

УДК 534.222.2

Н.Г. Даутов, А.М. Старик

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ $H_2 + O_2$
С УЧАСТИЕМ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ**

Анализируются закономерности изменения скоростей химических реакций в реагирующей смеси газов $H_2 + O_2$ при предварительном возбуждении колебательных степеней свободы молекул H_2 или O_2 . Показана возможность значительного сокращения периода индукции и времени горения при участии в процессе горения колебательно-возбужденных молекул H_2 и O_2 .

Интерес к исследованию процессов горения с участием колебательно-возбужденных молекул обусловлен прежде всего возможностью изменения скоростей химических процессов путем возбуждения внутренних степеней свободы. Дело в том, что колебательная энергия намного эффективнее поступательной и вращательной в преодолении барьеров эндоэргических реакций [1, 2]. Однако вплоть до настоящего времени в литературе отсутствуют работы по детальному изучению механизмов горения при наличии колебательно-возбужденных молекул. Связано это с тем, что достаточно строгий учет влияния колебательного возбуждения молекул на характер протекания химических реакций в многокомпонентных реагирующих средах требует обширной информации о большом количестве элементарных процессов, которая в настоящее время отсутствует, а введение упрощающих предположений требует в каждом конкретном случае дополнительных обоснований.

Именно поэтому большинство работ, посвященных влиянию колебательного возбуждения на кинетику химических процессов, выполнено для простых одиночных реакций (либо диссоциации, либо обмена) [3—6]. Лишь в одной известной авторам работе [7] предпринята попытка совместного рассмотрения протекания химических процессов и колебательной релаксации при горении смеси $H_2 + O_2 + He$. Однако и здесь влияние колебательного возбуждения молекул H_2 (или O_2) учитывалось только для тех химических реакций, в которых эти молекулы непосредственно участвуют, а относительно других молекул (OH , H_2O) предполагалось, что при их образовании колебательные степени свободы не возбуждаются. Кроме того значительная редукция кинетической схемы химических превращений в системе $H_2 + O_2$ (рассматривалось всего четыре реакции) не позволила получить правильные значения периода индукции, температуры и концентрации компонентов на всем временном интервале процесса горения.

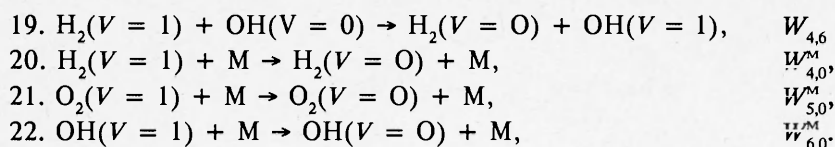
Данная работа посвящена детальному анализу влияния предварительно возбуждения колебаний молекул H_2 (или O_2) на динамику протекания химических реакций при горении смеси $H_2 + O_2$.

Для упрощения анализа будем рассматривать горение заранее перемешанных газов H_2 и O_2 при постоянном давлении. Такое приближение весьма удобно при исследовании кинетики процессов в реагирующих системах и часто используется при проведении расчетов [8].

Основной сложностью при анализе кинетики горения в смесях с участием возбужденных молекул является составление реалистичной модели элементарных процессов, позволяющей, с одной стороны, избежать излишней детализации, а с другой, — получить достоверную информацию о процессе и конкретные числовые значения таких важных характеристик, как период индукции, время горения, температура и др. Известно, что полная картина протекания химических превращений в реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ определяется 28-ю реакциями для следующих компонентов: O_2 , H_2 , O , H , OH , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , O_3 [9]. Очевидно, использование такой кинетической схемы для описания химических превращений при учете возбуждения колебательных степеней свободы молекул не представляется возможным в силу отсутствия данных по кинетике колебательного энергообмена в молекулах O_3 , H_2O_2 , HO_2 . Исключение последних из рассмотрения не приводит, как показано в [10], к существенным погрешностям при определении периода индукции, времени горения и газодинамических параметров смеси. При этом в кинетическую схему входит всего девять реакций с участием O_2 , H_2 , OH , O , H , H_2O . Иногда при расчете неравновесных процессов в газовом тракте реактивных двигателей [11] или в соплах газодинамических лазеров [12] применяют и более упрощенные кинетические схемы. Однако, как показали проведенные расчеты, такое упрощение не позволяет получить правильные значения основных характеристик горения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$.

В принятой в данной работе кинетической схеме, в отличие от [7], учитывалась возможность возбуждения колебаний молекул H_2 , O_2 , OH и трех мод молекулы H_2O . При этом полагалось, что времена внутримодового колебательно-колебательного $V-V$ -обмена существенно меньше характерных времен междумодового колебательно-колебательного $V-V'$ -обмена, колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации и времени протекания химических реакций (это условие выполняется с высокой степенью точности для большинства практически интересных случаев [13]). Считалось также, что между вращательными и поступательными степенями свободы молекул существует термодинамическое равновесие, которое не нарушается при протекании химических реакций. В этом случае кинетику процессов в колебательно-неравновесной реагирующей системе, состоящей из газов H_2O , H_2 , O_2 , OH , O , H , можно описать, используя следующий набор реакций

- | | |
|---|------------------------|
| 1. $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H} + \text{M}$, | $k_{\pm 1}$, |
| 2. $\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$, | $k_{\pm 2}$, |
| 3. $\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{M}$, | $k_{\pm 3}$, |
| 4. $\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H} + \text{M}$, | $k_{\pm 4}$, |
| 5. $\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$, | $k_{\pm 5}$, |
| 6. $\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$, | $k_{\pm 6}$, |
| 7. $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$, | $k_{\pm 7}$, |
| 8. $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH}$, | $k_{\pm 8}$, |
| 9. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$, | $k_{\pm 9}$, |
| 10. $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(100) + \text{M}$, | $W_{3,1}^{\text{M}}$, |
| 11. $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(020) + \text{M}$, | $W_{3,2}^{\text{M}}$, |
| 12. $\text{H}_2\text{O}(100) + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(020) + \text{M}$, | $W_{1,2}^{\text{M}}$, |
| 13. $\text{H}_2\text{O}(010) + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{M}$, | $W_{2,0}^{\text{M}}$, |
| 14. $\text{H}_2(V=1) + \text{H}_2\text{O}(000) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(001) + \text{H}_2(V=0)$, | $W_{4,3}$, |
| 15. $\text{H}_2(V=1) + \text{H}_2\text{O}(000) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(100) + \text{H}_2(V=0)$, | $W_{4,1}$, |
| 16. $\text{H}_2\text{O}(010) + \text{O}_2(V=0) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{O}_2(V=1)$, | $W_{2,5}$, |
| 17. $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{OH}(V=1) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{OH}(V=1)$, | $W_{3,6}$, |
| 18. $\text{H}_2\text{O}(000) + \text{OH}(V=1) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(100) + \text{OH}(V=0)$, | $W_{6,1}$, |



Здесь k_{+i} и k_{-i} — константы скорости i -й химической реакции в прямом и обратном направлениях; $\bar{W}_{r,k}^{\pm}$ — константа скорости внутримолекулярного, а $W_{r,q}^{\pm}$ — межмолекулярного $V-V'$ -обмена; $\bar{W}_{r,0}^{\pm}$ — константа скорости $V-T$ -релаксации при столкновении с M -м партнером ($M = H_2O, H_2, O_2, OH, O, H$); p, k, q принимают значения от 0 до 6, причем цифры 1—3 соответствуют симметричному, деформационному и асимметричному типам колебаний молекулы H_2O , а 4, 5, 6 — колебаниям H_2, O_2 и OH , нуль — невозбужденному состоянию любой молекулы. Отметим, что в реакции 1—9 принимают участие как возбужденные, так и невозбужденные молекулы, а величина $k_{\pm i}$ зависит при этом от степени возбуждения. В рамках принятых допущений кинетику колебательного энергообмена можно описывать, используя модель локальных колебательных температур T_j ($j = 1, \dots, 6$). При этом степень возбуждения молекулы определяется величиной T_j [13].

Константа скорости химической реакции в данном случае есть функция колебательных и поступательной (T) температур [14]

$$k_r = \varphi_r(T, T_j) k_r^0(T),$$

$$\varphi_r(T, T_j) = \frac{Q_r(T)}{Q_r(T_j)} \exp \left[\frac{E_r^*}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{\sum_{j=1}^{n_r} \beta_{rj}^2}{\sum_{j=1}^{n_r} \beta_{rj}^2 T_j} \right) \right], \quad (1)$$

$$Q_r(T_j) = \prod_{j=1}^{n_r} (1 - y_j)^{-g_j}, \quad Q_r(T) = \prod_{j=1}^{n_r} (1 - y_{j0})^{-g_j}.$$

Здесь $k_r^0(T)$ — константа скорости химической реакции при $T_j = T$ (равновесная константа скорости химической реакции); $y_j = \exp(-\Theta_j/T_j)$; $y_{j0} = y_j(T = T)$; Θ_j — характеристическая температура j -го колебания, К ($\Theta_1 = 5264, \Theta_2 = 2296,5, \Theta_3 = 5408,6, \Theta_4 = 5983,2, \Theta_5 = 2240, \Theta_6 = 5310$); g_1 — его кратность выражения ($g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = g_5 = g_6 = 1$); n_r — число мод, участвующих в r -й реакции; E_r^* — энергия, соответствующая некоторому колебательному уровню, как бы «узкому горлу» при переходе колебательно-возбужденных молекул в квазинепрерывный энергетический континуум (в данной работе полагалось, что для реакций диссоциации E_r^* соответствует энергии последнего дискретного колебательного уровня молекулы, а для обменных реакций — энергии активации); k — постоянная Больцмана; β_{rj} — коэффициенты разложения координаты r -й реакции по координатам нормальных колебаний (из-за недостатка информации полагаем β_{rj} одинаковыми для всех реакций).

Кинетика протекания колебательной релаксации и химических реакций описывается при этом следующими уравнениями [12, 13]:

$$\frac{dy_i}{dt} = G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{\tilde{m}_1} G_k, \quad (1)$$

$$\frac{d\varepsilon_\xi}{dt} = N \left[\sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_\xi}{g_\xi^l g_p^l} I_{\xi,p} W_{\xi,p} - (\varepsilon_\xi - \varepsilon_{\xi 0}) (1 - y_{\xi 0}) W_{\xi,0} \right] +$$

$$+ \sum_{r=1}^{L_2} \frac{(\alpha_{ir}^- - \alpha_{ir}^+)}{N_i} [(\kappa_{r\xi}^+ - \varepsilon_\xi)R_r^+ - (\kappa_{r\xi}^- - \varepsilon_\xi)R_r^-], \quad (2)$$

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

$$R_q^+ = k_{+q} \prod_j N_j^{\alpha_{jq}^+}, \quad R_q^- = k_{-q} \prod_j N_j^{\alpha_{jq}^-},$$

$$L_{\xi,p} = \varepsilon_\xi^i (\varepsilon_p + g_p)'_p - \varepsilon_p^i (\varepsilon_\xi + g_\xi)'_\xi \exp [(l_\xi \Theta_\xi - l_p \Theta_p)/T],$$

где $\varepsilon_\xi = g_\xi y_\xi / (1 - y_\xi)$; $W_{\xi,p} = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$ в случае внутримолекулярного $V - V'$ -обмена и $\bar{W}_{\xi,p} = W_{\xi,p} \gamma_\xi$ ($\xi \leftrightarrow i, p \leftrightarrow j$) в случае межмолекулярного $V - V'$ -обмена; $W_{\xi,0} = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i$; $\gamma_i = N_i/N$; N_i — плотность молекул i -го сорта ($i = 1, \dots, 6$ отвечают H_2, O_2, H_2O, OH, O, H); $N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i$; M_1 — количество атомарных и молекулярных компонентов в смеси; l_ξ — количество колебательных квантов, теряемых или приобретаемых модой ξ при $V - V'$ -обмене; $\alpha_{ir}^+, \alpha_{ir}^-$ — стехиометрические коэффициенты r -й реакции, приводящей к образованию i -го компонента; L_2 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) молекулы, содержащей моду ξ , а M_2 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; $\kappa_{r\xi}^{+(-)}$ — среднее число колебательных квантов, получаемое (теряемое) модой ξ при одном акте образования (уничтожения) молекулы, содержащей моду ξ , в r -й реакции. В соответствии с [12, 14],

$$\kappa_{r\xi}^{+(-)} = (E_r/k \Theta_\xi) \eta_{r\xi}^{+(-)}, \quad (4)$$

$$\eta_{r\xi}^+ = \beta_{r\xi}^2 / \sum_i \beta_{ri}^2, \quad \eta_{r\xi}^- = \beta_{r\xi}^2 T_\xi^2 / (\sum_i \beta_{ri}^2 T_i)^2, \quad (5)$$

где E_r — часть энергии активации r -й реакции, приходящейся на колебательные степени свободы. Для бимолекулярных реакций обмена и диссоциации в качестве первого приближения принимается $\eta_{r,1} = \eta_{r,2} = \dots = 1/n_r$ [14].

Остановимся более подробно на вычислении E_r . По сути это есть та энергия, которая выделяется в колебательные степени свободы при образовании молекулы сорта i в r -й реакции. Полагаем, что эта энергия равна колебательной энергии молекулы, которая идет на преодоление активационного барьера химической реакции, протекающей в направлении ее уничтожения. При этом для определения E_r удобно воспользоваться понятием коэффициента использования колебательной энергии. Он показывает, какая часть колебательной энергии идет на преодоление активационного барьера. В соответствии с [2], его величина в первом приближении может быть определена следующим образом:

$$\alpha_r = \frac{E_{ar}^+}{E_{ar}^+ + E_{ar}^-}. \quad (6)$$

Здесь E_{ar}^+ — энергия активации r -й химической реакции в направлении уничтожения колебательно-возбужденной молекулы; а E_{ar}^- — в направлении

Рис. 1.

ее возникновения. При этом

$$E_r = \alpha_r E_{ar}^+ \quad (7)$$

Заметим, что при таком определении колебательная энергия образующейся в результате химической реакции молекулы в точности равна E_r . Из (6), (7) следует, что для реакций диссоциации $E_r = E_{ar}^+$, а для реакций рекомбинации $E_r = 0$, что соответствует использовавшимся ранее моделям [15]. Для реакций обмена $0 < E_r < E_{ar}^+$.

На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма бимолекулярной реакции обмена 9, показаны величины E_{ar}^+ , E_{ar}^- , а также значения E_r для прямой и обратной реакции и тепловой эффект реакции. В табл. 1 для всех учитываемых в работе химических реакций даны значения $E_{ar}^{+(-)}$, $E_r^{+(-)}$, $\alpha_{r\xi}^{+(-)}$ (здесь индексы плюс и минус отвечают прямой и обратной реакциям), а также величина теплового эффекта реакции ΔQ ($\alpha_r^{+(-)}$, $E_r^{+(-)}$, $\alpha_{r\xi}^{+(-)}$ рассчитаны по формулам (4)–(7), а значения $E_{ar}^{+(-)}$ и ΔQ_r взяты из [16] при $T = 0$).

Выражения для констант скоростей реакций 1–9 в случае неравновесного колебательного возбуждения реагентов, определенные в соответствии с (1), сведены в табл. 2 (выражения для $k_r^0(T)$ взяты из [10]).

Уравнения вида (2) для $i = 1, \dots, 6$ и (3) для $\xi = 1, \dots, 6$ решались совместно с уравнением энергии для невязкого нетеплопроводного газа и уравнением состояния

$$\frac{dH}{dt} + \sum_{i=1}^S \frac{de_V^i}{dt} = 0, \quad p = \frac{pRT}{\mu}, \quad (8)$$

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

$$\mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i, \quad e_V^i = \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^Z \Theta_{ij} \varepsilon_{ij}.$$

Здесь h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента смеси при $T = 298$ К; R — универсальная газовая постоянная; μ_i — молекулярная масса i -го компонента; S — число молекулярных компонентов, а L — число компонентов из линейных молекул; Z — число типов колебаний в молекуле i -го сорта; ρ — плотность газа; p — давление.

Для решения использовалась неявная разностная схема второго порядка аппроксимации. Необходимые для расчета молекулярные постоянные и значения h_{0i} приведены в [16], а температурные зависимости констант скоростей $V - V'$ и $V - T$ -процессов выбраны на основании данных [17–23].

Рассмотрим сначала какая погрешность при определении периода индукции τ_{in} и времени горения τ_c вносятся из-за пренеб-

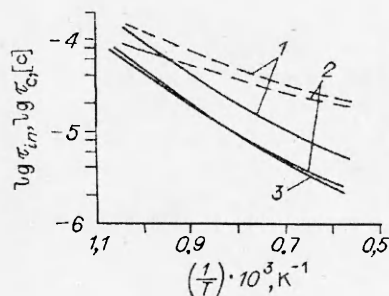


Рис. 2.

Таблица 1

Реакция	$\Delta Q_r, \text{K}$	$E_{\pm}^+, \text{K}$	E_r^+, K	E_a^-, K	E_r^-, K	$\kappa_{r\pm}^+$	$\kappa_{r\pm}^-$
1. $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{M}$	59000	59000	59000	0	0	$\text{H}_2\text{O}(\nu_i): \frac{E_1}{\Theta_i} \cdot \frac{1}{3}$ ($i = 1, 2, 3$) OH: 0	$\frac{E_1}{\Theta_i} \cdot \frac{3T_i^2}{3 \left(\sum_{i=1}^3 T_i \right)^2}$
2. $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H} + \text{M}$	48300	48300	48300	0	0	$\text{H}_2: E_2/\Theta_4$	E_2/Θ_4
3. $\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{O} + \text{M}$	60480	59580	59480	-900	0	$\text{O}_2: E_3/\Theta_5$	E_3/Θ_5
4. $\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O} + \text{M}$	50830	50830	50830	0	0	OH: E_4/Θ_6	E_4/Θ_6
5. $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	980	4480	2508	3500	1540	$\text{H}_2: E_5/\Theta_4$ OH: E_{-5}/Θ_6	E_5/Θ_4 E_{-5}/Θ_6
6. $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	8105	8455	8157	350	14	$\text{O}_2: E_6/\Theta_5$ OH: E_{-6}/Θ_6	E_6/Θ_5 E_{-6}/Θ_6
7. $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	8556	9059	8606	503	25	$\text{H}_2\text{O}(\nu_i): \frac{E_7}{\Theta_i} \cdot \frac{1}{2}$ ($i = 1, 2, 3$) OH: $\frac{E_{-7}}{\Theta_6} \cdot \frac{1}{2}$	$\frac{E_7}{\Theta_i} \cdot \frac{3T_i^2}{3 \left(\sum_{i=1}^3 T_i \right)^2}$ $\frac{E_{-7}}{\Theta_6} \cdot \frac{1}{2}$
8. $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	7516	10116	8093	2600	520	$\text{H}_2\text{O}(\nu_i): \frac{E_8}{\Theta_i} \cdot \frac{1}{3}$ ($i = 1, 2, 3$) $\text{H}_2: \frac{E_{-8}}{\Theta_4} \cdot \frac{1}{2}$ OH: $\frac{E_{-8}}{\Theta_6} \cdot \frac{1}{2}$	$\frac{E_8}{\Theta_i} \cdot \frac{3T_i^2}{3 \left(\sum_{i=1}^3 T_i \right)^2}$ $\frac{E_{-8}}{\Theta_4} \cdot \frac{2T_4^2}{(T_4 + T_6)^2}$ $\frac{E_{-8}}{\Theta_6} \cdot \frac{2T_5^2}{(T_4 + T_6)^2}$
9. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	9400	24200	15004	14800	5624	$\text{H}_2: \frac{E_9}{\Theta_4} \cdot \frac{1}{2}$ $\text{O}_2: \frac{E_9}{\Theta_5} \cdot \frac{1}{2}$ OH: $\frac{E_{-9}}{\Theta_6} \cdot \frac{1}{2}$	$\frac{E_9}{\Theta_4} \cdot \frac{2T_4^2}{(T_4 + T_5)^2}$ $\frac{E_9}{\Theta_5} \cdot \frac{2T_5^2}{(T_4 + T_5)^2}$ $\frac{E_{-9}}{\Theta_6} \cdot \frac{1}{2}$

режения реакциями с участием HO_2 , H_2O_2 , O_3 . На рис. 2 сплошными кривыми показаны зависимости $\tau_n(T_0)$ и штриховыми $\tau_s(\bar{T}_0)$, рассчитанные для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $p_0 = 0,1$ МПа с использованием различного набора химических реакций в приближении равновесного ($T_i = T$) распределения

Т а б л и ц а 2

Реакция	$k_r^+, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_r^-, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	2	3
1. $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H} + \text{M}$	$10^{24} \cdot T^{-2.2} \exp\left(-\frac{59000}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_1^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{3}{T_1 + T_2 + T_3}\right)\right) \times$ $\times \frac{\prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T_i}\right)\right)}{\prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right)\right)}$	$2,2 \cdot 10^{22} T^{-2} \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$
2. $\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{M}$	$2,2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{48300}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_2^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_4}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T_4}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T}\right)\right)}$	$9 \cdot 10^{17}/T$
3. $\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{O} + \text{M}$	$2,6 \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{59580}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_3^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_5}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_5}{T_5}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_5}{T}\right)\right)}$	$1,1 \cdot 10^{14}/T \exp\left(\frac{900}{T}\right)$
4. $\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O} + \text{M}$	$8,5 \cdot 10^{18}/T \exp\left(-\frac{50830}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_4^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_6}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$	$7,1 \cdot 10^{16}/T$
5. $\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$1,8 \cdot 10^{10} T \exp\left(-\frac{4480}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_5^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_4}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T_4}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T}\right)\right)}$	$8,3 \cdot 10^9 T \exp\left(-\frac{3500}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_5^- \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_6}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$

1	2	3
6. $O_2 + H \rightleftharpoons OH + O$	$2,2 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{8455}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_5^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_5}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_5}{T_5}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_5}{T}\right)\right)}$	$1,3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{390}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_6^- \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_6}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$
7. $H_2O + O \rightleftharpoons 2OH$	$5,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{9059}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_7^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{3}{T_1 + T_2 + T_3}\right)\right) \times$ $\times \frac{\prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T_i}\right)\right)}{\prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right)\right)}$	$5,3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{503}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_7^- \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_6}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$
8. $H_2O + H \rightleftharpoons H_2 + OH$	$8,4 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{10116}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_8^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{3}{T_1 + T_2 + T_3}\right)\right) \times$ $\times \frac{\prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T_i}\right)\right)}{\prod_{i=1}^3 \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right)\right)}$	$2 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{2600}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_8^- \left(\frac{1}{T} - \frac{2}{T_4 + T_6}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T_4}\right)\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T}\right)\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$
9. $H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH$	$1,7 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{24200}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_9^+ \left(\frac{1}{T} - \frac{2}{T_4 + T_5}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T_4}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_4}{T}\right)\right)} \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_5}{T_5}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_5}{T}\right)\right)}$	$4,3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{14800}{T}\right) \times$ $\times \exp\left(E_9^- \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_6}\right)\right) \times$ $\times \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T_6}\right)\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_6}{T}\right)\right)}$

Рис. 3.

энергии по колебательным степеням свободы (1—3 соответствуют кинетическим схемам, содержащим реакции 1—8, реакции 1—9 и 28 реакций с участием дополнительно NO_2 , H_2O_2 , O_3 соответственно). Видно, что сокращение кинетической схемы до девяти реакций не приводит к сколь-нибудь заметной погрешности в величинах τ_{in} и τ_c . Но дальнейшее упрощение (до 8 реакций) уже существенным образом сказывается на точности вычисления этих времен. Отметим также, что учет возбуждения молекулярных колебаний в результате протекания химических реакций, которое происходит даже при горении предварительно невозбужденных компонентов, не приводит к изменению распределений $\gamma_i(t)$, $T(t)$ и значений τ_{in} и τ_c .

Рассмотрим, каким образом предварительное возбуждение молекулярных колебаний влияет на кинетику горения. Известно, что процесс горения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ инициируется наработкой атомов O , H и радикалов OH [8]. Поэтому анализ удобно провести, рассматривая влияние возбуждения на изменение скоростей образования именно этих компонентов. На рис. 3, а—в показано изменение во времени скоростей реакций S_i , приводящих к возникновению (уничтожению) OH , O и H соответственно при горении смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2:1$ с $T_0 = T_{\infty} = 1000 \text{ K}$, $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$. Видно, что OH появляется на начальном этапе только в реакции 9. Возникновение радикалов OH инициирует протекание реакции, обратной 8, с образованием атомарного водорода, к чему ведет также и диссоциация OH (реакция 4). Эта же реакция приводит и к появлению в смеси атомарного кислорода. Возникновение атомов O и H запускает цепной механизм, включающий реакции 5 и 6. Реакциями обрыва цепи в данном случае являются реакции рекомбинации и реакция, обратная 7. Увеличение температуры в процессе горения приводит к изменению направления протекания всех реакций.

Влияние возбуждения молекулярных колебаний H_2 и O_2 на изменение скоростей образования (уничтожения) OH , O и H иллюстрируют рис. 4, а—в и рис. 5, а—в соответственно. Видно, что наличие в смеси возбужденных

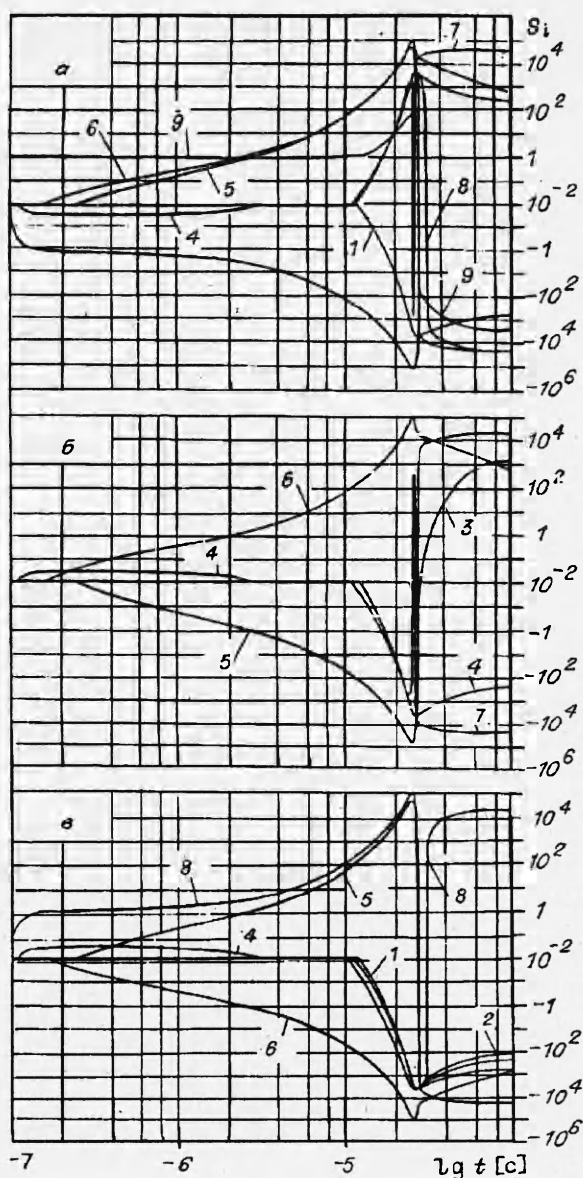
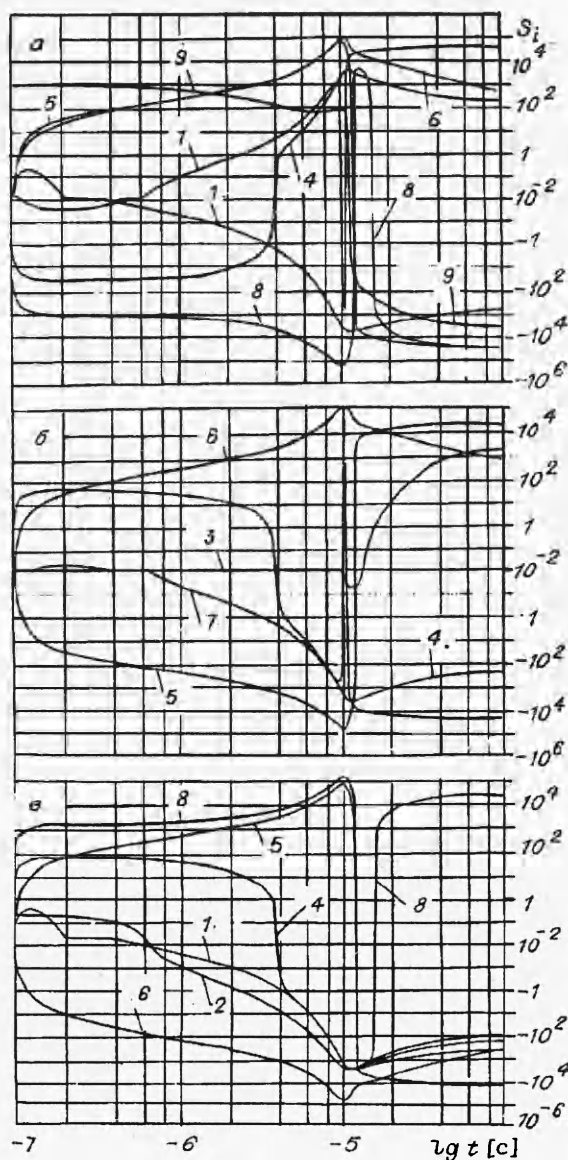


Рис. 4.



молекул H_2 приводит к резкому увеличению скорости реакции 9, т.е. к ускорению процесса образования OH . Увеличивается при этом и скорость появления атомов H в реакции, обратной 8. Поскольку молекулы OH возникают в возбужденном состоянии, а число их значительно больше, чем в случае горения невозбужденного H_2 , то ускоряется диссоциация OH (реакция 4). На начальном этапе эта реакция является основным источником атомарного кислорода. Из-за присутствия в смеси возбужденного водорода ускоряется диссоциация H_2 (реакция 2) и увеличивается скорость обменной реакции (5), в результате чего происходит ускоренная наработка OH и H . Резкое увеличение концентрации H приводит при этом и к ускорению реакции 6, являющейся основной реакцией разветвления цепи. Интересно здесь ускорение на начальном этапе процесса диссоциации H_2O (реакция 1), которое непосредственно не связано с наличием в смеси возбужденных молекул H_2 . Обусловлено это ускорение тем, что в реакции, обратной (8), интенсивно нарабатываются возбужденные молекулы H_2O . При последующем увеличении концентрации OH и H направление этой реакции меняется на обратное. Все эти изменения приводят к существенному (более чем 2 раза) сокращению периода индукции.

При предварительном возбуждении O_2 механизм ускорения горения по сравнению с предыдущим случаем несколько меняется. Здесь наряду с ускорением реакции 9 увеличивается скорость наработки атомов O и радикалов OH в реакции 6. При этом на начальном этапе несколько снижается роль диссоциации OH в росте скорости образования атомов O и H , сокращается и время, в течение которого эта реакция не меняет своего направления.

Весьма важна для наработки атомарного кислорода на начальном этапе в данном случае реакция диссоциации O_2 (реакция 2), повышение скорости которой непосредственно обусловлено возбуждением молекулярных колебаний O_2 . Существенно большую (по сравнению с предыдущим случаем и тем более со случаем отсутствия возбуждения молекул H_2 и O_2) роль в

Рис. 5.

наработке радикалов OH играет реакция 7, так как, с одной стороны, резко ускоряется образование атомов O при диссоциации O_2 , а с другой, — увеличивается концентрация возбужденных молекул H_2O , образующихся в реакции, обратной 8. Все эти особенности приводят к более интенсивной, чем в предыдущем случае, наработке атомов O , H и радикалов OH и, как следствие, к более значительному сокращению периода индукции.

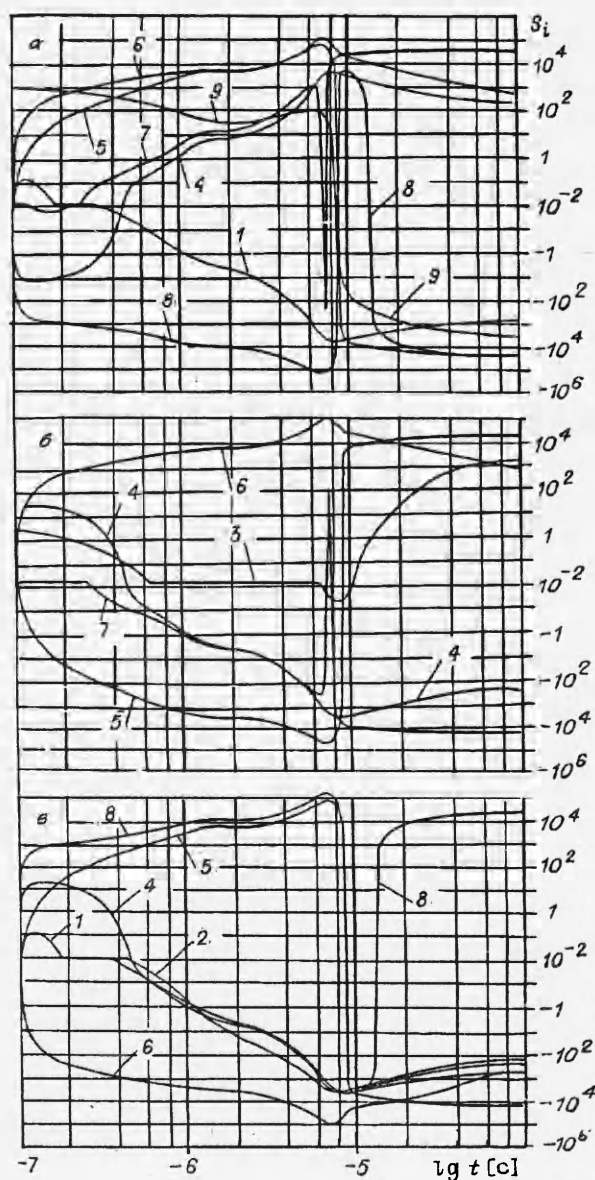
В целом можно констатировать, что наличие в смеси колебательно-возбужденных молекул H_2 или O_2 приводит к изменению скоростей всех реакций в реагирующей смеси, а не только тех реакций, в которых участвуют возбужденные молекулы H_2 или O_2 , как это считалось ранее [7].

Изменение скоростей реакций приводит, естественно, и к изменению зависимостей концентраций всех компонентов и температуры от времени. Это иллюстрирует рис. 6, а—в, на котором показаны зависимости $\gamma_i(t)$ (сплошные линии) и $T(t)$ (штриховые) в случае горения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2:1$ с $T_0 = 1000 \text{ K}$, $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ при отсутствии возбуждения H_2 и O_2 (а), при возбуждении молекулярных колебаний H_2 (б), $T_{40} = 2000 \text{ K}$ и O_2 (в), $T_{50} = 2000 \text{ K}$.

Увеличение степени возбуждения молекул H_2 или O_2 приводит к еще большему увеличению скорости образования OH , O и H и к более сильному уменьшению периода индукции и времени горения, которое в зависимости от начальной температуры может достигать 50 раз для τ_{in} и 10 раз для $\tau_{\cdot}$.

В заключение отметим, что использование в процессах горения колебательно-возбужденных молекул позволяет управлять ходом химических реакций в реагирующей смеси газов и существенным образом влиять на период индукции и время горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-02-16114).



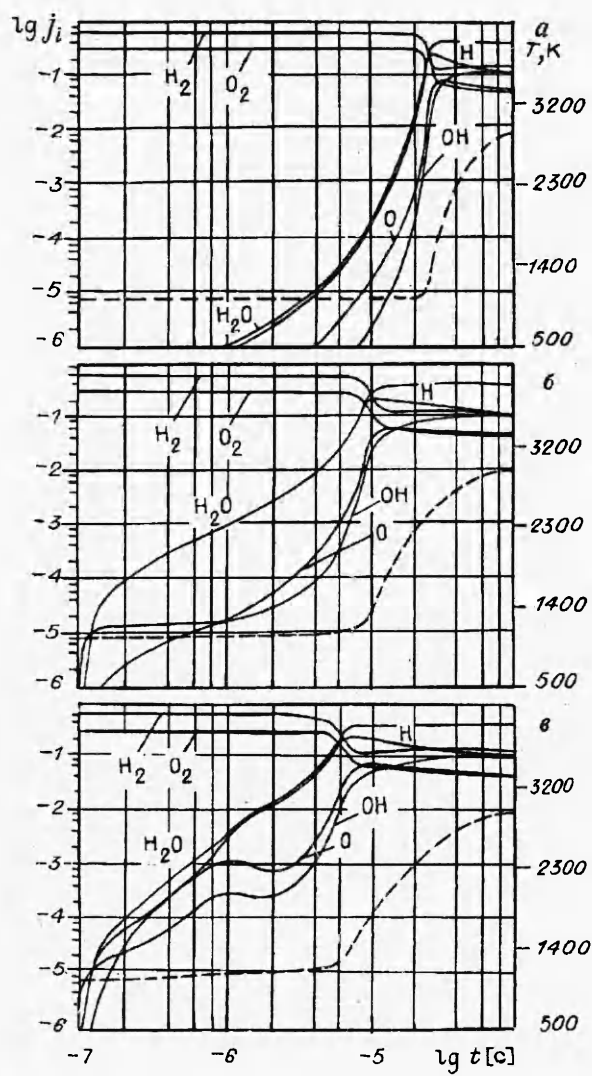


Рис. 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Оловецкий Д.И. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. — М.: Наука, 1975.
2. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984.
3. Light C.C. The effect of vibrational excitation on the reaction of O (³P) with H₂ and the distribution of vibrational energy in the product OH // J. Chem. Phys. — 1978. — 68, N 6. — P. 2831.
4. Ravishankara A.R., Wine P.H., Langford O.A. Absolute rate constant for the reaction OH(V = 0) + O₃ → HO₂ + O₂ over the temperature range 238—257 K // Ibid. — 1979. — 10, N 2. — P. 984.
5. Ramakrishna M., Babu S.V. Steady state dissociation of shock heated HF, HCl and CO in excess Ar // Ibid. — 1978. — 68, N 1. — P. 163.
6. Jaffe R.L. Rate constants for chemical reactions in high temperature non-equilibrium air // AIAA Paper. — 1985. — N 85—1038.
7. Brown R.O. A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // Combust. Flame. — 1985. — 62, N 1. — P. 1.
8. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. — М.: Мир, 1988.
9. Dougherty E. P., Rabitz H. Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion // J. Chem. Phys. — 1980. — 72, N 12. — P. 6511.
10. Даутов Н.Г., Старик А.М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси H₂ + воздух за ударными волнами // ТВТ. — 1993. — 31, № 2. — С. 292.
11. Егоров Б.В., Маркачев Ю.Е. Роль колебательной кинетики в сверхзвуковых течениях продуктов сгорания водорода в воздухе. — М., 1990. — (Препр. ЦАГИ. № 18.)
12. Васильев В.М., Куликов С.В., Скребков О.В. О расчете химически и колебательно-неравновесного течения многокомпонентного газа через сопло // ПМТФ. — 1977. — № 4. — С. 13.
13. Гордиев Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980.
14. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982.
15. Бирюков А.С. Кинетика физических процессов в газодинамических лазерах // Тр. ФИАН. — 1975. — Т. 83. — С. 13.
16. Гурвич Л.В., Хачкунуров Г.А., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. — М.: Изд-во АН СССР, 1978. — Т. 1.
17. Левин В.А., Старик А.М. О некоторых методах получения инверсной заселенности по колебательным уровням молекулы H₂O // Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — С. 4.
18. Старик А.М., Хмелевский А.Н. Кинетика колебательного энергообмена в парах воды // Хим. физика. — 1993. — 12, № 4. — С. 456.
19. Blauer J.A., Nickerson C.R. A Survey of vibrational relaxation rate data for processes important to CO₂—N₂—H₂O infrared plume radiation. AIAA Paper. — 1974. — N 74—536.
20. Зуев А.П., Лосев С.А., Осипов А.И. и др. Колебательно-поступательный обмен энергией при столкновениях трехатомных молекул // Хим. физика. — 1992. — 11, № 1. — С. 4.
21. Молчанов Ю.С., Старик А.М. Анализ кинетики колебательного энергообмена в продуктах сгорания углеводородов в воздухе и в закиси азота при расширении в сверхзвуковых соплах // Тр. ЦИАМ, 1987. — № 1162.
22. Finzi J., Hovis F.E., Panfilov V.N. et.al. Vibrational relaxation of water vapor // J. Chem. Phys. — 1977. — 67, N 9. — P. 4053.
23. Zitter P.F., Masturzo D.E. Vibrational relaxation H₂O from 295 to 1020 K // Ibid. — 1989. — 90, N 2. — P. 977.

111250, г. Москва,
ЦИАМ им. П.И. Баранова

Поступила в редакцию 15/XI 1993

УДК 546

В.А. Горшков, И.И. Саков, В.И. Юхвид

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ FeO — Al

Определены максимальные температуры горения системы FeO—Al под давлением газа термоэлектрическим методом с использованием различных вариантов защиты термопар. Показана возможность использования данной методики для изучения процессов горения высокоэкзотермических жидкофазных систем.

Горение высокоэкзотермических плавящихся СВС-систем имеет ряд своих особенностей:

© В.А. Горшков, И.И. Саков, В.И. Юхвид, 1994.