

УДК 621.43.056+519.6

Д.А. ДОЛМАТОВ, А.В. КУКУРУДЗА, М. ХАДЖИВАНД

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ  
ПРИ СЛАБОЙ ИОНИЗАЦИИ СРЕДЫ**

*Рассмотрены вопросы математического моделирования процессов горения с детализированной кинетикой при аномальном стохастическом распределении частиц по энергетическим уровням. Исследован механизм возникновения значимых концентраций возбужденных неионизированных частиц, предложена модель учета влияния степени общей ионизации реакционной среды на генеральный баланс горения углеводородов. Статья содержит данные о скачкообразных изменениях концентраций и интенсивности реакций характерных веществ вследствие вторичного воздействия стационарного электрического разряда.*

**Ключевые слова:** константа скорости, возбужденное состояние, радикал, ион, время релаксации, распределение энергии, электрохимическая реакция.

**Общие вопросы химической кинетики**

Математические модели горения, основанные на детализированной химической кинетике процесса, предъявляют очень высокие требования к точности определения детерминирующих физических констант, в первую очередь – параметров, описывающих элементарные реакции. Абсолютное большинство реакций относятся к термическому типу, константа скорости при этом определяется в форме Аррениуса [1, 2]:

$$k_i = A_i T^{b_i} e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad (1)$$

где  $E_i$  – энергия активации;  $A_i$ ,  $b_i$  – константы реакции.

Как известно, энергия активации реакции определяется, в первую очередь, эволюцией электронных орбиталей соответствующих атомов реагирующих веществ [3]. Наиболее простой случай, поддающийся теоретическому моделированию и прогнозированию, заключается во взаимодействии двух частиц, находящихся в основном квантовом состоянии, причем все электронные связи также являются невозбужденными. Реакция таких молекул, несмотря на некоторую громоздкость вычислительного аппарата, вполне описывается уравнениями квантовой механики и стохастической термодинамики, причем система уравнений имеет единственное точное решение (для вероятностного распределения частиц по энергиям теплового движения и собственных колебаний решение будет представлено в спектральной форме, однако с полностью детерминированными коэффициентами, [4]).

К сожалению, действительное вещество для температур, свойственных зоне максимума реакций большинства современных камер сгорания, всегда находится в частично возбужденном состоянии. Несмотря на то, что температуры даже стехиометрических кислородных пламен углеводородов (в том числе в детонационной волне) слишком малы для термической ионизации и высоких возбужденных состояний, некоторое количество атомов и радикалов в основной зоне горения находятся в возбужденном состоянии (в первую очередь, по энергии связей, [3]) достаточно продолжительное время для вступления во взаимодействие с другими частицами. Параметры реакции реагентов в основном и возбужденном состоянии существенно отличаются вследствие принципиальных различий в механизме рекомбинации электронных связей и делают невозможным или по крайней мере чрезвычайно ресурсоемким теоретическое вычисление параметров константы скорости реакции. В связи с этим энергия активации и константы значительной части элементарных реакций определены в ходе косвенных экспериментов, исходя из предположения о нормальном характере распределения частиц по квантовым уровням [4].

Наиболее значительный вклад в возбуждение частиц термического пламени, по-видимому, вносит лучистый перенос энергии, вызывающий кратковременное возбуждение частиц среды по механизму:



причем в силу нестабильности возбужденной частицы, небольшого времени релаксации и низкой энергии возмущающего излучения процесс носит ярко

выраженный неравновесный характер, а число частиц, находящихся в неосновных состояниях, на несколько порядков меньше общего числа частиц. На рис. 1 представлено приблизительное распределение частиц по квантовым числам для метанового воздушного и кислородного пламени.

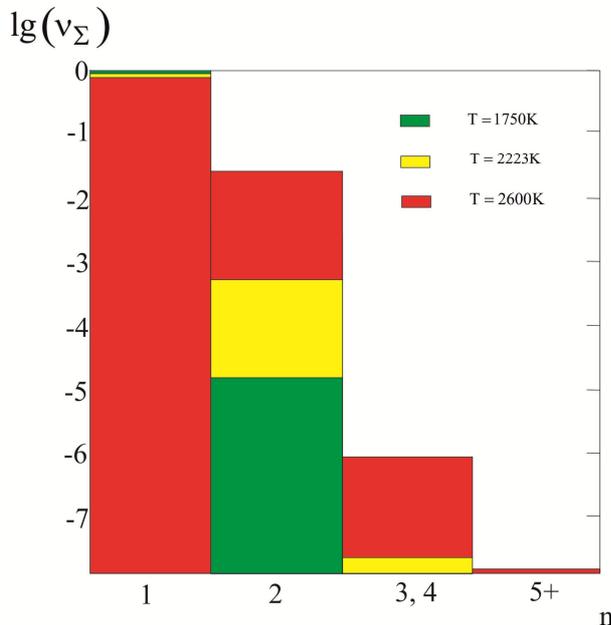


Рис. 1. Обобщенные доли частиц в основном и возбужденных состояниях

Как нетрудно видеть из диаграммы распределения суммарных мольных долей частиц, даже для высокотемпературного кислородного горения с  $T = 2600$  К квазиравновесная доля невозбужденных частиц составляет около 95%, что объясняется весьма высокими эквивалентными температурами квантовых переходов (как правило, порядка  $3 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$  К). Несколько более значима доля частиц с возбужденными колебательными степенями свободы (согласно некоторым данным, до 20% в стехиометрическом кислородно-метановом пламени), однако данный вид возбужденного состояния слабо влияет на порог инициации и характерное время реакции. Вышеприведенные факторы позволяют использовать для определения констант скоростей при моделировании термических пламен выражение (1) с точностью до 0,001%.

Вместе с тем следует отметить, что дальнейшее увеличение доли возбужденных частиц приводит к значительному изменению характера протеканий большинства реакций. Как было указано выше, термическая энергия и излучение видимого спектра, характерное для камеры сгорания, не способны привести к существенному приросту числа возбужденных частиц. Однако электрический разряд, как в силу высокой эффективной температуры (до 12000

К), так и по причине высокой энергии свободных электронов, значительно сильнее способствует возбуждению радикалов и молекул. В зоне основного разряда, очевидно, преобладают реакции непосредственной ионизации частиц электронным ударом [5] в силу очень большой энергии свободных электронов. Для успешного моделирования электрохимических пламен необходимо численное исследование влияния характеристик реакционной зоны на концентрацию возбужденных частиц и их химическую активность.

### Влияние возбужденных частиц на процесс горения

Математическая модель электрохимического горения включает, помимо уравнений газовой динамики, систему уравнений Максвелла для описания электромагнитных полей и зарядов:

$$\nabla \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho_f + \rho_b); \quad (3)$$

$$\nabla \vec{B} = 0; \quad (4)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad (5)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 (\vec{j}_b + \vec{j}_f) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (6)$$

где  $\vec{E}$  – напряженность электрического поля;  $\vec{B}$  – магнитная индукция;  $\rho_b$ ,  $\rho_f$  – плотность связанных и свободных зарядов;  $\vec{j}_b$ ,  $\vec{j}_f$  – плотность связанных и свободных токов;  $c$  – скорость света в вакууме;

Для замыкания системы, получаемой объединением (3) – (6) с уравнениями движения сплошной среды и турбулентности, используется уравнение для определения эффективных сечений ионизации и возбуждения [5]:

$$\sigma_i = \int_{\Delta E_D}^{\epsilon} d\sigma = \frac{\pi q_e^4 (\epsilon - \Delta E_D)}{\epsilon^2 \Delta E_D}, \quad (7)$$

где  $q_e$  – заряд электрона;  $\epsilon$  – полная энергия электрона;  $\Delta E_D$  – энергия активации.

Для реакций возбуждения, в которых участвуют электронейтральные частицы, в (7) используется масса атакующей частицы в соответствующей степени вместо заряда электрона.

Реакции ионизации и возбуждения электронным ударом вполне описываются уравнением (7), поскольку электрон (и ионы) представляет собой стабильную частицу, время существования которой намного превышает время траекторного движения. Частицы в возбужденном состоянии, напротив, об-

ладают сравнительно коротким временем жизни, определяемом временем релаксации [6]. При моделировании процессов горения в настоящей работе учитывается только вклад метастабильных состояний со временем релаксации  $\tau_r > 10^{-5}$  с, т.е. таких частиц, которые за время релаксации испытывают достаточное число соударений для вероятности химической реакции более 5%. Действительное время существования таких частиц определяется интегрированием функций вероятности реакции  $P(n, p)$  по времени:

$$\tau' = \int_0^t \sum P_i(n, p) dt, \quad (8)$$

где суммирование ведется по всем возможным реакциям с участием рассматриваемой частицы. На рис. 2, 3 представлено поперечное сечение основной зоны разряда и её окрестности с указанием доли возбужденных и заряженных частиц для стехиометрического метано-воздушного пламени. Очевидно, что несмотря на стабильность ионов по сравнению с возбужденными частицами, зона значимой концентрации ионизированных частиц жестко привязана к телу разряда.

При этом градиент концентрации ионов значительно выше (рис. 3), а влияние газодинамического течения – ниже, чем соответствующие величины для возбужденных частиц. В целом можно утверждать, что общая доля возбужденных частиц в теле и окрестности разряда сопоставима с долей ионов, несмотря на значительно большие сечения ионизации и затруднительность неионизирующего возбуждения высокоэнергетическими электронами дугового разряда.

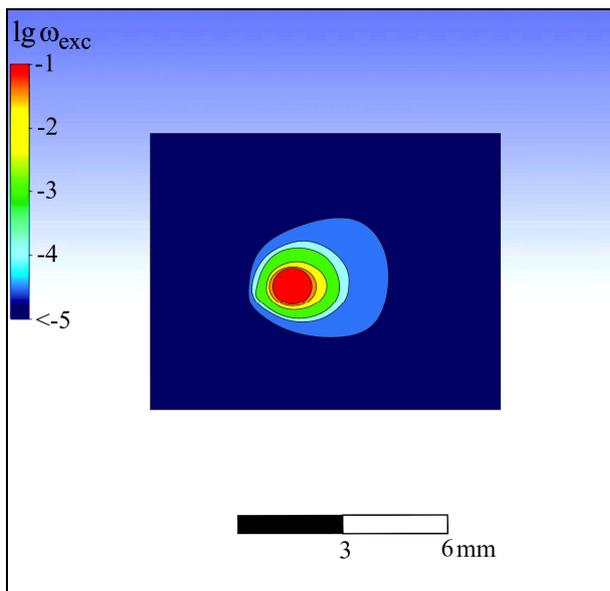


Рис. 2. Доля возбужденных частиц

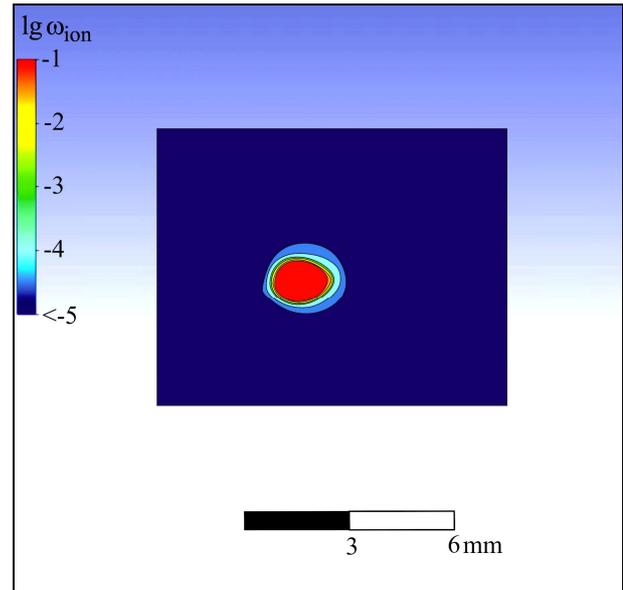


Рис. 3. Доля ионизированных частиц

Влияние разряда на распределение частиц по уровням возбуждения также приводит к заметному изменению долей частиц в верхней части спектра, причем, в отличие от термических пламен, основным фактором является не температура среды, а концентрация ионизированных частиц. На рис. 4 представлена диаграмма распределения возбужденных частиц по квантовым числам. Достаточно интересна инверсия воздействия концентрации ионов на содержание частиц различных уровней возбуждения, в особенности – метастабильных состояний со сравнительно малой энергией ( $n = 2$ ).

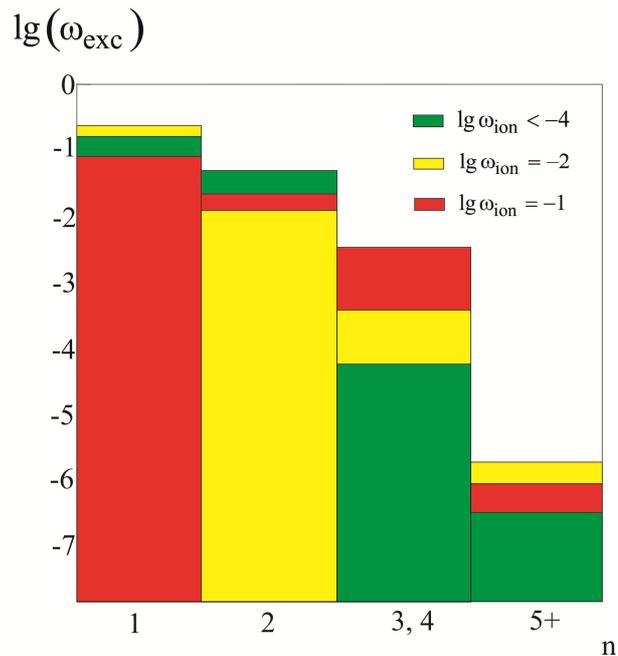


Рис. 4. Распределение частиц по уровням возбуждения при различной ионизации среды

Согласно результатам численного моделирования, подобное перераспределение частиц по уровням возбуждения заметно сказывается на концентрациях наиболее значимых веществ, полях температуры и эмиссионных характеристиках зоны горения. Разумеется, температура непосредственно в стволе разряда и ближайшей окрестности зависит только от энергетических и амплитудно-частотных характеристик дуги, однако в зоне вторичной ионизации изменение температуры не может быть объяснено исключительно конвективным и лучистым энергообменом. На рис. 5 представлена зависимость температуры среды от доли возбужденных частиц вне непосредственного воздействия разряда (средняя температура в рассматриваемой зоне при термическом горении – 1950 К).

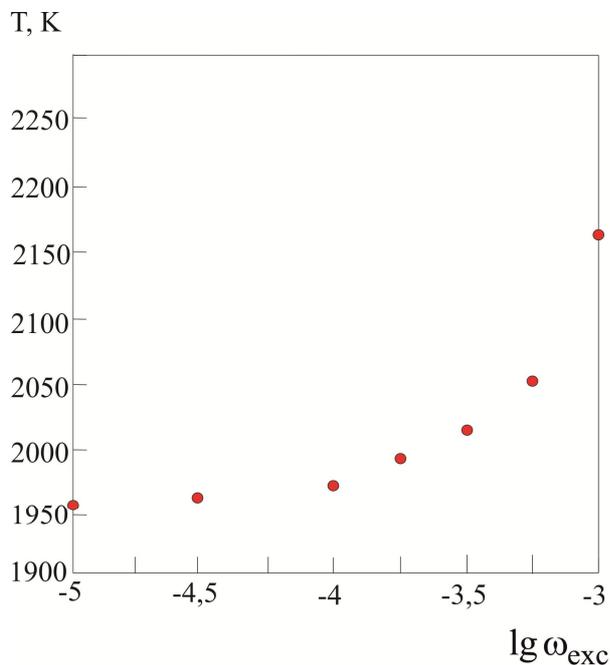


Рис. 5. Взаимосвязь  $\omega_{exc}$  с температурой среды

Весьма разнородно проявляется влияние возбуждения частиц на содержание в реакционной зоне радикалов OH, O, H и  $HO_2$ , являющихся детерминантами большинства процессов горения. На рис. 6 – 9 представлены характерные зависимости концентраций и мольных долей данных веществ для различных условий горения (при этом к соответствующим веществам отнесены и их возбужденные разновидности). Частицы ионного типа в суммарной концентрации не учитываются. Под  $T_{term}$  в данном случае понимается эффективная температура среды в контрольном сечении при термическом горении, данные для  $T_{term} = 2500K$  приведены для метано-кислородного пламени, остальные – для метано-

воздушного. Баланс производства – расходования каждого вещества составлен при помощи фильтрации генерального баланса реакций горения метана в воздухе и кислороде по смешанным коэффициентам чувствительности при переменном скоростьопределяющем базисе и с учетом электрохимических реакций основных типов [7].

$\omega_{OH}, 10^{-3}$

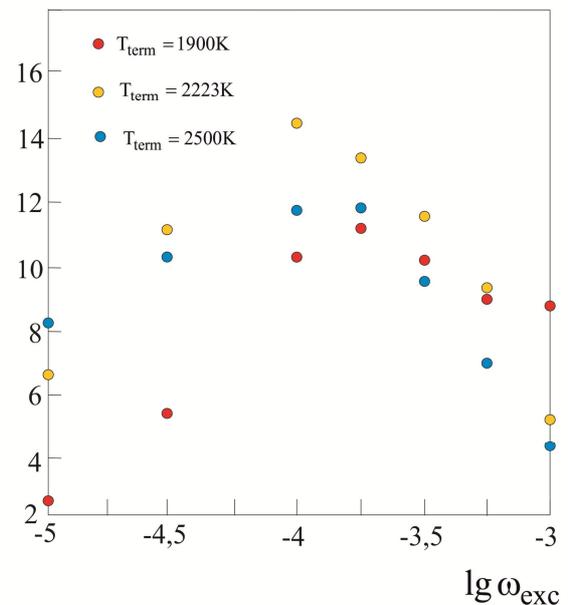


Рис. 6. Содержание гидроксильных радикалов

$\omega_O, 10^{-4}$

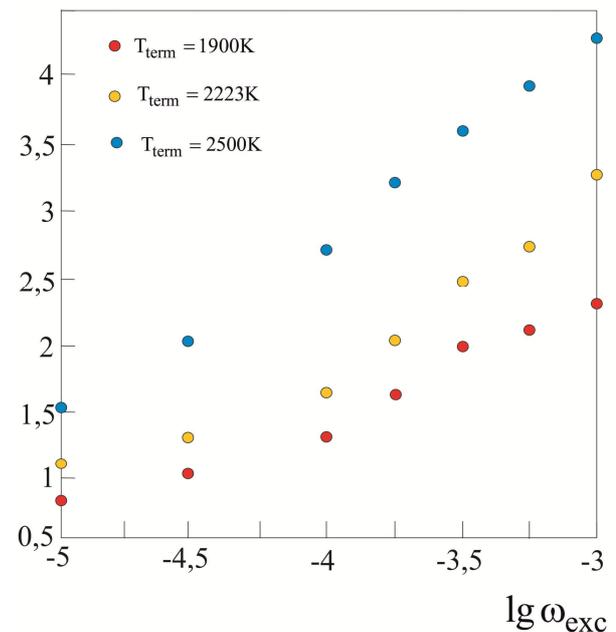


Рис. 7. Содержание атомарного кислорода

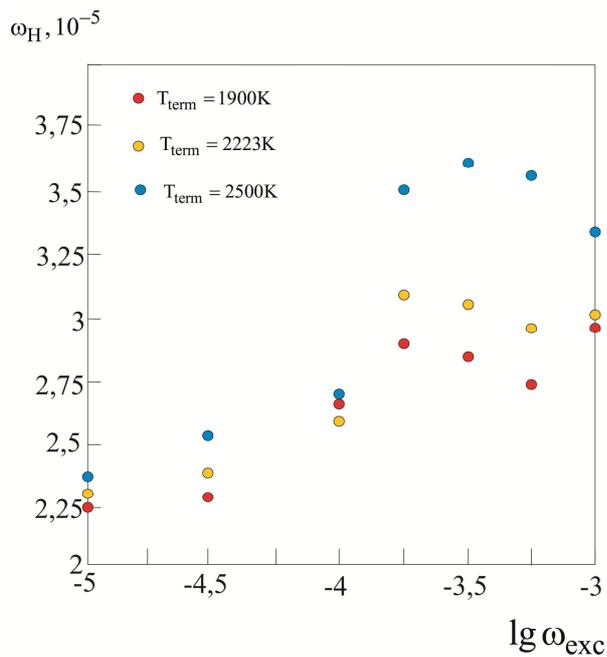


Рис. 8. Содержание атомарного водорода

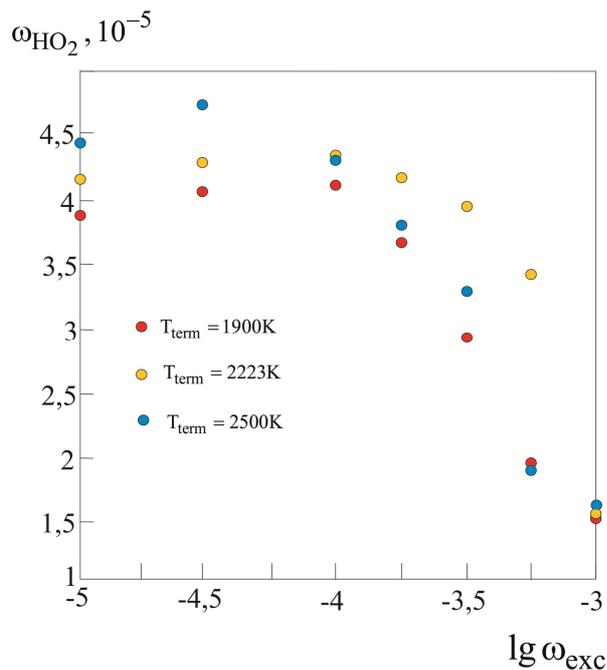


Рис. 9. Содержание NO<sub>2</sub>

Значительное влияние рост концентрации возбужденных частиц также оказывает на эмиссию NO. Для стехиометрического воздушного пламени метана выход NO, согласно результатам расчетов, практически пропорционально зависит от логарифма доли возбужденных частиц и монотонно растет во всем диапазоне значений параметров, при этом основной вклад в производство данного вещества вносит механизм Зельдовича. Пиковое значение содержания NO в стволе разряда составляет 116 ppm, в зоне вторичной ионизации – 48 – 51 ppm.

Результаты численного моделирования указывают на существование принципиальных различий между механизмами протекания реакций при нормальном термическом распределении частиц по уровням возбуждения и квантовым уровням и аномальном распределении, вызванном наличием стационарного электрического разряда.

### Литература

1. Варнатц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ [Текст] / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Дибл. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.
2. Chevalier, C. Automatic generation of reaction mechanism for description of oxidation of higher hydrocarbon [Text] / C. Chevalier, H. Melenk, J. Warnatz // Ber. Phys. Chemistry. – 1990. – № 94:1362.
3. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая Химия [Текст] / Э.А. Мелвин-Хьюз. – М.: Наука, 1962. – 1280 с.
4. Gonzales, D.A. Evaluation of simple rate expressions for vibrational-dissociation coupling [Text] / D.A. Gonzales, P.L. Varghese // Journ. of Thermophys. and Heat Transfer. – 1994. – V. 8, № 2. – P. 236.
5. Долматов, Д.А. Регулирование воздушного горения углеводородов разрядами малой длины [Текст] / Д.А. Долматов // Вестник двигателестроения. – 2011. – № 2. – С. 41 – 51.
6. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда [Текст] / Ю.П. Райзер. – Долгопрудный: Изд. дом. Интеллект, 2009. – 736 с.
7. LEEDS – Reaction Kinetic Database [Text] / University of Leeds. – 2004. – 890 p.

Поступила в редакцию 23.05.2012

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. М.Л. Угрюмов, Национальный аэрокосмический ун-т им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

### ХІМІЧНА КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ЗБУДЖЕНИХ ЧАСТОК ПРИ СЛАБКІЙ ІОНІЗАЦІЇ СЕРЕДОВИЩА

*Д.А. Долматов, А.В. Кукурудза, М. Хадживанд*

Розглянуті питання математичного моделювання процесів горіння з деталізованою кінетикою при аномальному стохастичному розподілу часток по енергетичним рівням. Досліджений механізм виникнення значних концентрацій збуджених неіонізованих часток, запропонована модель урахування ступеня загальної іонізації реакційного середовища на генеральний баланс горіння вуглеводнів. Стаття містить дані щодо стрибкоподібних змін концентрацій та інтенсивності реакцій характерних речовин у наслідок вторинного впливу електричного розряду.

**Ключові слова:** константа швидкості, збуджений стан, радикал, іон, час релаксації, розподіл енергії, електрохімічна реакція.

### CHEMICAL KINETIC OF THE EXCITING PARTICLE REACTIONS IN THE DOMAIN WITH LOW IONIZATION

*D.A. Dolmatov, A.V. Kukurudza, M. Hajiwand*

There were considered major questions of the detailed kinetic combustion' mathematical modeling during anomaly energy level particle distribution. The mechanism of noticeable excited particle concentrations generation is researched, the model of the total ionization level influence for general balance modification is offered. The article consists the data of concentration and intensity jumps as the result of stationary arc secondary influence.

**Key words:** velocity constant, excited state, radical, ion, relaxation time, energy distribution, electrochemical reaction.

**Долматов Дмитрий Анатольевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры теории авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.

**Кукурудза Андрей Васильевич** – аспирант кафедры технологии производства авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

**Хадживанд Масуд** – аспирант кафедры конструкции авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.