

03:07

Кинетика инициирования горения водородно-воздушной смеси с примесью озона лазерным излучением ультрафиолетового диапазона

© А.М. Старик, П.С. Кулешов, Н.С. Титова

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,
111116 Москва, Россия
e-mail: star@ciam.ru

(Поступило в Редакцию 11 апреля 2007 г.)

Проанализированы особенности кинетики воспламенения водородно-воздушных смесей с небольшой ($\sim 0.5\%$) примесью озона при воздействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda_l = 248.4$ nm. Показано, что образование возбужденных атомов $O(^1D)$ и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в результате фотодиссоциации молекул O_3 позволяет значительно интенсифицировать цепные реакции и заметно уменьшить период индукции и температуру воспламенения даже при небольших значениях подведенной к газу энергии излучения $E_s = 0.5-1$ eV/(молекула O_3) по сравнению со случаем отсутствия облучения. Эффективность такого метода инициирования горения существенно выше, чем при локальном нагреве среды лазерным излучением, но заметно ниже эффективности метода, основанного на возбуждении асимметричных колебаний молекулы O_3 .

PACS: 47.70.Pq, 31.10+z, 42.62.-b

Введение

Исследования по инициированию горения различных смесей резонансным лазерным излучением проводятся с начала 1980-х гг. В настоящее время все методы воздействия лазерного излучения на горючую смесь могут быть разделены на четыре группы:

1) локальный нагрев среды инфракрасным лазерным (ИК) излучением, которое поглощается на колебательно-вращательных переходах быстрорелаксирующих молекул [1–3];

2) реализация лазерной искры при пробое среды в поле лазерного луча или в результате многофотонной ионизации газа [4–6];

3) фотодиссоциация реагирующих молекул при поглощении лазерного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона [7–9];

4) возбуждение колебательных либо электронных состояний молекул излучением инфракрасного или видимого диапазона [10–12].

Вплоть до недавнего времени считалось, что наибольший эффект по снижению температуры воспламенения и сокращению времени индукции следует ожидать при использовании фотохимического метода, основанного на облучении смеси УФ-излучением, поскольку в этом случае фотодиссоциация молекул сразу приводит к образованию активных атомов или радикалов, стимулирующих протекание цепных реакций. Однако при низких температурах смеси ($\sim 300-600$ K) образовавшиеся активные атомы очень быстро рекомбинируют, не успев прореагировать с другими компонентами в реакции продолжения цепи. Это существенно снижает эффективность данного метода.

Известно, что электронно- и колебательно-возбужденные молекулы реагируют в десятки и даже сотни

раз быстрее, чем невозбужденные [13–15]. Поэтому эффективность метода инициирования горения, основанного на фотодиссоциации молекул лазерным излучением, может быть повышена, если продуктами разложения являются возбужденные частицы. Такая ситуация реализуется при фотодиссоциации озона ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda_l = 210-280$ nm. Продуктами фотодиссоциации в этом случае являются атомы $O(^1D)$ и молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ [16]. Следует отметить, что ранее при теоретическом анализе данного метода инициирования горения считалось, что продуктами фотодиссоциации являются атомы O и молекулы O_2 в основном электронном состоянии, т. е. $O(^3P)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ [8].

Целью данной работы является анализ особенностей кинетики процессов, приводящих к воспламенению смесей H_2-O_2 (воздух)- O_3 при формировании в смеси возбужденных атомов $O(^1D)$ и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в результате фотодиссоциации молекул O_3 лазерным излучением.

Постановка задачи и основные допущения

Пусть на неподвижную однородную смесь H_2 -воздух с небольшой примесью озона (0.5% по объему) действует импульс (его длительность τ_p) лазерного излучения с длиной волны $\lambda_l = 248.4$ nm, генерируемого эксимерным KrF-лазером. Эта длина волны соответствует приблизительно центру полосы Хартли молекулы O_3 [17], где сечение поглощения УФ-излучения максимально.

На рис. 1 представлена схема электронных термов молекулы O_3 (даны только термы синглетных состояний). Поглощение излучения с $\lambda_l = 248.4$ nm происходит на электронно-колебательном переходе из основного электронного состояния X^1A_1 с колебательными квантовыми

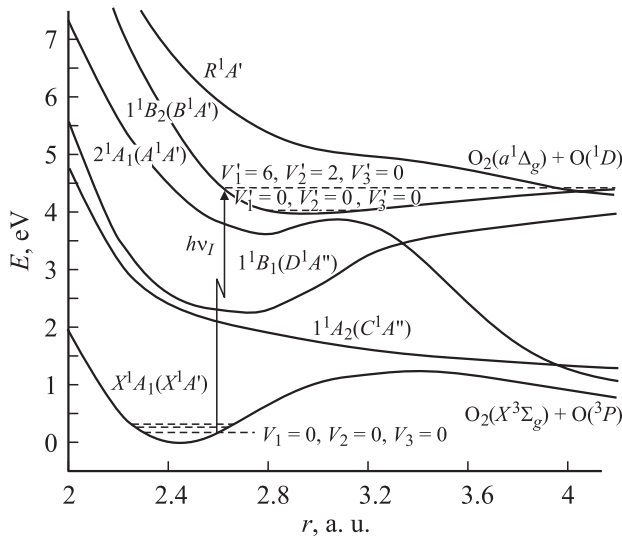
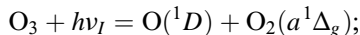


Рис. 1. Схема электронных термов молекулы O_3 .

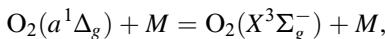
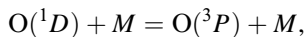
числами $V_1 = V_2 = V_3 = 0$ в возбужденное 1^1B_2 с $V'_1 = 6$, $V'_2 = 2$, $V'_3 = 0$ (рис. 1). Поскольку данное колебательное состояние имеет энергию, близкую к диссоционному пределу, считается, что молекула O_3 в состоянии 1^1B_2 ($V'_1 = 6$, $V'_2 = 2$, $V'_3 = 0$) сразу диссоциирует с образованием электронно-возбужденного атома $O(^1D)$ и молекулярного кислорода в состоянии $a^1\Delta_g$ [16]. Из рис. 1 видно, что в принципе возможны и переходы с меньшей величиной кванта фотонов, приводящие к фотодиссоциации молекулы O_3 с образованием атомов O и молекул O_2 в основном электронном состоянии. Это переходы $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_1$ и $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$, которые соответствуют полосам поглощения Хиггинса и полосе Шаппюи. Однако величина сечения поглощения в этих полосах значительно меньше, чем в полосе Хартли [18], поэтому обеспечить высокую скорость фотодиссоциации для таких переходов существенно труднее.

В отсутствие химических реакций концентрация возбужденных атомов $O(^1D)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$ определяется в основном конкуренцией двух процессов:

- 1) фотодиссоциацией молекул O_3



- 2) тушением электронно-возбужденных частиц $O(^1D)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$



здесь и далее M — любая молекула (атом) в смеси.

Первый процесс характеризуется скоростью (или временем) фотодиссоциации

$$W_{ph} = \sigma_\lambda I / hv_I \quad (\tau_{ph} = W_{ph}^{-1}),$$

где σ_λ — сечение фотодиссоциации на длине волны воздействующего излучения (считается, что ширина линии лазерного излучения много меньше ширины линии

поглощения в молекуле O_3), I — интенсивность этого излучения, ν_I — его частота, h — постоянная Планка. Если $\tau_{ph} \gg \tau_{O(^1D)}$, $\tau_{O_2(a^1\Delta_g)}$, где $\tau_{O(^1D)}$ и $\tau_{O_2(a^1\Delta_g)}$ — характерные времена тушения состояний $O(^1D)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$, то в продуктах диссоциации будут наблюдаться только атомы O и молекулы O_2 в основном электронном состоянии, и именно они будут вступать в химические реакции в смеси H_2-O_2 (воздух)- O_3 . Поэтому для получения высокой эффективности фотохимического метода воспламенения необходимо обеспечить условия, при которых $\tau_{ph} \leq \tau_{O(^1D)}$, $\tau_{O_2(a^1\Delta_g)}$. Для условий численного эксперимента $T_0 = 500-800$ К, $P_0 = 10^4-10^5$ Па оценки дают $\tau_{O(^1D)} = 10^{-9}-10^{-8}$ с, $\tau_{O_2(a^1\Delta_g)} = 1-10$ с. Значение $\tau_{ph} = 10^{-8}-10^{-9}$ с достигается при интенсивности лазерного излучения $I = 1-10$ МВт/см², но эта интенсивность очень велика. Однако и при меньшей интенсивности воздействующего излучения $I = 1-10$ кВт/см² и $\tau_{ph} = 10^{-5}-10^{-6}$ с, когда эффективность образования $O(^1D)$ невелика ($\tau_{O(^1D)} < \tau_{ph} < \tau_{O_2(a^1\Delta_g)}$), ситуацию можно исправить, если появившиеся в результате фотодиссоциации атомы $O(^1D)$ начнут очень быстро вступать в химические реакции с образованием активных частиц — носителей цепного механизма.

Рассмотрим воспламенение смеси в центральной зоне лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности по радиусу

$$I(r, t) = I_0(t) \exp\left(-\frac{r^2}{R_a^2}\right).$$

Здесь R_a — характерный радиус пучка, а $I_0(t) = I_0$ при $0 < t \leq \tau_p$ и $I_0(t) = 0$ при $t > \tau_p$. Для достаточно узких пучков ($R_a = 1$ см) при указанных выше диапазонах изменения P_0 и T_0 всегда можно удовлетворить условиям $\tau_a < \tau_p \sim \tau_{ph} < \tau_D \leq \tau_\lambda$, где τ_a — время распространения акустических колебаний поперек луча, τ_D — характерное время диффузии (оно определяется диффузией самых легких частиц — носителей цепного механизма — атомов H) и τ_λ — характерное время теплопроводности. Для пучка с $R_a = 1$ см при рассматриваемых параметрах среды $\tau_a \approx 10^{-5}$ с, $\tau_{D,H} \sim 0.1-0.4$ с и $\tau_\lambda \sim 0.2-1$ с. Более того, в этом случае также выполняется условие $R_a < L_\nu$, где $L_\nu = (\sigma_\lambda N_{O_3(X^1A_1)})^{-1}$ — характерная длина поглощения ($L_\nu = 2-40$ см), и можно пользоваться приближением тонкого оптического слоя.

Систему уравнений, описывающих изменение параметров и состава смеси в центральной части зоны воздействия излучения, можно при этом представить в следующем виде:

$$\frac{dN_i}{dt} = G_i + q_{ph,i}, \quad (1)$$

$$\rho \frac{dH}{dt} = \sigma_\lambda N_{O_3(X^1A_1)} I_0,$$

$$H = \sum_{i=1}^M \frac{h_{0i}}{\mu} \gamma_i + \int_0^T C_{VT} T, \quad q_{ph,i} = I_{i,i} W_{ph} N_{O_3(X^1A_1)},$$

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

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

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^M N_i, \quad \mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i,$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_1} S_{i,q}, \quad S_{i,q} = (\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+) [R_q^+ - R_q^-],$$

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

Здесь ρ , P и T — плотность, давление и температура газа; R — универсальная газовая постоянная; h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента смеси при $T = 298$ К; μ_i — его молекулярная масса; N_i — концентрация молекул (атомов) i -го сорта (электронно-возбужденные атомы и молекулы рассматриваются как отдельные химические компоненты); M — число атомарных и молекулярных компонентов смеси, а S — только молекулярных; $C_{R,i} = 1$ — для компонентов из линейных и $C_{R,i} = 1.5$ — для компонентов из нелинейных молекул; $\theta_{i,j}$ — характеристическая температура j -й моды i -го компонента ($j = 1, \dots, L$); M_1 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; $\alpha_{i,q}^+$ и $\alpha_{i,q}^-$ — стехиометрические коэффициенты q -й реакции; $n_q^{+(-)}$ — число компонентов, участвующих в прямой (+)/обратной (−) реакции; $k_{+(-)q}$ — константы скорости этих реакций; $l_{i,i} = -1, 1$ и 1 для $i = O_3, O(^1D)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$ соответственно и $l_{i,i} = 0$ — для всех остальных i .

Поскольку в результате фотодиссоциации в смеси $H_2-O_2-N_2-O_3$ появляются атомы $O(^1D)$ и возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, то реакционный механизм должен содержать химические реакции с участием этих компонентов, а также процессы электронно-электронного (E-E) обмена и процессы тушения электронно-возбужденных состояний. Такая кинетическая модель была разработана ранее для анализа динамики воспламенения водородно-кислородных (воздушных) смесей в [19]. Она была дополнена процессами образования молекул NO, NO₂, N₂O, в том числе и в реакциях с возбужденными молекулами $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (последние образуются в смеси в процессах E-E обмена), приведенными в [20]. Все реакции, включенные в модель, приведены в табл. 1. Константы скорости прямых и обратных реакций, а также необходимые для вычислений термодинамические данные и молекулярные постоянные были взяты такими же как и в [19,20].

Особенности воспламенения смеси H_2 -воздух с примесью O_3 при воздействии ультрафиолетового излучения

Известно, что воспламенение водородно-воздушных смесей происходит вследствие протекания цепных реакций [21]. В смесях H_2-O_2 (воздух)- O_3 значительное влияние на процесс воспламенения оказывает рост температуры смеси на интервале $[0, \tau_{in}]$ (τ_{in} — период индукции), обусловленный разложением молекул O_3 , которое протекает по механизму теплового взрыва [11]. Однако при фотодиссоциации молекул O_3 лазерным излучением разложение озона не приведет сразу к повышению температуры среды (отсутствует механизм теплового взрыва). В данном случае фотодиссоциация является реакцией иницирования цепи, производящей активные атомы $O(^1D)$ и молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$. Как уже указывалось ранее [11,21], воспламенение газовой смеси, находящейся в некоторой ограниченной области пространства (лазерный пучок или адиабатический реактор), возможно при выполнении условия $\tau_i^{ch} < \tau_{R,i}$. Для смеси H_2 -воздух τ_i^{ch} характеризует время образования активных атомов O, H и радикалов OH — носителей цепного механизма, а $\tau_{R,i}$ — время выноса этих компонентов из зоны реакции. В рассматриваемой задаче $\tau_{R,i}$ — это время диффузии самых легких носителей цепного механизма — атомов H, т.е. $\tau_{R,i} = \tau_{D,H}$. В первом приближении температуру воспламенения T_{ign} можно определить из решения уравнения $\tau_{in}(T_0, P_0) = \tau_{D,H}(T_0, P_0)$ [11]. Корень этого уравнения и даст значение температуры воспламенения.

При воздействии лазерного излучения величина τ_{in} будет зависеть от концентрации атомов $O(^1D)$, $O(^3P)$ и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, образовавшихся в смеси в результате фотодиссоциации молекул O_3 . Концентрация этих компонентов определяется количеством продиссоциировавших молекул O_3 , которое зависит от величины энергии излучения, подведенной к одной молекуле O_3 , $E_s = \sigma_\lambda I_0 \tau_p$ или энергии, подведенной к единице объема $E_V = E_s N_{O_3}(X^{1A_1})$. В табл. 2 даны мольные доли озона, атомов O в основном (3P) и в возбужденном (1D) состояниях и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ по окончании действия импульса излучения $t = \tau_p = 10^{-6}$ s при различных значениях подведенной к газу энергии E_s для стехиометрической смеси H_2 -воздух с 0.5% O_3 при $T_0 = 650$ К и $P_0 = 5 \cdot 10^4$ Па. Как и ожидалось, увеличение E_s приводит к росту концентрации возбужденных частиц $O(^1D)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$. Однако и при значении $E_s = 1$ eV/(молекула O_3), концентрация атомов $O(^1D)$ невелика ($\gamma_{O(^1D)} = 1.4 \cdot 10^{-6}$), и она существенно меньше концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ ($\gamma_{O_2(a^1\Delta_g)} = 6.4 \cdot 10^{-4}$). Обусловлено это очень высокой скоростью тушения атомов $O(^1D)$, которые при этом переходят в $O(^3P)$.

На рис. 2 представлены зависимости периода индукции τ_{in} (его величина определялась как момент времени, при котором достигается максимальный градиент

Таблица 1. Реакции, включенные в кинетическую схему

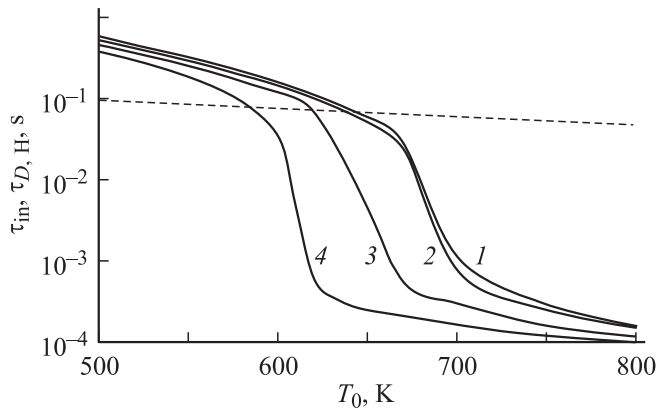
№	Реакция	№	Реакция
1	$H_2O + M = OH + H + M$	49	$O_3 + M = O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g) + M$
2	$H_2 + M = 2H + M$	50	$O_3 + M = O(^3P) + O_2(b^1\Sigma_g^+) + M$
3	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + M = O(^3P) + O(^3P) + M$	51	$O_3 + H = OH + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
4	$O_2(a^1\Delta_g) + M = O(^3P) + O(^3P) + M$	52	$O_3 + O(^3P) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$
5	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + M = O(^3P) + O(^3P) + M$	53	$O_3 + O(^3P) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$
6	$OH + M = O(^3P) + H + M$	54	$O_3 + O(^3P) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
7	$H_2 + O(^3P) = OH + H$	55	$O_3 + O(^1D) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$
8	$H_2 + O(^1D) = OH + H$	56	$O_3 + O(^1D) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$
9	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + H = OH + O(^3P)$	57	$O_3 + O(^1D) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
10	$O_2(a^1\Delta_g) + H = OH + O(^3P)$	58	$O_3 + O(^1D) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) + O(^3P)$
11	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + H = OH + O(^3P)$	59	$O_3 + OH = HO_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
12	$H_2O + O(^3P) = 2OH$	60	$O_3 + OH = HO_2 + O_2(a^1\Delta_g)$
13	$H_2O + O(^1D) = 2OH$	61	$O_3 + OH = HO_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
14	$H_2O + H = OH + H_2$	62	$O_3 + H_2 = OH + HO_2$
15	$H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = 2OH$	63	$O_3 + HO_2 = OH + 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$
16	$H_2 + O_2(a^1\Delta_g) = 2OH$	64	$O_3 + HO_2 = OH + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$
17	$H_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = 2OH$	65	$O_3 + HO_2 = OH + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
18	$HO_2 + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + H + M$	66	$O_3 + O_2(a^1\Delta_g) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$
19	$HO_2 + M = O_2(a^1\Delta_g) + H + M$	67	$O_3 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P)$
20	$HO_2 + M = O_2(b^1\Sigma_g^+) + H + M$	68	$2O_2(a^1\Delta_g) = O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
21	$H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = H + HO_2$	69	$O_2(a^1\Delta_g) + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$
22	$H_2 + O_2(a^1\Delta_g) = H + HO_2$	70	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + M = O_2(a^1\Delta_g) + M$
23	$H_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = H + HO_2$	71	$O(^1D) + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g)$
24	$H_2O + O(^3P) = H + HO_2$	72	$O(^1D) + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O(^3P) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
25	$H_2O + O(^1D) = H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	73	$O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g) = O(^3P) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
26	$H_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-) = OH + HO_2$	74	$O(^1D) + M = O(^3P) + M$
27	$H_2O + O_2(a^1\Delta_g) = OH + HO_2$	75	$OH + NO_2 = NO + HO_2$
28	$H_2O + O_2(b^1\Sigma_g^+) = OH + HO_2$	76	$OH + NO = H + NO_2$
29	$H_2O + OH = H_2 + HO_2$	77	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO = O(^3P) + NO_2$
30	$2OH = H + HO_2$	78	$NO_2 + M = NO + O(^3P) + M$
31	$OH + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O(^3P) + HO_2$	79	$NO + M = N + O(^3P) + M$
32	$OH + O_2(a^1\Delta_g) = O(^3P) + HO_2$	80	$N_2 + M = 2N + M$
33	$OH + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O(^3P) + HO_2$	81	$O(^3P) + N_2 = N + NO$
34	$OH + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O(^1D) + HO_2$	82	$O(^3P) + NO = N + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
35	$OH + O_2(a^1\Delta_g) = O(^1D) + HO_2$	83	$H + NO = N + OH$
36	$OH + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O(^1D) + HO_2$	84	$NO_2 + N = 2NO$
37	$H_2O_2 + M = 2OH + M$	85	$2NO_2 = 2NO + O_2$
38	$H + H_2O_2 = H_2 + HO_2$	86	$N + HO_2 = NO + OH$
39	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	87	$O_3 + NO = NO_2 + O_2$
40	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	88	$N + O_2(a^1\Delta_g) = O(^3P) + NO$
41	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2(a^1\Delta_g)$	89	$N + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O(^3P) + NO$
42	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	90	$O_2(a^1\Delta_g) + NO = O(^3P) + NO_2$
43	$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH$	91	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + NO = O(^3P) + NO_2$
44	$OH + HO_2 = H_2O_2 + O(^3P)$	92	$2NO + O_2(a^1\Delta_g) = 2NO_2$
45	$H_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-) = H_2O_2 + O(^3P)$	93	$2NO + O_2(b^1\Sigma_g^+) = 2NO_2$
46	$H_2O + O_2(a^1\Delta_g) = H_2O_2 + O(^3P)$	94	$O_3 + NO = NO_2 + O_2(a^1\Delta_g)$
47	$H_2O + O_2(b^1\Sigma_g^+) = H_2O_2 + O(^3P)$	95	$O_3 + NO = NO_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
48	$O_3 + M = O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$	96	$O_3 + hv_I = O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D)$

температуры) и времени диффузии $\tau_{D,H}$ от начальной температуры стехиометрической смеси H_2 -воздух с 0.5% O_3 при начальном давлении $P_0 = 5 \cdot 10^4$ Па для различных значений поглощенной молекулами O_3 энергии, E_s . Видно, что даже при умеренном значении $E_s = 1$ eV/(молекула O_3) возможно заметное снижение

температуры воспламенения (от $T_{ign} = 640$ К при $E_s = 0$ до $T_{ign} = 590$). Естественно, что при этом уменьшается и период индукции. Так, например, при $T_0 = 650$ К это уменьшение по сравнению со случаем отсутствия облучения составляет 220 раз. Для данного значения E_s существует некоторый диапазон изменения T_0 , в котором

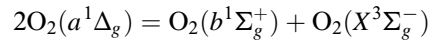
Таблица 2. Мольные доли озона и продуктов его фотодиссоциации в конце импульса воздействующего излучения

γ_i	$E_s, \text{eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$			
	0	0.1	0.5	1
O_3	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
$\text{O}_2(a^1\Delta_g)$	$9.6 \cdot 10^{-11}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$	$1.1 \cdot 10^{-11}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
$\text{O}(^1D)$	$1.1 \cdot 10^{-18}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$7.4 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
$\text{O}(^3P)$	$4.4 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$

**Рис. 2.** Зависимость τ_{in} от начальной температуры, T_0 , стехиометрической смеси H_2 -воздух с примесью 0.5% O_3 ($P_0 = 50 \text{ kPa}$) для различных значений энергии излучения, подведенной к газу: $E_s = 0; 0.1; 0.5; 1 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$ (линии 1–4 соответственно), $\tau_p = 10^{-6} \text{ s}$. Штриховая линия — зависимость $\tau_{D,H}(T_0)$ при $R_a = 1 \text{ cm}$.

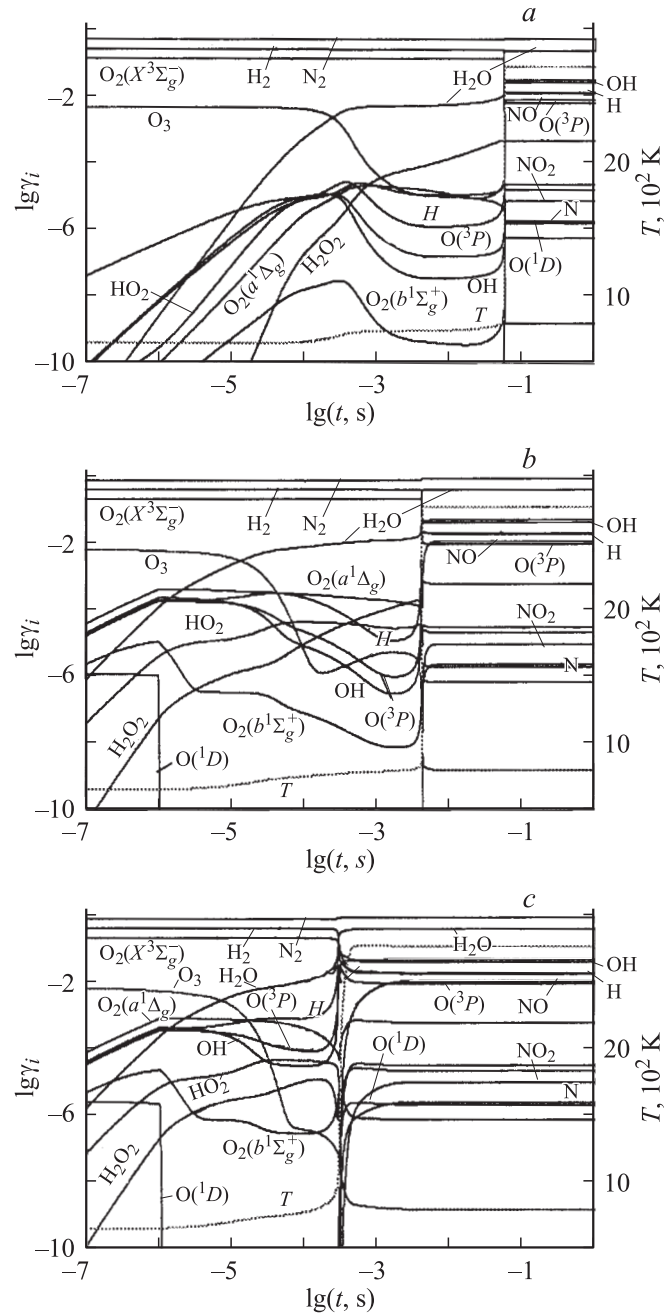
достигается заметное уменьшение τ_{in} при фотодиссоциации молекул O_3 . Этот диапазон расширяется с увеличением E_s . Так, например, при $E_s = 1 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$ этот диапазон простирается от $T_0 = 600$ до 720 K , а при $E_s = 0.5 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$ — от 630 до 700 K . Существование нижней границы этого диапазона объясняется тем, что при низких температурах смеси скорость тушения состояния $\text{O}(^1D)$ выше, чем скорость реакции разветвления цепи $\text{O}(^1D) + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$, и электронно-возбужденные атомы $\text{O}(^1D)$ очень быстро превращаются в невозбужденные $\text{O}(^3P)$; последние при низких T_0 интенсивно рекомбинируют с образованием молекул O_2 в основном электронном состоянии. Чем больше энергия лазерного излучения, подведенная к смеси, тем выше концентрация атомов $\text{O}(^1D)$ при $t = \tau_p$ и, следовательно, тем больше скорость реакции продолжения цепи с участием атомов $\text{O}(^1D)$. Это хорошо видно из сравнения зависимостей $\gamma_i(t)$ в стехиометрической смеси H_2 -воздух с 0.5% O_3 для $E_s = 0; 0.5; 1 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$ при одинаковых P_0 и T_0 , представленных на рис. 3. Большая величина подведенной к смеси энергии приводит к большей концентрации $\text{O}(^1D)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ при $t = \tau_p$. При этом уже на интервале $[0, \tau_p]$ происходит образование атомов H , $\text{O}(^3P)$ и радика-

лов OH . Вследствие обмена E-E



возникают и возбужденные молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, хотя их концентрация значительно меньше концентрации $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$.

Важным отличием, в случае воздействия лазерного излучения, является постоянный рост температуры газа на интервале $[0, \tau_{in}]$, тогда как в отсутствие облуче-

**Рис. 3.** Изменение мольных долей компонентов, γ_i , и температуры, T , в стехиометрической смеси H_2 -воздух с примесью 0.5% O_3 ($T_0 = 650 \text{ K}$ и $P_0 = 50 \text{ kPa}$) во времени при подведенной к газу энергии излучения $E_s = 0$ (a); 0.5 (b) и $1 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$ (c), $\tau_p = 10^{-6} \text{ s}$.

ния увеличение температуры на этом интервале наблюдается только при $t = 4 \cdot 10^{-4}$ с, что соответствует моменту прогорания озона. Увеличение T на периоде индукции при поглощении лазерного излучения молекулами O_3 обусловлено на начальном этапе ($0 < t \leq \tau_p$) процессом тушения $O(^1D)$: $O(^1D) + M = O(^3P) + M$, а затем протеканием экзотермических реакций с участием молекул O_3 : $O_3 + H = O_2(X^3\Sigma_g^-) + OH$ (тепловыделение $\Delta H \approx 320$ кДж/моль) и $O_3 + H = O_2(a^1\Delta_g) + OH$ ($\Delta H \approx 226$ кДж/моль). Последняя реакция ответственна за увеличение концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ при $t \geq \tau_p$. Постоянный рост температуры на интервале $[0, \tau_{in}]$ способствует ускорению цепных реакций. Следует также отметить существенно меньшую концентрацию перекиси водорода в случае облучения смеси, причем концентрация H_2O_2 тем меньше, чем выше E_s . Напомним, что образование H_2O_2 замедляет цепной процесс, поскольку при формировании этих молекул происходит снижение концентрации активных атомов Н и радикалов ОН.

Рассмотрим теперь, какие реакции ответственны за образование активных атомов О, Н и радикалов ОН — носителей цепного механизма в смеси H_2 –воздух– O_3 . На рис. 4 показано изменение скоростей основных реакций рождения ($S_i > 0$) и уничтожения ($S_i < 0$) атомов О, Н и радикалов ОН в случае воздействия излучения с $E_s = 1$ еВ/(молекула O_3) и при его отсутствии для стехиометрической смеси H_2 –воздух с 0.5% O_3 при $P_0 = 5 \cdot 10^4$ Па и $T_0 = 650$ К. При воздействии излучения с $\lambda_l = 248.4$ нм реакцией инициирования цепи, как отмечалось ранее, является реакция фотодиссоциации молекул O_3 . Образовавшиеся возбужденные атомы $O(^1D)$ очень быстро вступают в реакцию с H_2 , продуктами которой являются атомы Н и радикалы ОН (реакция № 8). Скорость этой реакции даже выше, чем скорость тушения $O(^1D)$ (реакция № 74). Однако при $t > \tau_p$ скорость реакции № 8 резко уменьшается из-за тушения $O(^1D)$ и доминирующим процессом в образовании атомов Н становится реакция № 14, в которой молекулярный водород взаимодействует с радикалами ОН. Основной реакцией, ответственной за образование атомов О, при $t > \tau_p$ становится реакция № 10 с участием возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Скорость этой реакции существенно выше, чем скорость реакции разветвления цепи (реакция № 9) с участием молекулярного кислорода в основном электронном состоянии.

В случае отсутствия облучения основной реакцией инициирования цепи является диссоциация молекул O_3 (реакции № 48–50), приводящая к появлению в исходной смеси атомов $O(^3P)$ и молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ (мольная доля $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ не превышает $3 \cdot 10^{-8}$, см. рис. 3). Далее атомы $O(^3P)$ реагируют с H_2 в реакции продолжения цепи № 7 с образованием атомов Н и радикалов ОН. Значительный вклад в образование атомов Н дает реакция № 14, а в образовании радикалов ОН—реакция № 51, в которой молекулы O_3 реагируют с атомами Н. Заметную роль в образовании атомарного водорода на более поздних стадиях (после

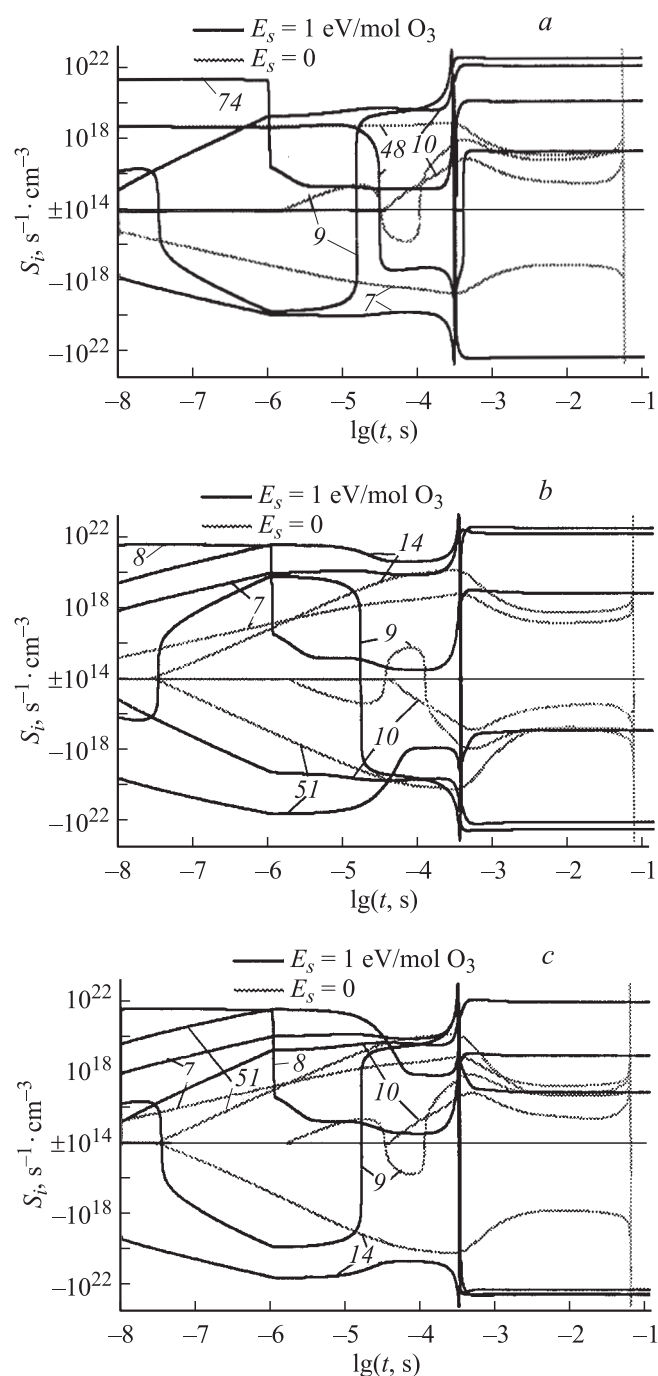


Рис. 4. Изменение скоростей основных реакций образования ($S_i > 0$) и уничтожения ($S_i < 0$) атомов О (а), Н (б) и радикалов ОН (с) во времени в стехиометрической смеси H_2 –воздух с примесью 0.5% O_3 ($T_0 = 650$ К, $P_0 = 50$ кПа) в случае воздействия излучения с $\lambda_l = 248.4$ нм, $\tau_p = 10^{-6}$ с, $E_s = 1$ еВ/(молекула O_3) и при его отсутствии. Нумерация кривых $S_i(t)$ соответствует нумерации реакций в табл. 1.

прогорания озона) начинает играть реакция № 10 с участием электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$.

На рис. 5 представлены схемы цепного механизма в смеси H_2 –воздух– O_3 в случае облучения смеси УФ-излу-

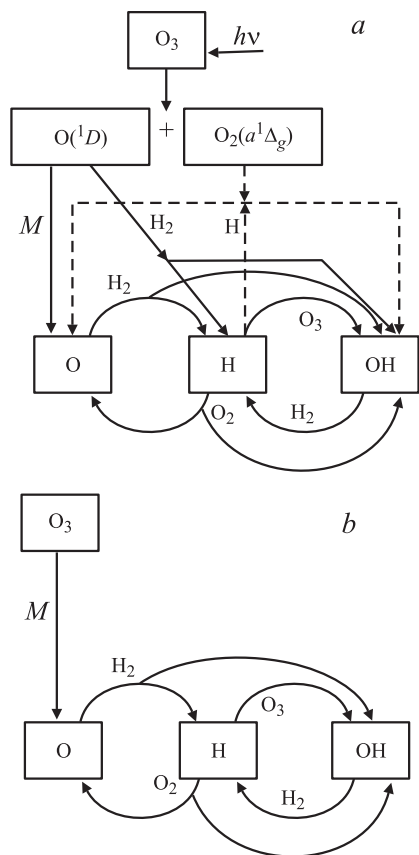


Рис. 5. Схема образования активных радикалов в стехиометрической смеси H_2 -воздух с примесью O_3 при облучении излучением с $\lambda_l = 248.4 \text{ nm}$ (a) и при его отсутствии (b).

чением и при его отсутствии. Здесь сплошными линиями показаны пути образования активных радикалов, доминирующие на начальной стадии процесса, а пунктирными — каналы, работающие на поздних стадиях перед воспламенением. Отметим, что представленные схемы образования активных радикалов справедливы при не очень низких температурах и не слишком высоких давлениях смеси. В области пониженных T_0 и высоких P_0 существенными являются реакции обрыва цепи, обусловленные в основном образованием молекул HO_2 и H_2O_2 (реакции № 18–20, 37, 38).

Метод иницирования горения водородно-воздушной смеси, основанный на фотодиссоциации молекул O_3 , вводимых в смесь в небольшом количестве, УФ излучением значительно эффективнее метода нагрева среды лазерным излучением. Это иллюстрирует рис. 6, на котором показаны зависимости периода индукции от начального давления, P_0 , для двух рассматриваемых методов воздействия на стехиометрическую смесь H_2 -воздух с 0.5% примесью O_3 при одинаковой энергии излучения, подведенной к газу. Видно, что в диапазоне рассматриваемых значений $P_0 = 10^3 - 10^5 \text{ Pa}$ уменьшение τ_{in} при фотодиссоциации молекул O_3 больше, чем при простом нагреве смеси. Наибольшее отличие в величине τ_{in} достигается для этих двух методов в достаточно узком

интервале значений P_0 . Ширина этого интервала зависит от величины E_s . Так, при $E_s = 0.5 \text{ eV}$ (молекула O_3) отличие более чем в 10 раз реализуется в диапазоне $P_0 = (3.5-6) \cdot 10^4 \text{ Pa}$, а при $E_s = 1 \text{ eV}$ (молекула O_3) — в диапазоне $P_0 = (3-5) \cdot 10^4 \text{ Pa}$. В то же время, например, при $P_0 = 10^4 \text{ Pa}$, это отличие не превышает 2.5 раз. В области относительно высоких давлений $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ выигрыш еще меньше. В этой области давлений начиная с некоторого граничного значения $P_{0,b}$ (оно зависит от начальной температуры и величины E_s) происходит резкое увеличение периода индукции, что связано, как отмечалось выше, с образованием молекул H_2O_2 , играющих роль резервуара, куда уходят носители цепного механизма — атомы H. Увеличение E_s приводит к росту $P_{0,b}$. Отметим, что увеличение $P_{0,b}$ при фотодиссоциации молекул O_3 в несколько раз выше, чем при простом нагреве среды лазерным излучением. Увеличение концентрации озона в смеси приводит к увеличению значений $P_{0,b}$ при той же величине подведенной к смеси энергии излучения.

Интересно сравнить эффективность метода иницирования горения, основанного на фотодиссоциации молекул O_3 УФ-излучением ($\lambda_l = 248.4 \text{ nm}$), и метода, основанного на возбуждении молекулярных колебаний озона ИК-излучением ($\lambda_l = 9.7 \mu\text{m}$), рассмотренного ранее в [12]. Анализ результатов, представленных в [12], и результатов данной работы показывает, что во всем диапазоне изменения начальных параметров смеси H_2 -воздух с небольшой примесью молекул O_3 ($\gamma_{\text{O}_3} = 0.5-1\%$) возбуждение молекул O_3 существенно эффективнее, чем фотодиссоциация озона даже с образованием электронно-возбужденных атомов $\text{O}(^1D)$ и молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Так, например, при $P_0 = 10^4 \text{ Pa}$ и $T_0 = 600 \text{ K}$ воздействие ИК-излучения с

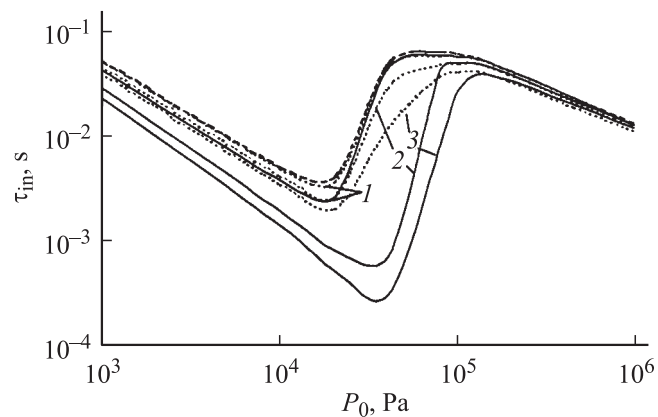


Рис. 6. Зависимость периода индукции, τ_{in} , от начального давления, P_0 , стехиометрической смеси H_2 -воздух с примесью 0.5% O_3 ($T_0 = 600 \text{ K}$) для различных значений энергии, подведенной к газу $E_s = 0.1; 0.5; 1 \text{ eV}$ (молекула O_3) (кривые 1–3) в случае фотодиссоциации молекул O_3 излучением с $\lambda_l = 248.4 \text{ nm}$ и в случае, когда вся подведенная энергия идет на нагрев газа (сплошные и пунктирные линии соответственно). Штриховой линией показана зависимость $\tau_{\text{in}}(P_0)$ при $E_s = 0$.

$\lambda_I \approx 9.7 \mu\text{m}$ на водородно-воздушную смесь с 0.5% O_3 позволяет при подведенной к газу энергии излучения $E_s = 0.5 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$ сократить период индукции в 46 раз по сравнению со случаем отсутствия облучения, а при фотодиссоциации молекул O_3 УФ-излучением ($\lambda_I = 248.4 \text{ nm}$) это сокращение не превышает 20 раз. Для того чтобы получить такое же сокращение периода индукции при рассматриваемых P_0 и T_0 в случае фотодиссоциации молекул O_3 , к смеси необходимо подвести энергию $E_s = 2 \text{ eV}/(\text{молекула } \text{O}_3)$.

Заключение

Фотодиссоциация молекул O_3 , добавленных в небольшом количестве ($\gamma_{\text{O}_3} = 0.5\%$) к водородно-воздушной смеси, излучением с $\lambda_I = 248.4 \text{ nm}$ позволяет значительно интенсифицировать процесс воспламенения вследствие образования химически активных электронно-возбужденных атомов $\text{O}(^1D)$ и молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, ускоряющих цепные реакции. Даже при невысоких значениях подведенной к газу энергии излучения ($E_V = (1.5-3) \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^3$) в диапазоне давлений смеси $P_0 = (3.5-5) \cdot 10^4 \text{ Pa}$ удается уменьшить величину периода индукции в десятки раз по сравнению со случаем отсутствия облучения. Эффективность такого фотохимического метода инициирования горения существенно выше метода, основанного на локальном нагреве среды лазерным излучением, но заметно ниже эффективности метода, в основе которого лежит возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 излучением CO_2 -лазера с $\lambda_I = 9.7 \mu\text{m}$. Более низкая эффективность фотодиссоциационного метода обусловлена тем, что при приемлемых значениях энергии излучения, подводимого к газу, скорость тушения атомов $\text{O}(^1D)$ выше скорости фотодиссоциации, а образовавшиеся атомы O в основном электронном состоянии очень быстро рекомбинируют, не успев прореагировать с молекулами H_2 в реакции разветвления цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-02-16419 и 05-01-00355).

Список литературы

- [1] *Trott W.M.* // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. N 1. P. 118–130.
- [2] *Raffel B., Warnatz J., Wolfrum J.* // J. Appl. Phys. B. 1985. Vol. 37. N 4. P. 189–195.
- [3] *Tanoff M.A., Smooke M.D., Teets R.E., Sell J.A.* // Combust. Flame. 1995. Vol. 103. N 4. P. 253–280.
- [4] *Syage J.A., Fournier E.W., Rianda R., Cohen R.B.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 3. P. 1499–1507.
- [5] *Ma J.X., Alexander D.R., Poulain D.E.* // Combust. Flame. 1998. Vol. 112. N 4. P. 492–506.
- [6] *Forch B.E., Miziolek A.W.* // Combust. Flame. 1991. Vol. 85. N 1/2. P. 254–262.
- [7] *Lavid M., Stevens J.G.* // Combust. Flame. 1985. Vol. 60. N 1/2. P. 195–202.
- [8] *Lucas D., Dunn-Rankin D., Hom K., Brown N.J.* // Combust. Flame. 1987. Vol. 69. N 2. P. 171–184.
- [9] *Chou M.-S., Zukowski T.J.* // Combust. Flame. 1991. Vol. 87. N 2. P. 191–202.
- [10] *Старик А.М., Титова Н.С.* // ДАН. 2003. Т. 391. № 4. С. 471–477.
- [11] *Луховицкий Б.И., Старик А.М., Титова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 6. С. 897–903.
- [12] *Луховицкий Б.И., Старик А.М., Титова Н.С.* // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 4. С. 29–38.
- [13] *Light G.G.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. N 6. P. 2831–2843.
- [14] *Lifshitz A., Teitelbaum H.* // Chem. Phys. 1997. Vol. 219. N 2/3. P. 243–256.
- [15] *Wodtke A.M.* // Phys. Chem. Earth (C). 2001. Vol. 26. N 7. P. 467–471.
- [16] *Banichevich A., Peyerimhoff S.D., Grein F.* // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 173. N 1. P. 1–6.
- [17] *Joens J.A.* // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. N 5. P. 3407–3414.
- [18] *Мак Ивен М., Филлипс Л.* Химия атмосферы. М.: Мир 1978. 375 с.
- [19] *Старик А.М., Титова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 1. С. 35–46.
- [20] *Старик А.М., Титова Н.С.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 9. С. 15–22.
- [21] *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.