

02;12

О кинетических механизмах инициирования горения водородо-воздушных смесей в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекулярных колебаний исходных реагентов

© А.М. Старик, Н.С. Титова

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,
111250 Москва, Россия
e-mail: star@ciam.ru

(Поступило в Редакцию 22 ноября 2000 г.)

Анализируются механизмы, приводящие к самовоспламенению смесей $H_2 + \text{воздух}$ в сверхзвуковом потоке за ударной волной при температурах газа ≤ 700 К в случае селективного возбуждения колебаний H_2 и N_2 . Показана возможность инициирования детонационного горения за фронтом даже относительно слабых ударных волн с температурой газа ≤ 500 К путем возбуждения молекулярных колебаний водорода и азота. Установлено, что присутствие в реагирующей смеси даже небольшого количества ($< 0.15\%$) колебательно-возбужденного озона приводит к значительному сокращению длины зоны индукции.

Введение

Изучению процессов инициирования горения смесей $H_2 + O_2$ (воздух) в сверхзвуковом потоке за скачком уплотнения посвящено значительное число работ [1–5]. Интерес к этой проблеме обусловлен перспективой создания гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателей с детонационной схемой горения [6,7]. В большинстве теоретических работ, посвященных этому вопросу, полагалось, что замедленное возбуждение молекулярных колебаний за фронтом скачка уплотнения и колебательное возбуждение молекул, образующихся при протекании химических реакций, не оказывают какого-либо влияния на основные характеристики процесса. Лишь недавно в [5] было показано, что в ряде практически важных случаев при горении смеси $H_2 + \text{воздух}$ за фронтом наклонной ударной волны эти процессы могут заметно повлиять на длину зон индукции и горения. Более того, при предварительном неравновесном возбуждении колебательных степеней свободы молекул H_2 , O_2 и даже N_2 возможно существенное ускорение процесса и сокращение длины зоны горения.

Однако вплоть до настоящего времени многие вопросы, связанные с особенностями сверхзвукового горения при предварительном возбуждении исходных реагентов, остаются невыясненными. Так, не определены механизмы влияния возбуждения молекулярных колебаний на инициирование горения в сверхзвуковом потоке при низких температурах газа за скачком уплотнения и на порог самовоспламенения. Исследованию этих вопросов и посвящена данная работа.

Постановка задачи и основные уравнения

Анализ проведем для схемы течения со стационарной наклонной ударной волной, за которой скорость движения газа остается сверхзвуковой [1–3]. Будем, как обычно, полагать, что между вращательными и поступательными степенями свободы молекул существует термодинамическое равновесие. При температурах газа, характерных для горения смесей $H_2 + \text{воздух}$ (< 3000 К) за фронтом ударной волны, для нижних колебательных уровней каждой моды реализуется больцмановское распределение молекул. Это позволяет использовать для описания релаксационных процессов модель локальных колебательных температур [8,9]. Уравнения, описывающие течение реагирующей смеси в релаксационной зоне ударной волны вдоль оси Ox , направление которой совпадает с вектором скорости газа за фронтом, в этом случае имеют вид

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

$$\frac{dH}{dx} + \sum_{i=1}^S \frac{de_i^j}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0,$$

$$u \frac{d\gamma_i}{dx} = G_i - \gamma_i \sum_{j=1}^{M_1} G_j, \quad u \frac{d\varepsilon_\xi}{dx} = Q_V^\xi + Q_{Ch}^\xi, \quad P = \rho RT / \mu,$$

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

$$R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} / N_A^{n_q^{+(-)} - 1} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{jq}^{+(-)}},$$

$$Q_V^\xi = N \left[\sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_\xi}{g_\xi g_p^{l_p}} L_{\xi,p} W_{\xi,p} - (\varepsilon_\xi - \varepsilon_{\xi 0})(1 - y_{\xi 0}) \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i \right],$$

$$Q_{Ch}^\xi = \sum_{r=1}^{M_2} \frac{(\alpha_{ir}^- - \alpha_{ir}^+)}{N_i} \left[(\chi_{r\xi}^+ - \varepsilon_\xi) R_r^+ - (\chi_{r\xi}^- - \varepsilon_\xi) R_r^- \right],$$

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

$$\chi_{r\xi}^{+(-)} = (E_r / k \Theta_\xi) \eta_{r\xi}^{+(-)}, \quad \eta_{r\xi}^+ = \beta_{r\xi}^2 / \sum_{j=1}^{b_r} \beta_{rj}^2,$$

$$\eta_{r\xi}^- = \beta_{r\xi}^2 T_\xi^2 \sum_{j=1}^{b_r} \beta_{rj}^2 / \left(\sum_{j=1}^{b_r} \beta_{rj}^2 T_j \right)^2,$$

$$\varepsilon_\xi = g_\xi y_\xi / (1 - y_\xi), \quad y_\xi = \exp(-\Theta_\xi / T_\xi),$$

$$e_V^\xi = \frac{R}{\mu} \gamma_i \sum_{j=1}^Z \Theta_{ij} \varepsilon_{ij},$$

$$H = \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_i + C_{RT} T, \quad C_{RT} = \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_i \right) \frac{R}{\mu},$$

$$E_r = \alpha_r E_{ar}^+, \quad \alpha_r = \frac{E_{ar}^+}{E_{ar}^+ + E_{ar}^-}, \quad \gamma_i = N_i / N,$$

$$N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i, \quad \mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i,$$

$$\varepsilon_{\xi 0} = \varepsilon_\xi (y_\xi = y_{\xi 0}), \quad y_{\xi 0} = y_\xi (T_\xi = T_{\xi 0}). \quad (1)$$

Здесь P , ρ , T , u — давление, плотность, температура и скорость газа; R — универсальная газовая постоянная; N_A — число Авогадро; N_i — плотность молекул i -го сорта; μ_i — их молекулярная масса; M_1 — количество молекулярных и атомарных компонентов в смеси; L — число компонентов из линейных молекул; S — полное число молекулярных компонентов; Z — число типов колебаний молекулы i -го сорта; h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента при $T = 298$ К; M_2 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; Θ_ξ и T_ξ — характеристическая и локальная колебательная температуры ξ -й моды; g_ξ — кратность ее вырождения; l_ξ — количество колебательных квантов, теряемых или приобретаемых модой ξ при колебательно-колебательном $V-V'$ -обмене (число этих обменов L_1); $W_{\xi,p} = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$ в случае внутримолекулярного $V-V'$ -обмена; $W_{\xi,p} = W_{\xi,p} = W_{\xi,p} \gamma_j$ ($\xi \leftrightarrow i$, $p \leftrightarrow j$) в случае межмолекулярного $V-V'$ -обмена; $W_{\xi,p}^i$ и $W_{\xi,p}$ — константы скорости внутри- и межмолекулярного

$V-V'$ -обмена; $W_{\xi,0}^i$ — константа скорости колебательно-поступательной ($V-T$)-релаксации при столкновении с i -м партнером; α_{iq}^+ и α_{iq}^- — стехиометрические коэффициенты q -й реакции; $n_q^{+(-)}$ — число компонентов, участвующих в прямой (+) и обратной (−) реакции; $k_{+(-)q}$ — константы скорости этих реакций; β_{qj} — коэффициенты разложения q -й химической реакции по координатам нормальных колебаний; b_q — число мод, участвующих в q -й реакции; k — постоянная Больцмана; E_r — энергия, выделяющаяся в колебательные степени свободы молекулы, образующейся в результате протекания r -й реакции; $E_{ar}^{+(-)}$ — энергия активации r -й химической реакции в направлении уничтожения (возникновения) колебательно-возбужденной молекулы.

Константу скорости химической реакции при отсутствии равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы участвующих в реакции молекул можно представить в виде

$$k_q(T, T_j) = \varphi_q(T, T_j) k_q^0(T), \quad (2)$$

где $k_q^0(T)$ — константа скорости q -й химической реакции при $T_j = T$, $\varphi_q(T, T_j)$ — фактор неравновесности.

Для вычисления $\varphi_q(T, T_j)$ как для реакций диссоциации $A_2(V) + M = A + A + M$, так и для обменных реакций $A_2(V) + BC(V') = AB(W) + AC(W')$, (V, V' и W, W' отвечают колебательным квантовым числам реагентов и продуктов реакции) использовалась модифицированная модель [10]

$$\varphi_q(T, T_j) = \frac{\prod_{j=1}^{b_q} (1 - y_{j0})^{-g_j}}{\prod_{j=1}^{b_q} (1 - y_j)^{-g_j}} \exp \left[\frac{E_q^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{\sum_{j=1}^{b_q} \beta_{qi}^2}{\sum_{j=1}^{b_q} \beta_{qi}^2 T_j} \right) \right]. \quad (3)$$

Здесь E_q^* — энергия, соответствующая некоторому колебательному уровню, являющемуся как бы "узким горлом" при переходе колебательно-возбужденных молекул в квазинепрерывный (по энергии) континуум. Величина E_q^* зависит от температуры газа T , а также целого ряда молекулярных параметров реагирующих молекул. В настоящее время конкретные выражения для E_q^* получены лишь для реакций диссоциации двухатомных молекул [11]. Анализ, проведенный в [9], показал, что в диапазоне $T = 500-5000$ К с хорошей точностью для молекул H_2 , N_2 , O_2 , NO можно положить E_q^* равной энергии последнего дискретного уровня в колебательном спектре. Также определялась величина E_q^* и для многоатомных молекул. Для бимолекулярных реакций обмена типа $AB(V) + CD(V') = AC(W) + BD(W')$ достаточно строгое определение E_q^* отсутствует. Вычисления, проведенные на основе модели "коэффициента использования колебательной энергии", показали, что для обменных реакций типа $AB(V) + C = AC + B$, где $AB = H_2O$, OH , H_2 , O_2 , N_2 , NO , NO_2 , при невысоких T величина $E_q^* \approx E_{aq}^+$ [9]. Мы считали это соотношение

Таблица 1.

Схема	$M_0 = 12, T_1 = 931 \text{ K}$				$M_0 = 10, T_1 = 717.8 \text{ K}$				$M_0 = 8, T_1 = 537.2 \text{ K}$			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
$L_{in}, \text{ cm}$	2.92(2)	2.92(2)	2.95(2)	2.95(2)	1.54(4)	1.54(4)	6.15(7)	4.54(3)	2.37(6)	2.37(6)	> 1(8)	3(5)
$L_c, \text{ cm}$	5.08(2)	5.01(2)	5.01(2)	6.73(2)	1.56(4)	1.56(4)	6.15(7)	5.01(3)	2.37(6)	2.37(6)		3.01(5)
$T_e, \text{ K}$	2552.9	2543	2543	2672	2510.5	2501.4	2501.4	2631.6	2474.7	2465.7		2596.7
M_e	3.57	3.58	3.58	3.5	2.94	2.95	2.95	2.88	2.26	2.26		2.2
$\gamma_e: \text{H}_2\text{O}$	2.37(-1)	2.37(-1)	2.37(-1)	2.46(-1)	2.47(-1)	2.47(-1)	2.47(-1)	2.57(-1)	2.54(-1)	2.54(-1)		2.64(-1)
H_2	5.37(-2)	5.4(-2)	5.4(-2)	5.12(-2)	4.98(-2)	5.03(-2)	5.03(-2)	4.7(-2)	4.73(-2)	4.76(-2)		4.39(-2)
O_2	1.73(-2)	1.74(-2)	1.74(-2)	1.5(-2)	1.7(-2)	1.64(-2)	1.64(-2)	1.39(-2)	1.56(-2)	1.57(-2)		1.31(-2)
OH	3.31(-2)	3.3(-2)	3.3(-2)	3.27(-2)	3.06(-2)	3.01(-2)	3.01(-2)	2.94(-2)	2.8(-2)	2.79(-2)		2.7(-2)
H	3.3(-2)	3.36(-2)	3.36(-2)	2.64(-2)	2.87(-2)	2.87(-2)	2.87(-2)	2.18(-2)	2.52(-2)	2.56(-2)		1.89(-2)
O	1.27(-2)	1.29(-2)	1.29(-2)	1.03(-2)	1.11(-2)	1.08(-2)	1.08(-2)	8.39(-3)	9.38(-3)	9.46(-3)		7.17(-3)
N_2	6.06(-1)	6.06(-1)	6.06(-1)	6.11(-1)	6.12(-1)	6.11(-1)	6.11(-1)	6.16(-1)	6.15(-1)	6.14(-1)		6.19(-1)
B	1.86(-6)	1.68(-6)	1.68(-6)	2.45(-6)	9.79(-7)	1.23(-6)	1.23(-6)	1.77(-6)	1.04(-6)	9.41(-7)		1.36(-6)
NO	6.38(-3)	6.66(-3)	6.66(-3)	7.64(-3)	3.84(-3)	6.05(-3)	6.05(-3)	6.94(-3)	5.33(-3)	5.57(-3)		6.39(-3)
NO_2	1.36(-6)	1.33(-6)	1.33(-6)	1.14(-6)	8(-7)	1.19(-6)	1.19(-6)	1.03(-6)	1.06(-6)	1.04(-6)		9.2(-7)
HO_2	1.1(-5)	1.04(-5)	1.04(-5)		9.66(-6)	8.97(-6)	8.97(-6)		8.23(-6)	7.78(-6)		
H_2O_2	1.41(-6)	1.39(-6)	1.39(-6)		1.26(-6)	1.2(-6)	1.2(-6)		1.06(-6)	1.05(-6)		
O_3	9.88(-10)	1(-9)			8.55(-10)	8.08(-10)			6.5(-10)	6.60(-10)		

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

Таблица 2.

№ реакции	Реакция	$k_{+q}^0, (\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$			$k_{-q}^0, (\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1} \text{s}^{-1}$		
		A_q	m_q	E_{aq}	A_q	m_q	E_{aq}
Реакции с участием H_2O , OH , O , H , H_2 , O_2							
1	$\text{H}_2\text{O} + M = \text{OH} + \text{H} + M$	1(24)	-2.2	-59000	2.2(22)	-2	0
2	$\text{H}_2 + M = 2\text{H} + M$	2.2(4)	0	-48300	9(17)	-1	0
3	$\text{O}_2 + M = 2\text{O} + M$	2.6(18)	0	-59580	1.1(14)	-1	900
4	$\text{H} + \text{O} + M = \text{OH} + M$	7.1(18)	-1	0	8.5(18)	-1	-50830
5	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$	1.8(10)	1	-4480	8.3(9)	1	-3500
6	$\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$	2.2(14)	0	-8455	1.3(13)	0	-350
7	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$	5.8(13)	0	-9059	5.3(12)	0	-503
8	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2$	8.4(13)	0	-10116	2(13)	0	-2600
9	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$	1.7(15)	0	-24200	1.7(13)	0	-24100
Реакции с участием N , N_2 , NO							
10	$\text{N}_2 + M = 2\text{N} + M$	3.72(21)	-1.6	-113272	7.94(19)	-1.6	0
11	$\text{NO} + M = \text{N} + \text{O} + M$	5.25(17)	-0.5	-75600	1(17)	-0.5	0
12	$\text{O} + \text{N}_2 = \text{N} + \text{NO}$	1.74(14)	0	-38455	4(13)	0	-504
13	$\text{O} + \text{NO} = \text{N} + \text{O}_2$	1.51(9)	1	-19439	6.46(9)	1	-3147
14	$\text{H} + \text{NO} = \text{N} + \text{OH}$	1.7(4)	0	-24500	4.5(13)	0	0
Реакции с участием NO_2							
15	$\text{NO}_2 + M = \text{NO} + \text{O} + M$	1.1(16)	0	-32712	1.1(15)	0	941
16	$\text{OH} + \text{NO} = \text{H} + \text{NO}_2$	2(11)	0.5	-15500	3.5(14)	0	-740
17	$\text{O}_2 + \text{NO} = \text{O} + \text{NO}_2$	1(12)	0	-23568	1(13)	0	-302
18	$\text{NO}_2 + \text{N} = 2\text{NO}$	3.6(12)	0	0	1.1(11)	0	-39200
19	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	2(12)	0	-13500	1.2(9)	0	530
Реакции с участием HO_2							
20	$\text{HO}_2 + M = \text{H} + \text{O}_2 + M$	2.1(15)	0	-23000	1.5(15)	0	500
21	$\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2$	5.5(13)	0	-29213	2.5(13)	0	-354
22	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H} + \text{HO}_2$	4.76(11)	0.372	-28743	1(13)	0	-540
23	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$	1.5(15)	0.5	-36600	3(14)	0	0
24	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	7.2(9)	0.43	-36100	6.5(11)	0	-9400
25	$2\text{OH}_2 = \text{H} + \text{HO}_2$	1.2(13)	0	-20200	2.5(14)	0	-950
26	$\text{OH} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{HO}_2$	1.3(13)	0	-28200	5(13)	0	-500
27	$\text{N} + \text{HO}_2 = \text{NO} + \text{OH}$	1(13)	0	-1000	2.69(12)	0	-41630
28	$\text{OH} + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{HO}_2$	1(11)	0.5	-6000	3(12)	0.5	-1200
Реакции с участием H_2O_2							
29	$\text{H}_2\text{O}_2 + M = \text{OH} + \text{OH} + M$	1.2(17)	0	-22900	9.1(14)	0	2650
30	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.7(12)	0	-1900	6(11)	0	-9300
31	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	5(14)	0	-5000	2.4(14)	0	-40500
32	$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.8(13)	0	-500	3(13)	0	-21600
33	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	1.8(13)	0	-15100	1(13)	0	-910
34	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	5.2(10)	0.5	-10600	2(13)	0	-2950
35	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	3.4(15)	0.5	-44800	8.4(11)	0	-2130
Реакции с участием O_3							
36	$\text{O}_3 + M = \text{O}_2 + M$	4(14)	0	-11400	6.9(12)	0	1050
37	$\text{O}_3 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}_2$	2.3(11)	0.75	0	4.4(7)	1.44	-38600
38	$\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{O}_2$	1.1(13)	0	-2300	1.2(13)	0	-50500
39	$\text{O}_3 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{O}_2$	9.6(11)	0	-1000	9(8)	0	0
40	$\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{OH}$	6(10)	0	-10000			
41	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	2(10)	0	-1000			
42	$\text{O}_3 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.2(12)	0	-1400			

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

справедливым и для других обменных бимолекулярных реакций.

Граничными условиями для системы (1) при $x = 0$ являются параметры за фронтом ударной волны (далее будем обозначать их индексом 1), которые определяются из законов сохранения массы, импульса и энергии в предположении, что при переходе через "вязкий" скачок уплотнения заселенности колебательных уровней и состав газа остаются неизменными.

Кинетическая схема

Достаточно полно динамика химических превращений в элементной системе H–O–N описывается 152 обратимыми реакциями с участием O_2 , H_2 , O, H, H_2O , OH, HO_2 , H_2O_2 , O_3 , N, N_2 , NO, NO_2 , NO_3 , N_2O , HNO, HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 , N_2O_5 , NH, NH_2 , NH_3 , N_2H , N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 [12]. Однако не все они важны для определения механизмов инициирования горения в рассматриваемом случае. С целью выделения минимального набора реакций, позволяющего правильно описать инициирование горения, основные динамические и термодинамические характеристики процесса, был проведен анализ возможности редукции полной схемы. Рассматривалось несколько схем: 1) схема, содержащая все 152 реакции с участием 27 компонентов; 2) схема, содержащая 42 реакции с участием 13 компонентов (H_2O , H_2 , O_2 , OH, H, O, N_2 , N, NO, NO_2 , HO_2 , H_2O_2 , O_3); 3) схема, включающая 35 реакций с участием 12 компонентов (исключены процессы с участием O_3); 4) схема, включающая только 19 реакций с участием 10 компонентов (исключены процессы с участием HO_2 , H_2O_2). Полагалось, что сразу за фронтом скачка уплотнения устанавливается равновесие между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекул.

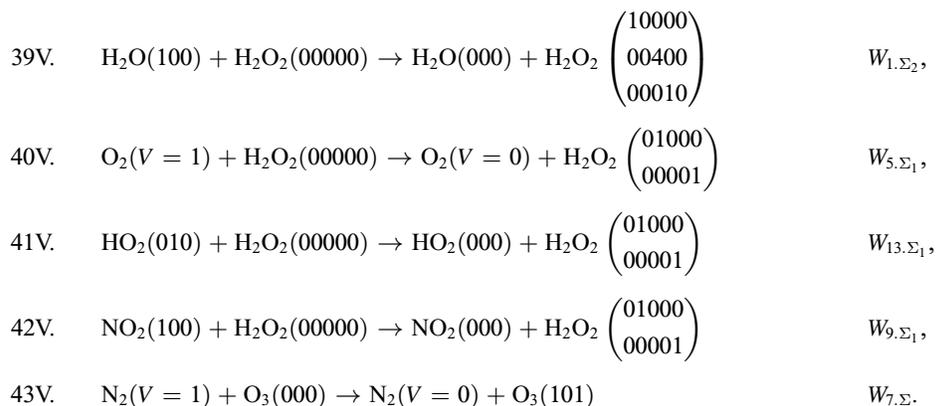
В табл. 1 представлены результаты расчета температуры за фронтом ударной волны T_1 , длины зоны индукции L_{in} и зоны горения L_c , значений T , M

и мольных долей H_2O , H_2 , O_2 , OH, H, O, N_2 , N, NO, NO_2 , HO_2 , H_2O_2 , O_3 в конце зоны реакции (они обозначены индексом e) для стехиометрической смеси $H_2 + \text{воздух}$ ($2H_2 + O_2 + 3.76N_2$) с $P_0 = 1197$ Па, $T_0 = 226$ К (условия на высоте $H = 30$ km) при различных значениях числа Маха невозмущенного потока M_0 и угле наклона фронта $\beta = 20^\circ$ к вектору скорости u_0 . Необходимые термодинамические данные были взяты из [13], а температурные зависимости $k_q^0(T)$ — из [12]. Значения L_{in} соответствуют расстоянию от фронта, на котором достигается максимальная концентрация атомов H, а L_c — расстоянию, на котором $T = 0.99T_e$. Видно, что во всем диапазоне M_0 удовлетворительную точность по величине L_{in} , L_c , T_e , M_e , γ_{ie} позволяет получить только редуцированная схема 2.

В табл. 2 дан список реакций, включенных в эту схему, и даны коэффициенты для вычисления констант скоростей прямых $k_{+q}^0(T)$ и обратных $k_{-q}^0(T)$ процессов по формуле $k_q^0 = A_q T^{m_q} \exp(E_{aq}/T)$. Вместе с химическими реакциями (1)–(42) в модель включены процессы $V-V'$ -обмена между симметричной, деформационной и асимметричной (ν_1 , ν_2 , ν_3) модами молекулы H_2O , модами молекул H_2 (ν_4), O_2 (ν_5), OH (ν_6), N_2 (ν_7), NO (ν_8), симметричной, деформационной и асимметричной модами молекул NO_2 (ν_9 , ν_{10} , ν_{11}), HO_2 (ν_{12} , ν_{13} , ν_{14}) и O_3 (ν_{15} , ν_{16} , ν_{17}) и между модами молекулы H_2O_2 (ν_{18} , ν_{19} , ν_{20} , ν_{21} , ν_{22}) и процессы $V-T$ -релаксации энергии мод ν_2 , ν_4 , ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_{10} , ν_{14} , ν_{16} , ν_{20} . При записи релаксационных уравнений полагалось, что между модами ν_9 и ν_{10} существует квазиравновесие $y_9 = y_{10}^2 \exp[(\Theta_9 - 2\Theta_{10})/T]$, а между модами ν_{15} и ν_{17} молекулы O_3 , а также между модами ν_{18} , ν_{20} , ν_{21} и модами ν_{19} , ν_{22} молекулы H_2O_2 — точный резонанс ($\Theta_{15} = \Theta_{17}$, $\Theta_{18} = 4\Theta_{20} = \Theta_{21}$, $\Theta_{19} = \Theta_{22}$). Ниже даны принятые в рассмотрение каналы колебательного энергообмена (их нумерация снабжена буквой V) и соответствующие им константы скорости $W_{\xi,p}$.

1V.	$H_2O(001) + M \rightarrow H_2O(100) + M$	$W_{3,1}^M$,
2V.	$H_2O(001) + M \rightarrow H_2O(020) + M$	$W_{3,2}^M$,
3V.	$H_2O(100) + M \rightarrow H_2O(020) + M$	$W_{1,2}^M$,
4V.	$H_2O(010) + M \rightarrow H_2O(000) + M$	$W_{2,0}^M$,
5V.	$H_2(V = 1) + H_2O(001) \rightarrow H_2O(001) + H_2(V = 0)$	$W_{4,3}$,
6V.	$H_2(V = 1) + H_2O(001) \rightarrow H_2O(100) + H_2(V = 0)$	$W_{4,1}$,
7V.	$H_2O(010) + O_2(V = 0) \rightarrow H_2O(000) + O_2(V = 1)$	$W_{2,5}$,
8V.	$H_2O(001) + OH(V = 0) \rightarrow H_2O(000) + OH(V = 1)$	$W_{3,6}$,
9V.	$H_2O(100) + OH(V = 0) \rightarrow H_2O(000) + OH(V = 1)$	$W_{6,1}$,
10V.	$H_2(V = 1) + OH(V = 0) \rightarrow H_2(V = 0) + OH(V = 1)$	$W_{4,6}$,

11V.	$\text{H}_2(V = 1) + M \rightarrow \text{H}_2(V = 0) + M$	$W_{4.0}^M$
12V.	$\text{O}_2(V = 1) + M \rightarrow \text{O}_2(V = 0) + M$	$W_{5.0}^M$
13V.	$\text{OH}(V = 1) + M \rightarrow \text{OH}(V = 0) + M$	$W_{6.0}^M$
14V.	$\text{N}_2(V = 1) + \text{H}_2\text{O}(000) \rightarrow \text{N}_2(V = 0) + \text{H}_2\text{O}(010)$	$W_{7.2}$
15V.	$\text{OH}(V = 1) + \text{N}_2(V = 0) \rightarrow \text{OH}(V = 0) + \text{N}_2(V = 1)$	$W_{6.7}$
16V.	$\text{N}_2(V = 1) + \text{O}_2(V = 0) \rightarrow \text{N}_2(V = 0) + \text{O}_2(V = 1)$	$W_{7.5}$
17V.	$\text{NO}(V = 1) + \text{H}_2\text{O}(000) \rightarrow \text{NO}(V = 0) + \text{H}_2\text{O}(010)$	$W_{8.2}$
18V.	$\text{NO}(V = 1) + \text{O}_2(V = 0) \rightarrow \text{NO}(V = 0) + \text{O}_2(V = 0)$	$W_{8.5}$
19V.	$\text{N}_2(V = 1) + \text{NO}(V = 0) \rightarrow \text{N}_2(V = 0) + \text{NO}(V = 1)$	$W_{7.8}$
20V.	$\text{N}_2(V = 1) + M \rightarrow \text{N}_2(V = 0) + M$	$W_{7.0}^M$
21V.	$\text{NO}(V = 0) + M \rightarrow \text{NO}(V = 0) + M$	$W_{8.0}^M$
22V.	$\text{O}_2(V = 0) + \text{NO}_2(001) \rightarrow \text{O}_2(V = 1) + \text{NO}_2(000)$	$W_{11.5}$
23V.	$\text{NO}_2(001) + \text{H}_2\text{O}(000) \rightarrow \text{NO}_2(000) + \text{H}_2\text{O}(010)$	$W_{11.2}$
24V.	$\text{NO}(V = 1) + \text{NO}_2(000) \rightarrow \text{NO}(V = 0) + \text{NO}_2(V = 1)$	$W_{8.11}$
25V.	$\text{NO}_2(020) + M \rightarrow \text{NO}_2(100) + M$	$W_{10.9}^M$
26V.	$\text{NO}_2(001) + M \rightarrow \text{NO}_2(020) + M$	$W_{11.10}^M$
27V.	$\text{NO}_2(010) + M \rightarrow \text{NO}_2(000) + M$	$W_{10.0}^M$
28V.	$\text{HO}_2(100) + M \rightarrow \text{HO}_2(003) + M$	$W_{12.14}^M$
29V.	$\text{HO}_2(010) + M \rightarrow \text{HO}_2(001) + M$	$W_{13.14}^M$
30V.	$\text{HO}_2(001) + M \rightarrow \text{HO}_2(000) + M$	$W_{14.0}^M$
31V.	$\text{H}_2\text{O}(100) + \text{HO}_2(000) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{HO}_2(100)$	$W_{1.12}^M$
32V.	$\text{O}_2(V = 1) + \text{HO}_2(000) \rightarrow \text{O}_2(V = 0) + \text{HO}_2(010)$	$W_{5.13}$
33V.	$\text{HO}_2(010) + \text{NO}_2(000) \rightarrow \text{HO}_2(000) + \text{NO}_2(100)$	$W_{13.9}$
34V.	$\text{H}_2\text{O}(010) + \text{HO}_2(000) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{HO}_2(010)$	$W_{2.13}$
35V.	$\text{O}_3(100, 001) + M \rightarrow \text{O}_3(010) + M$	$W_{\Sigma.16}^M$
36V.	$\text{O}_3(010) + M \rightarrow \text{O}_3(000) + M$	$W_{16.0}^M$
37V.	$\text{H}_2\text{O}_2 \begin{pmatrix} 01000 \\ 00001 \end{pmatrix} + M \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \begin{pmatrix} 10000 \\ 00400 \\ 00010 \end{pmatrix} + M$	W_{Σ_1, Σ_2}^M
38V.	$\text{H}_2\text{O}_2 \begin{pmatrix} 10000 \\ 00400 \\ 00010 \end{pmatrix} + M \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(00000) + M$	$W_{\Sigma_2, 0}^M$



Индексы ξ, p в $W_{\xi,p}$ принимают значения от 0–16, $\Sigma, \Sigma_1, \Sigma_2$. Цифры от 1 до 16 соответствуют нумерации мод, цифра 0 — невозбужденному состоянию любой молекулы, Σ — объединенному состоянию ($\nu_{15} + \nu_{17}$), Σ_1 — объединенному состоянию ($\nu_{19} + \nu_{22}$) и Σ_2 — объединенному состоянию ($\nu_{18} + 4\nu_{20} + \nu_{21}$). Температурные зависимости $W_{\xi,p}(T)$ для реакций (1V)–(27V) при $M \neq \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_3$ были взяты такими же, как и в [12]. Значения же $W_{3.1}^M, W_{3.2}^M, W_{1.2}^M, W_{2.0}^M, W_{4.0}^M, W_{5.0}^M, W_{6.0}^M, W_{7.0}^M, W_{8.0}^M, W_{10.0}^M, W_{11.10}^M$ для $M = \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{O}_3$ определялись по формуле $W_{\xi,p}^M(T) = W_{\xi,p}^{\text{H}_2\text{O}}(T)W_{\xi,p}^M(P)/W_{\xi,p}^{\text{H}_2\text{O}}(P)$, где $W_{\xi,p}^M(P)$ и $W_{\xi,p}^{\text{H}_2\text{O}}(P)$ — выражения соответствующих констант скоростей $V-T$ - и $V-V'$ -процессов, полученные с использованием формул SSH-теории или полуэмпирической формулы Милликена–Уайта [14,15]. Значения $W_{\Sigma,16}^M$ и $W_{16.0}^M$ при заданной температуре вычислялись по соотношению $W_{\xi,p}^M(T) = W_{\xi,p}^M(300\text{ K})W_{\xi,p}^M(P)/W_{\xi,p}^{MT}(300\text{ K})$, где $W_{\xi,p}^{MT}(300\text{ K})$ и $W_{\xi,p}^M(300\text{ K})$ — расчетное и измеренное значения $W_{\xi,p}^M$ при $T = 300\text{ K}$, $W_{\Sigma,16}^M(300\text{ K})$ и $W_{16.0}^M(300\text{ K})$ для $M = \text{O}_2, \text{O}, \text{O}_3$ были взяты из [16], для $M = \text{H}_2\text{O}$ полагалось $W_{\Sigma,16}^M = W_{\Sigma,16}^{\text{O}}$ и $W_{16.0}^M = W_{16.0}^{\text{O}}$, а для $M = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{H}, \text{OH}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ — $W_{\Sigma,16}^M = W_{\Sigma,16}^{\text{O}_2}$ и $W_{16.0}^M = W_{16.0}^{\text{O}_2}$. Проведенные расчеты также показали, что в первом приближении можно положить $W_{1.12} = W_{5,\Sigma_1} = W_{5.13} = W_{2.13} = W_{3.6}$, $W_{12.14} = W_{3.1}^M, W_{1.52} = W_{6,\Sigma_1} = W_{13,\Sigma_1} = W_{1.6}$, $W_{\Sigma,2.0}^M = W_{2.0}^M, W_{\Sigma_1,\Sigma_2}^M = W_{1.2}^M$. Значения $W_{14.0}^M$ и $W_{13.14}^M$ вычислялись по формулам $W_{14.0}^M = W_{2.0}^M W_{14.0}^M(P)/W_{2.0}^M(P)$ и $W_{13.14}^M = W_{14.0}^M W_{1.2}^M/W_{2.0}^M$. Величина $W_{7,\Sigma} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ была определена в [17].

Результаты численного анализа

Ранее в [5] отмечалось, что учет замедленного возбуждения молекулярных колебаний за фронтом ударной волны может заметно повлиять на характеристики процесса горения. В табл. 3 представлены результаты расчета L_{in} и L_c , а также T_e, P_e и M_e , при различных M_0 (даны также значения T_1 , соответствующие M_0) при горении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$ с $T_0 = 226.5\text{ K}$,

$P_0 = 1197\text{ Pa}$ за ударной волной с $\beta = 20^\circ$ (эти условия рассматриваются и в дальнейшем) для двух кинетических моделей. В первой рассматриваются только химические процессы с участием 13 компонентов (1), а во второй рассматриваются также процессы неравновесного возбуждения молекулярных колебаний и влияние этого возбуждения на кинетику химических реакций (2). Видно, что учет влияния неравновесного возбуждения молекулярных колебаний реагентов на кинетику химических реакций за фронтом ударной волны приводит к увеличению L_{in} и L_c . Это увеличение тем больше, чем выше T_1 .

Рассмотрим теперь, как влияет предварительное возбуждение молекул H_2 и N_2 на процессы инициирования горения в сверхзвуковом потоке. Известно, что колебания этих молекул весьма эффективно возбуждаются в объемном электрическом разряде [18,19]. На рис. 1 показано изменение L_{in} в зависимости от числа Маха невозмущенного потока перед ударной волной при различной степени возбуждения молекулярных колебаний H_2 и N_2 . Видно, что даже небольшое возбуждение H_2 или N_2 (T_{40} или $T_{70} = 2000\text{ K}$) приводит к существенному сокращению зоны индукции. Следует, однако, отметить, что при таких степенях возбуждения как H_2 , так и N_2 существует диапазон чисел M_0 , в котором это сокращение заметно больше по величине, чем при других M_0 . При $T_{40} = 2000\text{ K}$ для $\beta = 20^\circ$ и $H = 30\text{ km}$ этот диапазон соответствует $M_0 = 9-10.5$, а при $T_{70} = 2000\text{ K}$ — числам

Таблица 3.

M_0	8		10		12	
	1	2	1	2	1	2
$T_1, \text{ K}$	537.2	539.1	717.8	725.9	931	953.2
$L_{in}, \text{ cm}$	2.38(6)	2.39(6)	1.55(5)	1.98(4)	2.94(2)	3.77(2)
$L_c, \text{ cm}$	2.38(6)	2.39(6)	1.57(4)	2.01(4)	5.01(2)	6.05(2)
$T_e, \text{ K}$	2466	2464	2501	2498	2543	2537
$P_e, \text{ Pa}$	4.77(4)	4.73(4)	5.45(4)	5.35(4)	6.09(4)	5.87(4)
M_e	2.26	2.16	2.95	2.82	3.58	3.43

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

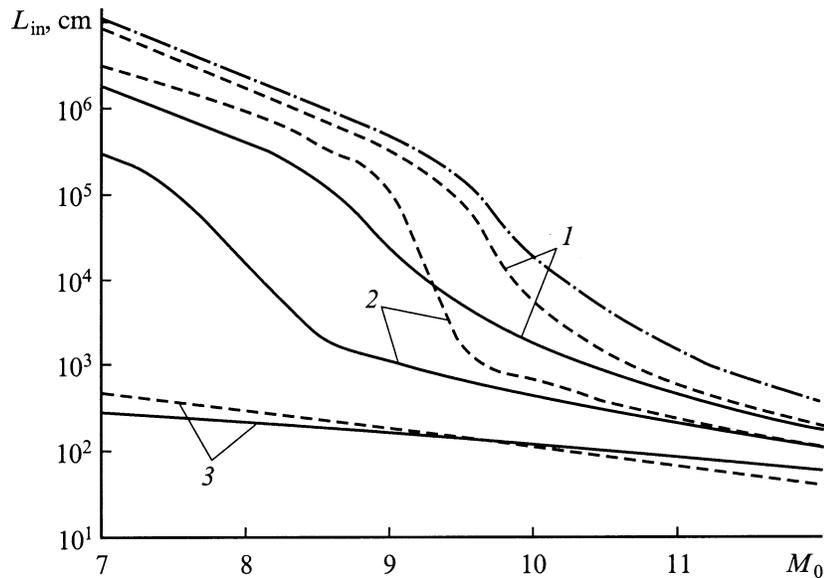


Рис. 1. Зависимость длины зоны индукции от числа Маха потока перед ударной волной при различных значениях колебательных температур H_2 и N_2 (штриховые и сплошные линии). T_j ($j = 4, 7, \text{K}$): 1 — 1500, 2 — 2000, 3 — 3000. Штрихпунктир — зависимость $L_{\text{in}}(M_0)$ при $T_{j0} = T_0$.

Маха $M_0 = 7.5\text{--}10.5$. Так, при $M_0 = 9.5$ уменьшение длины зоны индукции при $T_{40} = 2000\text{ K}$ по сравнению со случаем отсутствия предварительного возбуждения H_2 составляет 200 раз, а при $M_0 = 9$ — только 5 раз. Увеличение $T_{40}(T_{70})$ до 3000 K меняет ситуацию. Здесь значительное сокращение длины зоны индукции имеет место при всех M_0 . Даже при $M_0 = 7$, что соответствует температуре за фронтом ударной волны $T_1 = 460\text{ K}$, в случае возбуждения H_2 величина L_{in} составляет всего 5 м (при возбуждении N_2 — 3 м). В отсутствие возбуждения воспламенение при $M_0 < 9.5$ практически не реализуется ($L_{\text{in}} > 1\text{ km}$). В то же время при больших значениях M_0 ($M_0 > 12$), а следовательно и T_1 , уменьшение L_{in} не столь велико даже при значительном возбуждении H_2 или N_2 .

Для объяснения полученных результатов рассмотрим механизмы образования активных атомов O, H и радикалов OH и HO_2 при низких T_1 и различных степенях возбуждения H_2 и N_2 . Следует отметить, что даже в отсутствие предварительного возбуждения H_2 или N_2 механизмы инициирования горения при низких ($T_1 < 700\text{ K}$) и умеренных ($T_1 > 800\text{ K}$) температурах за фронтом ударной волны существенно различаются. Как при низких, так и при высоких T основной реакцией, отвечающей за инициирование горения, является реакция 9 (здесь и далее нумерация реакций соответствует табл. 2), в которой образуются колебательно-возбужденные радикалы OH. Далее в результате диссоциации OH (реакция 4) возникают атомы O и H. При низких T_1 этот источник атомов H конкурирует с реакцией, обратной 8, продуктами которой являются H и H_2O и которая является доминирующей при больших T_1 .

Атомы H участвуют в двух различных процессах. Один ведет к образованию атомов O (реакция 6) и инициирует цепной механизм горения, а второй — к образованию HO_2 (реакция 20). При $T > 800\text{ K}$ скорость первого процесса больше, чем второго, но при $T < 650\text{ K}$ ситуация меняется на противоположную и цепной механизм не завязывается сразу. Образование при низких T_1 достаточно большого количества HO_2 приводит к интенсивному протеканию реакций, приводящих к его разрушению (реакция 32 и обратные реакции 25, 39). При этом образуется достаточно много O_3 (реакция 39) и H_2O_2 (реакция 32). Если перекись водорода является пассивным компонентом и его накопление задерживает воспламенение, то появление в смеси O_3 приводит в результате его диссоциации (реакция 36) к образованию дополнительного количества атомов O и завязыванию цепного механизма через реакцию 5.

Возбуждение молекулярных колебаний H_2 в значительной мере меняет всю картину процесса воспламенения. Степень этого изменения зависит не только от степени возбуждения, но и от величины T_1 , а следовательно и M_0 . Это иллюстрирует рис. 2, где показано изменение концентраций исходных и образующихся компонентов смеси, а также температуры вдоль релаксационной зоны ударной волны с $M_0 = 9$ (а) и 9.5 (б) при $T_{40} = 2000\text{ K}$. Здесь же для сравнения штриховыми кривыми показаны соответствующие распределения $\gamma_i(x)$ и $T(x)$ в случае отсутствия возбуждения H_2 . Видно, что предварительное возбуждение H_2 как при $M_0 = 9$ ($T_1 = 627\text{ K}$), так и при $M_0 = 9.5$ ($T_1 = 675.5\text{ K}$) приводит к образованию существенно большего количества атомов H непосредственно за фронтом волны. Обусловлено это,

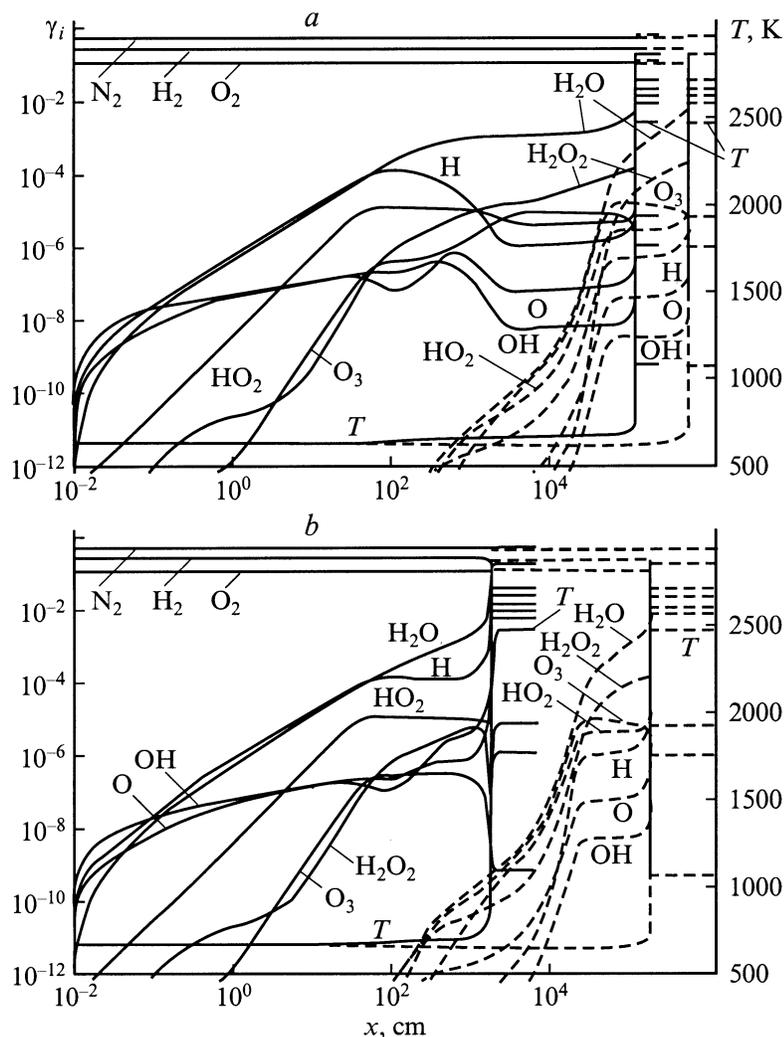


Рис. 2. Изменение γ_i и T вдоль релаксационной зоны ударной волны с $M_0 = 9$ (a) и 9.5 (b) при горении смеси $2H_2 + O_2 + 3.76N_2$ в случае предварительного возбуждения H_2 ($T_{40} = 2000$ K) и в его отсутствие (сплошные и штриховые кривые соответственно).

во-первых, ускорением реакции 9, в которой образуются радикалы OH, и процесса образования атомов H, в соответствии с реакцией, обратной 8, и, во-вторых, появлением нового канала образования атомарного водорода, связанного с интенсивной диссоциацией колебательно-возбужденного H_2 (реакция 2). Однако далее в зависимости от величины T_1 процессы в релаксационной зоне ударной волны протекают по-разному. При $T_1 < 650$ K ($M_0 \leq 9$) атомы H расходуются на образование HO_2 , поскольку, как указывалось выше, скорость реакции 20 здесь больше, чем реакции 5, и H_2O_2 (реакция 32). При этом увеличивается концентрация H_2O_2 и уменьшается концентрация атомов H, что приводит к существенной задержке воспламенения, хотя, конечно, величина L_{in} и при $M_0 < 9$ в этом случае меньше, чем при отсутствии предварительного возбуждения.

При увеличении T_1 ($T_1 > 650$ K), во-первых, увеличивается скорость реакции 5 и, во-вторых, уменьшается скорость реакции 32. Взаимодействие атомов H и HO_2

приводит в этом случае преимущественно к образованию гидроксила (реакция, обратная 25). При этом концентрация атомов H не уменьшается, поскольку образовавшиеся радикалы OH увеличивают скорость реакции, обратной 8. Поэтому уменьшение L_{in} при $M_0 = 9.5$ по сравнению со случаем отсутствия предварительного возбуждения существенно больше, чем при $M_0 = 9$. Увеличение степени возбуждения H_2 ($T_{40} = 3000$ K) приводит к более сильной диссоциации H_2 и более значительному увеличению концентрации атомов H на длине зоны индукции, чем при $T_{40} = 2000$ K. Поэтому здесь температурный фактор не сказывается на изменении концентраций H и H_2O_2 и значительное (до 10^4 раз) уменьшение L_{in} по сравнению с равновесным случаем наблюдается и при малых T_1 .

Механизм интенсификации цепного процесса при горении смесей $H_2 + \text{воздух}$ в случае предварительного возбуждения N_2 совершенно иной. На рис. 3 представлены зависимости $\gamma_i(x)$ и $T(x)$ в случае горения смеси

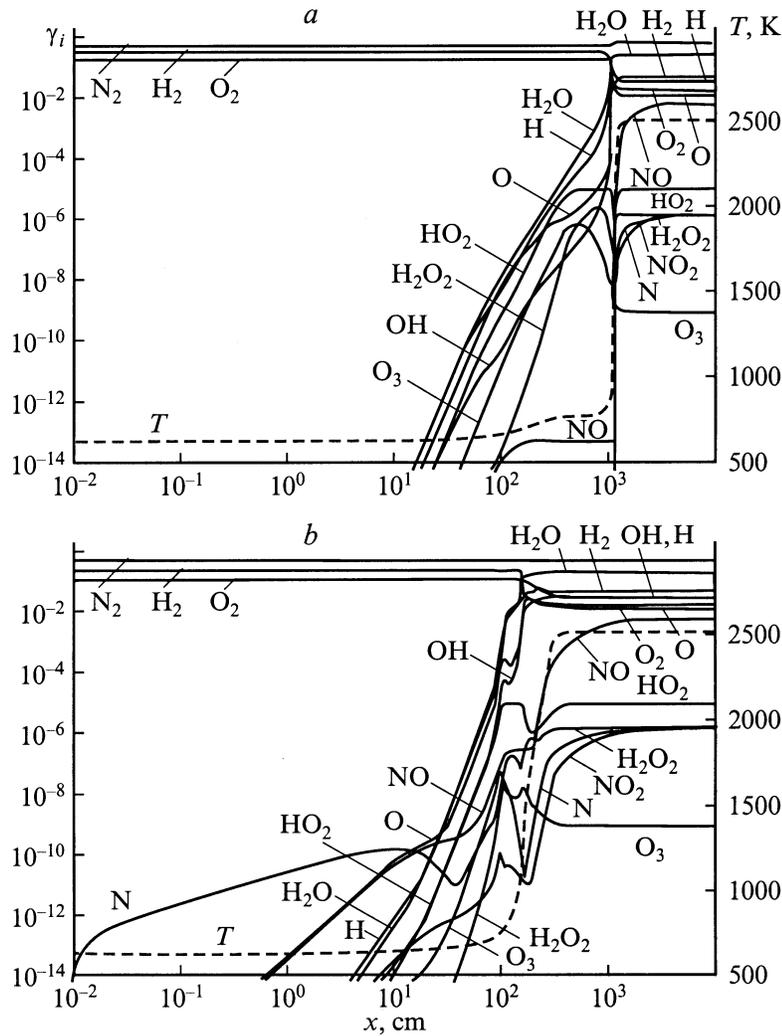


Рис. 3. Изменение γ_i и T (сплошные и штриховые кривые) при горении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$ за фронтом ударной волны с $M_0 = 9$ при предварительном возбуждении N_2 до $T_{40} = 2000$ (а) и 3000 К (б).

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$ за ударной волной с $M_0 = 9$ при различных степенях возбуждения N_2 : $T_{70} = 2000$ и 3000 К. Видно, что при значительном возбуждении молекулярных колебаний N_2 ($T_{70} = 3000$ К) на начальном этапе образуются в основном атомы N , а уже потом активные атомы O , H и радикал OH , являющиеся носителями цепного механизма горения. При меньшей степени возбуждения ($T_{70} = 2000$ К) такого резкого увеличения концентрации атомарного азота на начальном этапе инициирования горения не происходит. Существенно меньше здесь и концентрация NO . Ясно, что при $T_{70} = 3000$ К ускорение инициирования горения связано с образованием атомов N , которые возникают при диссоциации колебательно-возбужденного N_2 . На первый взгляд это довольно странно, поскольку ни N_2 , ни N не участвуют непосредственно в развитии цепного механизма. Инициирование горения здесь происходит следующим образом. Образовавшиеся атомы N вступают

в реакцию с O_2 (обратная реакция 13), продуктами которой являются атомы O и молекулы NO , образующиеся колебательно-возбужденными. Последние достаточно быстро диссоциируют (реакция 11) с образованием атомов O и N , т.е. реализуется цепной механизм, поддерживающий концентрацию атомов N и O на достаточно высоком уровне. Атомы O инициируют цепной механизм горения (реакции 5 и 6).

При меньшей степени возбуждения N_2 процессы диссоциации идут значительно медленнее и рассмотренный механизм образования атомов O не играет столь заметной роли. Здесь основным фактором, определяющим интенсификацию горения, является появление при $x < L_{\text{in}}$ колебательно-возбужденных молекул O_2 , образующихся за фронтом ударной волны в результате $V-V'$ -обмена между N_2 и O_2 (реакция 16V). Это хорошо видно из рис. 4, где показано изменение колебательных температур T_j ($j = 1-8$) в релаксационной зоне ударной волны

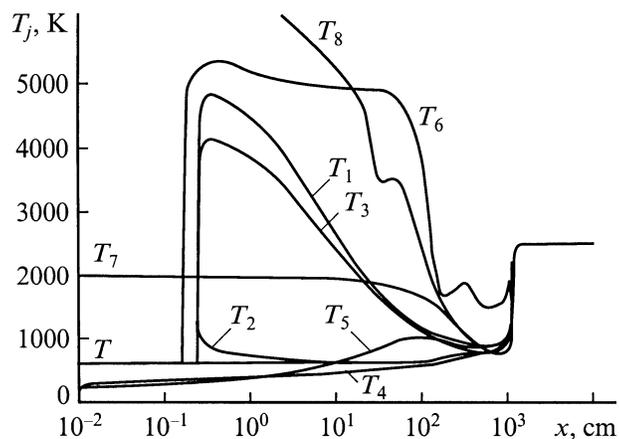


Рис. 4. Изменение колебательных температур $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7, T_8$ (их нумерация соответствует нумерации мод отдельных молекул). 1–8 — при горении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$ за фронтом ударной волны с $M_0 = 9$ при предварительном возбуждении N_2 до $T_{40} = 2000$ К.

с $M_0 = 9$ при $T_{70} = 2000$ К. Вследствие увеличения T_5 ($T_5 > T$) происходит ускорение реакции 9, в которой образуются радикалы OH , и реакции молекулярного кислорода с атомами H (реакция 6). Эти процессы имеют место и при $T_{70} = 3000$ К. Однако при сильном возбуждении N_2 их роль не столь велика. Другим важным фактором, ускоряющим инициирование горения в случае возбуждения молекул N_2 при $T_{70} = 2000$ К, является увеличение поступательной температуры газа на длине зоны индукции вследствие релаксации колебательной энергии, запасенной в N_2 . Так, если сразу за фронтом ударной волны $T = 627$ К, то при $x > 60$ м $T = 780$ К. При больших T_{70} этот эффект не так заметен вследствие сокращения длины зоны индукции (здесь характерная длина релаксации колебательной энергии N_2 больше L_{in}).

Одним из самых простых и эффективных способов возбуждения молекулярных колебаний N_2 является электрический разряд. Однако при организации разряда в воздухе помимо возбуждения колебаний N_2 происходит также и образование в небольших количествах ($\leq 0.15\%$) колебательно-возбужденного озона [19]. Поэтому представляет интерес рассмотреть, как влияет наличие в смеси возбужденных молекул O_3 на динамику воспламенения в сверхзвуковом потоке. Это влияние (считалось, что возбуждаются асимметричные колебания O_3) на длину зоны индукции при горении смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2:\text{O}_3 = 0.299 : 0.147 : 0.553 : 0.00147$ при $T_{70} = 1000$ К иллюстрирует рис. 5. Видно, что увеличение степени возбуждения O_3 , который содержится в смеси в количестве, не превышающем 1%-ной концентрации O_2 , приводит к расширению диапазона по M_0 , в котором достигается существенное ускорение горения и уменьшение L_{in} . Так, если при предварительном возбуждении только колебаний N_2 ($T_{70} = 1000$ К) число Маха, при котором реализуется $L_{\text{in}} = 10$ м, составляет

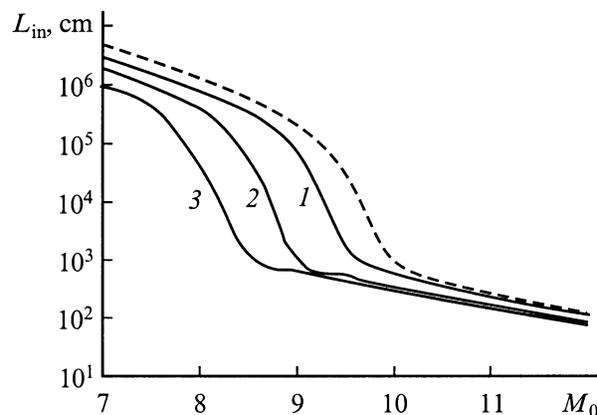


Рис. 5. Зависимость длины зоны индукции от числа Маха потока перед ударной волной в случае одновременного возбуждения (сплошные кривые) молекул N_2 ($T_{70} = 1000$ К) и O_3 (T_{170} , К: 1 — T_0 , 2 — 2000, 3 — 3000). Штриховая кривая — без предварительного возбуждения N_2 и O_3 .

$M_0 = 10$, то при дополнительном возбуждении еще и O_3 ($T_{170} = 3000$ К) оно составляет всего 8.5 ($T_1 = 580$ К).

Таким образом, присутствие небольшого количества возбужденного O_3 в активированном электрическим разрядом воздухе приводит к значительному уменьшению L_{in} даже при незначительном возбуждении молекулярных колебаний N_2 . При $M_0 = 9$ это сокращение составляет 100 раз даже при $T_{70} = 1000$ К и $T_{170} = 2000$ К. Связано это с тем, что увеличение степени возбуждения асимметричных колебаний O_3 ведет к ускорению диссоциации озона (реакция 36) и образованию уже на начальном этапе значительного количества атомов O , которые сразу инициируют цепной механизм горения, при этом образуются радикалы OH . Образование гидроксила также происходит и при взаимодействии озона с H_2 (реакция 40). Поэтому и здесь существенный вклад в образование атомов H дает реакция 8, протекающая в обратном направлении. При увеличении степени возбуждения N_2 до $T_{70} > 2000$ К влияние возбуждения O_3 на характеристики сверхзвукового горения становится менее заметным при таких небольших концентрациях O_3 в смеси. Это влияние существенным образом снижается и при низких значениях T_1 , когда образуется значительное количество H_2O_2 .

Заключение

Предварительное возбуждение молекулярных колебаний H_2 и N_2 может инициировать детонационное горение за фронтом даже относительно слабых ударных волн с температурой газа $T_1 < 500$ К. При умеренных степенях возбуждения как H_2 , так и N_2 и относительно низких температурах газа за фронтом ударной волны (≈ 600 – 700 К) существует диапазон M_0 , в котором предварительное возбуждение H_2 или N_2

приводит к значительному (до 10^3 раз) уменьшению длины зоны индукции. Этот диапазон расширяется в сторону меньших значений M_0 с увеличением степени возбуждения. Присутствие в активированном электрическим разрядом воздухе даже небольшого количества колебательно-возбужденного озона вызывает существенное (до 500 раз) снижение длины зоны индукции и позволяет инициировать детонационное горение за слабой ударной волной ($T_1 \sim 500$ К) даже при незначительном возбуждении N_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 99-01-01165 и 99-02-18494).

Список литературы

- [1] *Yip T.* // AIAA Paper. 1989. N 89-2567.
- [2] *Даутов Н.Г., Старик А.М.* // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32. № 1. С. 94–110.
- [3] *Gonzales D.E.* // AIAA Paper. 1996. N 96-4960.
- [4] *Li C., Kailasanath K., Oran E.S.* // Combust. Flame. 1997. Vol. 108. N 1. P. 173–186.
- [5] *Старик А.М., Даутов Н.Г.* // ТВТ. 1996. Т. 34. № 5. С. 737–750.
- [6] *Ostrander M.J., Hyde J.C., Young M.A., Kissinger R.O.* // AIAA Paper. 1987. N 87-2002.
- [7] *Chinits W.* // AIAA Paper. 1996. N 96-4536.
- [8] *Knab O., Gogel T.H., Frühauf H.H., Messerchmid E.W.* // AIAA Paper. 1995. N 95-0623. 15 p.
- [9] *Losev S., Sergievskaya A., Starik A., Titova N.* // AIAA Paper. 1997. N 97-2532. 15 p.
- [10] *Кузнецов Н.М.* Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
- [11] *Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л.* // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 44–76.
- [12] *Старик А.М., Даутов Н.Г.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 346–365.
- [13] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича, Г.А. Бергмана и др. М.: Наука, 1978. Т. 1. 1979. Т. 2.
- [14] *Tanczaz F.J.* // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. N 3. P. 439–456.
- [15] *Millikan R.C., White D.K.* // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. N 12. P. 3209.
- [16] *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
- [17] *Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопачев Д.В.* и др. // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. Вып. 4. С. 1080–1099.
- [18] *Веденов А.А.* Физика электроразрядных CO_2 лазеров. М.: Энергоиздат, 1982.
- [19] *Басов Н.Г., Данилычев В.А., Долгих В.А.* и др. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 6. С. 1161–1168.