0$ оно составляет ~67% и 55%, соответственно, для обогащенных топливом смесей относительный рост U_n несколько меньше - 38% и 15%, соответственно. Установлено, что основная причина роста скорости пламени – увеличение концентрации активных атомов и радикалов в горячей зоне пламени в результате ускорения реакций разветвления цепи с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и, как следствие, увеличение скорости их диффузии из горячей области пламени в холодную предпламенную зону. Присутствие молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в горючей смеси расширяет бедный и богатый концентрационные пределы распространения пламени.
8. Проведен анализ кинетических механизмов, ответственных за интенсификацию воспламенения смесей H_2 -воздух и CH_4 -воздух при наличии в них молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Показано, что сокращение периода индукции и уменьшение температуры воспламенения обусловлены увеличением скорости образования активных атомов O , H и радикалов OH , CH_3 , CH_2O , носителей цепного механизма горения водородно-воздушных и метано-воздушных смесей, в реакциях иницирования и разветвления цепи с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$.
9. Выполнено сравнение эффективности метода иницирования горения, основанного на возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$, и обычного метода, основанного на нагреве смеси. Показано, что с точки зрения уменьшения температуры воспламенения и сокращения периода индукции, лазерно-индуцированное возбуждение молекул O_2 намного эффективнее простого нагрева среды. Так, при поглощенной энергии излучения $E_s=0.12$ эВ/(молекулу O_2) температуры воспламенения смеси H_2 -воздух уменьшается на 300 К при возбуждении молекул O_2 и лишь на 100 К при нагреве смеси. Для смеси CH_4 -воздух соответствующее уменьшение равно 500 и 100 К. Время индукции при возбуждении молекул O_2 сокращается до 10 и более раз (в зависимости от начальной температуры смеси и вложенной энергии) по сравнению с нагревом газа.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R.C. Brown. A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // *Combustion and Flame*. – 1985. – Vol. 62, no. 1. – P. 1-12.
2. 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.
3. А.М. Старик, Н.Г. Даутов. О возможности ускорения горения смеси H_2+O_2 при возбуждении колебательных степеней свободы молекул H_2 или O_2 // *Доклады Академии наук*. – 1994. – Т. 336, № 5. – С. 617-622.
4. 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 // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 68, no. 6. – P. 2831-2843.
5. В.Я. Басевич, В.И. Веденеев. Константа скорости реакции $H+O_2(^1\Delta_g)=OH+O$ // *Химическая физика*. – 1985. – Т. 4, № 8. – С. 1102-1106.
6. K.F. Pliavaka, S.V. Gorbatov, S.V. Shushkov, et al. Singlet oxygen production in electrical non-self-sustained HV pulsed + DC cross discharge at atmospheric pressure with application to plasma assisted combustion technologies // *Nonequilibrium processes in combustion and plasma based technologies* / Ed. By S.A. Zhdanok. – Minsk: HMTI Publ., 2006. – P. 186-191.
7. A. Hicks, S. Norberg, P. Shawcross, et al. Singlet oxygen generation in a high pressure non-self-sustained electric discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – P. 3812-3824.
8. W.C. Eisenberg, A. Snelson, R. Butler, et al. Gas phase generation of $O_2(^+\Delta_g)$ at atmospheric pressure by direct laser excitation // *J. Photochemistry*. – 1984. – Vol. 25, no. 2-4. – P. 439-448.
9. L.B. Ibragimova, G.D. Smekhov, O.P. Shatalov. Recommended rate constants of chemical reactions in an H_2-O_2 gas mixture with electronically excited species $O_2(^1\Delta)$, $O(^1D)$, $OH(^2\Sigma)$ involved / Institute of Mechanics of Lomonosov Moscow State University, M., 2003. <http://www.chemphys.edu.ru/media/files/-2003-01-20-001.pdf>.
10. В.Я. Басевич, С.М. Козарко. О механизме влияния продуктов тлеющего разряда на скорость водородно-кислородных пламен в условиях полуострова воспламенения // *Кинетика и катализ*. – 1966. – Т. 7, № 3. – С. 393-398.
11. 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, no. 10. – P. 1916-1928.
12. В.Д. Русанов, А.А. Фридман. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.
13. S.W. Mayer, L. Schieler. Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* – 1968. – Vol. 72, no. 7. – P. 2628-2631.

14. *A. Starik, A. Sharipov.* Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 16424-16436.
15. *P. Borrell, D.S. Richards.* Quenching of singlet molecular oxygen, $O_2(a^1\Delta_g)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, by H_2 , D_2 , HCl and HBr // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1989. – Vol. 85, no. 9. – P. 1401-1411.
16. *Н.Г. Даутов, А.М. Старик.* К вопросу о выборе кинетической схемы при описании объемной реакции метана с воздухом // *Кинетика и катализ.* – 1997. – Т. 38, № 2. – С. 207-230.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. *А.М. Старик, Н.С. Титова.* О возможности уменьшения порога воспламенения горючих смесей путем селективного возбуждения молекулярных колебаний исходных реагентов. // *Доклады Академии наук.* – 2000. – Т. 370, № 1. – С. 38-42.
- A2. *А.М. Старик, Н.С. Титова.* 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, вып. 8. – С. 1-12.
- A3. *А.М. Старик, Н.С. Титова.* Иницирование горения и детонации в горючих смесях при возбуждении молекулярного кислорода в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ // *Химическая физика.* – 2001. – Т. 20, № 5. – С. 17-25.
- A4. *А.М. Старик, Н.С. Титова.* Низкотемпературное инициирование детонационного горения газовых смесей в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекулярного кислорода в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ // *Доклады Академии наук.* – 2001. – Т. 380, № 3. – С. 332-337.
- A5. *A.M. Starik, N.S. Titova.* Initiation of combustion and detonation by laser induced electronical excitation of O_2 molecules to $a^1\Delta_g$ and $b^1\Sigma_g^+$ states // *Proceedings of SPIE.* – 2002. – Vol. 4760. – P. 609-620.
- A6. *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.
- A7. *А.М. Старик, Н.С. Титова.* О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // *Журнал технической физики.* 2003. – Т. 73, № 3. – С. 59-68.
- A8. *А.М. Старик, Н.С. Титова.* О возможности интенсификации цепных реакций в горючих смесях при возбуждении электронных со-

- стояний молекул O_2 лазерным излучением // *Доклады Академии наук*. – 2003. – Т. 391, № 4. – С. 471-477.
- A9. *A.M. Starik, B.I. Loukhovitski, N.S. Titova*. Control of combustion and detonation by means of resonance laser radiation: analysis and potentialities // *Proceedings of SPIE*. – 2003. – Vol. 4948. – P. 411-417.
- A10. *A.M. Старик, Н.С. Титова*. О возможности инициирования горения смесей CH_4-O_2 (воздух) при возбуждении молекул O_2 лазерным излучением // *Физика горения и взрыва*. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 3-15.
- A11. *A.M. Старик, Н.С. Титова*. Инициирование горения метано-воздушной смеси в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекул O_2 лазерным излучением // *Журнал технической физики*. – 2004. – Т. 74, вып. 9. – С. 15-22.
- A12. *A.M. Starik, B.I. Loukhovitski, N.S. Titova*. Laser-induced excitation of target molecules as an efficient approach to control the combustion and technological chemical processes // *Proceedings of SPIE*. – 2005. – Vol. 6053. – P. 1-12.
- A13. *A.M. Старик, Б.И. Луховицкий, Н.С. Титова*. Об инициировании горения в сверхзвуковом потоке водородовоздушной смеси излучением CO_2 -лазера // *Механика жидкости и газа*. – 2005. – № 2. – С. 157-167.
- A14. *A.M. Старик, Н.С. Титова*. Об интенсификации окисления богатых метановоздушных смесей при возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ // *Кинетика и катализ*. – 2006. – Т. 47, № 4. – С. 504-513.
- A15. *A.M. Starik, N.S. Titova, L.V. Bezgin, V.I. Kopchenov, V.V. Naumov*. Control of combustion by generation of singlet oxygen molecules in electrical discharge // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 2006. – Vol. 56, Supplement 2. – B1357-B1363.
- A16. *В.Е. Козлов, А.М. Старик, Н.С. Титова*. Об ускорении горения водородно-воздушной смеси при возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ // *Физика горения и взрыва*. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 3-12.
- A17. *A.M. Starik, N.S. Titova, L.V. Bezgin, V.I. Kopchenov*. The promotion of ignition in a supersonic H_2 -air mixing layer by laser-induced excitation of O_2 molecules: Numerical study // *Combustion and Flame*. – 2009. – Vol. 156, no. 8. – P. 1641-1652.
- A18. *A.M. Starik, V.E. Kozlov, N.S. Titova*. On mechanisms of a flame velocity increase upon activation of O_2 molecules in electrical discharge // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Vol. 41, no. 12. – 125206.
- A19. *A.M. Starik, N.S. Titova, L.V. Bezgin, V.I. Kopchenov*. Initiation of diffusion combustion in a supersonic flow of H_2 -air mixture by electrical-discharge-excited oxygen molecules // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Vol. 41, no. 12. – 125210.

- A20. *А.М. Старик, П.С. Кулешов, Н.С. Титова.* К вопросу об иницировании горения водородно-воздушных смесей лазерным излучением // *Журнал технической физики.* – 2009. – Т. 79, вып. 3. – С. 28-38.
- A21. *В.В. Смирнов, А.М. Старик, О.М. Стельмах, Н.С. Титова, Д.Н. Козлов, В.И. Фабелинский.* Интенсификация горения водородно-кислородных смесей в дозвуковом потоке при возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ электрическим разрядом // *Доклады Академии наук.* – 2009. – Т. 424, № 6. – С. 760-764.
- A22. *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, no. 17. – 175503.
- A23. *A.M. Starik, V.E. Kozlov, N.S. Titova.* On the influence of singlet oxygen molecules on the speed of flame propagation in methane-air mixture // *Combustion and Flame.* – 2010. – Vol. 157, no. 2. – P. 313-327.
- A24. *A.M. Starik, N.S. Titova.* Initiation of combustion and detonation in H_2+O_2 mixtures by excitation of electronic states of oxygen molecules // *High-Speed Deflagration and Detonation. Fundamentals and Control* / Ed. by G. Roy, S. Frolov, D. Netzer, A. Borisov. – M.: ELEX-KM Publishers, 2001. – P. 63-78.
- A25. *A.M. Starik, N.S. Titova.* Kinetics of detonation initiation in supersonic flow of combustible mixtures under excitation of vibrational and electronic states of reacting molecules // *Nonequilibrium processes and their applications* / VI International School-seminar, Minsk, Belarus, 2002. – P. 99-103.
- A26. *A.M. Starik, N.S. Titova.* Kinetics of ignition of gaseous mixtures by resonant laser radiation // *Confined detonations and pulse detonation engines* / Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, R. J. Santoro, S.A. Tsyganov. – M.: Torus press, 2003. – P. 87-104.
- A27. *V.V. Naumov, A.P. Chernukho, A.M. Starik, N.S. Titova.* Modeling of plasma-chemical initiation of detonation in a supersonic flow of combustible mixtures // *Combustion and Atmospheric Pollution* / Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus press Ltd., 2003. – P. 312-317.
- A28. *A.M. Starik, N.S. Titova, B.I. Loukhovitski.* Novel approach to control the combustion processes by laser induced excitation of target molecules // *Combustion and Atmospheric Pollution* / Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. – M.: Torus press Ltd., 2003. – P. 46-50.
- A29. *A.M. Starik, V.E. Kozlov, N.S. Titova.* Effect of oxygen molecules activation in electric discharge on flame propagation in H_2 -air and CH_4 -air mixtures / *Explosion dynamics and hazards* / Ed. by S.M. Frolov, F. Zhang, P. Wolański. – M.: Torus press, 2010. – P. 79-104.