

На правах рукописи

Попов Николай Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ
ПЛАЗМЕ СМЕСЕЙ АЗОТА, КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА**

01.04.08 - физика плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва - 2009

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте
ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Н.Л. Александров
(МФТИ)

доктор физико-математических наук,
профессор Ю.А. Лебедев
(ИНХС РАН)

доктор физико-математических наук,
Г.В. Найдис
(ОИВТ РАН)

Ведущая организация:

Институт общей физики
имени А.М. Прохорова
Российской Академии Наук

Защита состоится “ 28 “ октября 2009 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 5 (19 корпус НИИ Ядерной физики МГУ), ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НИИ Ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ 21 “ июля 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 501.001.45 при МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физико-математических наук

Вохник О.М.

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Наработка активных частиц и возбуждение внутренних степеней свободы молекул в газоразрядной плазме существенно повышают реакционную способность смесей, однако для использования этого обстоятельства необходим детальный анализ механизмов протекания физико-химических процессов и адекватное описание конкретных реакций с участием возбужденных в разряде частиц. В процессе моделирования различных электроразрядных систем основное внимание исследователей, как правило, уделяется реакциям наработки заряженных частиц. В большинстве случаев основным источником заряженных частиц являются процессы ионизации молекул газа электронным ударом. В азотсодержащих смесях реальную конкуренцию этим процессам могут составить реакции ассоциативной ионизации с участием колебательно-возбужденных молекул в основном состоянии $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32)$, метастабильных электронно-возбужденных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, атомов $N(^2P)$, $N(^2D)$ и др. Эти реакции играют важную роль, определяя такие характеристики электроразрядной плазмы, как концентрация электронов, ионный состав, время развития неустойчивостей и др. Процессы ассоциативной ионизации являются основным каналом наработки заряженных частиц в послеразрядный период, когда отсутствуют другие источники ионизации, что может быть существенно, в частности, при исследовании импульсно-периодического режима горения разрядов.

Важной характеристикой электроразрядных систем является скорость нагрева газа в зоне действия разряда. В большинстве случаев возбуждение газа является существенно неравновесным, поэтому лишь малая часть энергии идет непосредственно в нагрев смеси. В молекулярных газах энергия разряда в основном затрачивается на колебательное возбуждение, электронное возбуждение и диссоциацию молекул. В азотсодержащих смесях время релаксации энергии колебательного возбуждения молекул азота в процессах VT - релаксации и VV' - обмена, как правило, достаточно велико. Экспериментальные исследования свидетельствуют о существенно более быстром (чем времена колебательной релаксации) нагреве газа в разрядах, что связано с тушением электронного возбуждения атомов и молекул. Данные о быстром нагреве газа могут быть использованы для решения целого ряда задач плазменной аэродинамики, в частности, оптимизации работы современных плазменных актуаторов, призванных обеспечить эффективное управление характеристиками потока вблизи поверхности летательных аппаратов.

В случае быстрого пространственно неоднородного нагрева газа возможна тепловая контракция разряда, связанная с развитием ионизационно-перегревной неустойчивости. Модель контракции разряда при заданном токе составляет основу современного представления о механизме формирования очередного элемента лидерного канала в воздухе атмосферного давления. Все детали этого процесса заслуживают тщательного изуче-

ния, поскольку лидерный процесс является основным элементом теории пробоя длинных воздушных промежутков, а адекватная оценка электрической прочности воздушных промежутков крайне важна для приложений. Процессы быстрого нагрева газа и реакции ассоциативной ионизации, составляя основу механизма стримерно-лидерного перехода, в значительной степени определяют время этого перехода и скорость распространения лидера. Величина скорости измеряется во многих работах и является одной из основных характеристик лидерного процесса.

В последнее время активно обсуждается проблема неравновесного плазменно-стимулированного воспламенения горючих смесей. Сейчас в большинстве практически интересных случаев поджиг горючих смесей осуществляется путем повышения температуры до значений, превышающих предел воспламенения T_g^* . Влияние дополнительного неравновесного возбуждения может приводить к сокращению периода индукции горючей смеси, к снижению температурного предела воспламенения, то есть зажиганию смеси при начальных температурах, меньших T_g^* , кроме того, появляется возможность дополнительного управления процессом воспламенения.

Влияние газоразрядной плазмы на процесс поджига горючих смесей сводится к наработке в разрядах химически активных частиц, которые, участвуя в цепных химических реакциях, приводят к воспламенению смеси. В зависимости от величины приведенного поля E/N , которое реализуется в используемых разрядах, происходит преимущественная наработка либо атомарных частиц, либо электронно-возбужденных $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и колебательно-возбужденных молекул. Наличие электронно-колебательно-возбужденных молекул существенно увеличивает скорости цепных реакций с их участием и позволяет надеяться на возможность воспламенения горючих смесей при относительно низких начальных температурах. Это оказывается существенно для увеличения полноты сгорания топлива в потоках газа с резко неоднородным профилем температуры (когда имеются области относительно холодного газа), при анализе возможности использования обедненных горючих смесей, уменьшения вредных выбросов и др.

Целью диссертационной работы является исследование плазмохимических процессов, инициированных воздействием электрических разрядов и, в ряде случаев, электронных пучков на азотно-кислородные и горючие газовые смеси. Последние рассматриваются на примере смесей водорода с кислородом и воздухом.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Получена полуэмпирическая оценка констант скоростей реакций ассоциативной ионизации с участием электронно-возбужденных атомов азота $N(^2P) + N(^2P) \rightarrow e + N_2^+$ и $N(^2P) + O(^3P) \rightarrow e + NO^+$. Впервые показана необходимость учета этих процессов для адекватно-

го описания результатов экспериментов по аномально медленному распаду газоразрядной азотной плазмы, данных по динамике роста концентрации электронов в розовом послесвечении разрядов в азоте и увеличению скорости вторичной ионизации при добавлении в поток диссоциированного азота молекул NO.

2. Разработана модель быстрого нагрева азотно-кислородных смесей, возбужденных газовым разрядом. В рамках этой модели основной нагрев происходит в реакциях преддиссоциации сильновозбужденных электронных состояний кислорода, которые заселяются либо электронным ударом, либо при тушении возбужденных состояний N_2 . Впервые для каждой из этих реакций получены величины энергии, затрачиваемой на нагрев газа в результате релаксации поступательных степеней свободы образующихся атомарных частиц. Впервые для воздуха получена зависимость доли энергии разряда, поступающей в нагрев газа, от величины приведенного электрического поля E/N . Эта зависимость может быть использована для упрощенного описания явления быстрого нагрева.

3. Представлена модель формирования колебательной функции распределения метастабильных электронно-возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$. Впервые показана необходимость учета влияния колебательного распределения $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$ на скорость нагрева азота в газоразрядной плазме.

4. Разработана численная модель, позволяющая при заданном токе исследовать формирование очередного элемента лидерного канала в воздухе. В рамках этой модели впервые были получены и проанализированы зависимости скорости лидера от тока, что является важным шагом на пути построения полной самосогласованной модели лидерного процесса. Разработанная в диссертации модель включает процессы ассоциативной ионизации, быстрого нагрева газа и газодинамического разрежения плазменного канала, которые являются ключевыми для определения характеристик начальной стадии эволюции лидерного канала.

5. Представлена модель воспламенения водород-кислородных смесей, дополненная реакциями с участием молекул синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$. Впервые в рамках единой модели удалось описать все основные экспериментальные данные по динамике тушения синглетного кислорода в $H_2 : O_2$ смесях в диапазоне температур $T_0 = 300 - 1000$ К. Выделены главные процессы, определяющие влияние $O_2(a^1\Delta_g)$ на воспламенение водород-кислородных и водородо-воздушных смесей и проведено сравнение влияния добавок молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и атомов кислорода на времена индукции данных смесей.

6. Разработана самосогласованная модель, описывающая воздействие электрического разряда на водородо-воздушные смеси. Впервые показана важная роль нарабатываемых в разряде возбужденных атомов $O(^1D)$ в механизме низкотемпературного окисления водорода. Получено согласие результатов расчетов с имеющимися экспериментальными дан-

ными по окислению водорода и времени воспламенения стехиометрической водородо-воздушной смеси импульсно-периодическим наносекундным разрядом.

Достоверность полученных результатов подтверждается результатами тестирования основных элементов разработанных моделей. Результаты тестовых расчетов согласуются с аналитическими решениями, данными экспериментов и расчетами других авторов, что говорит об обоснованности научных положений, лежащих в основе представленных моделей и достоверности полученных в диссертации данных.

Практическая значимость

Полученные в работе данные о быстром нагреве газа в электроразрядной плазме могут быть использованы для решения целого ряда задач плазменной аэродинамики, в частности, оптимизации работы современных плазменных актуаторов на базе импульсно-периодического скользящего разряда. Эти разряды призваны обеспечить эффективное управление характеристиками потока вблизи поверхности летательных аппаратов за счет контроля зоны ламинарно-турбулентного перехода.

Результаты исследования характеристик слаботочных тлеющих разрядов в воздухе атмосферного давления, применяемых в последнее время для проведения медико-биологических исследований, могут быть использованы для анализа механизмов инициирования плазменно-стимулированных биологических процессов и оптимизации создаваемых для этого газоразрядных систем.

Полученные данные о характеристиках электроразрядного воспламенения горючих смесей позволили сформулировать основные требования к разрядным системам, которые планируется использовать для плазменно-стимулированного поджига этих смесей, повышения устойчивости горения обедненных смесей и полноты сгорания неперемешанных смесей топлива и окислителя.

Апробация работы

Результаты работы являются итогом более чем 25-летних исследований автора в области физики и химии газоразрядной плазмы. Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались на Международных симпозиумах по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 1995, 2002, 2005, 2008), Международных конференциях по физике плазмы и УТС (Звенигород 2004-2009), AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (Reno, 2005-2008), Международных совещаниях по магнито-плазменной аэродинамике в аэрокосмических приложениях (Москва, 2002, 2003, 2005, 2007, 2009), Семинарах по современным проблемам аэрогидродинамики (Сочи, 2004, 2006, 2007), Европейских конференциях по атомной и молекулярной физике в ионизованных газах (С-Петербург, 1992; Тулуза, 1997; Варшава, 1999), Конференциях по физике низкотемпературной плазмы (Петрозаводск, 1995, 1998), Конференциях по физике газового разряда

(Самара, 1994; Рязань, 2002), Международных конференциях по явлениям в ионизованных газах (Тулуза, 1997; Эйндховен, 2005), Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы (Минск, 1991), Международном совещании по сильным микроволновым полям в плазме (Нижний Новгород, 1993), Международном семинаре по неравновесным процессам и их применению (Минск, 1994), Симпозиуме по элементарным процессам и химическим реакциям в низкотемпературной плазме (Низкие Татры, 1998), Международном симпозиуме по плазмохимии (Орлеан, 2001), AIAA Конференции по плазмодинамике и лазерам (Сан Франциско, 2006), а также на семинарах в НИИ Механики МГУ, НИИ Ядерной физики МГУ, ИВТ РАН, ИОФ РАН, ИНХС РАН, ИПМ РАН и др.

Публикации

Список основных публикаций по теме диссертации включает более 80 работ, в том числе 33 статьи в реферируемых журналах, 19 статей в научных сборниках и материалах конференций, а также тезисы докладов на конференциях.

Личный вклад автора. Изложенные в диссертации результаты получены соискателем самостоятельно. В разделе 2.4 Главы 2, материалы которого получены в соавторстве, соискателем предложена постановка задачи, сформирована система основных реакций, включающих процессы ассоциативной ионизации, а также проведены отдельные расчеты.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения, изложена на 348 страницах, включает 128 рисунков, 14 таблиц и списка цитируемой литературы из 400 наименований.

II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе 1** представлен обзор основных исследований, выполненных по теме диссертации, к моменту ее написания. Обзор включает работы, связанные с исследованием реакций ассоциативной ионизации в азоте, механизмов быстрого нагрева газа в электроразрядной плазме, формирования и развития лидерного канала в воздухе, влияния неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных и водородо-воздушных смесей и др.

Глава 2. Реакции ассоциативной ионизации с участием возбужденных атомов азота.

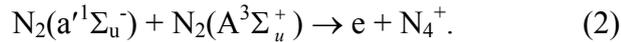
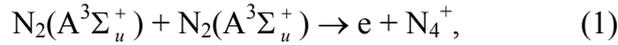
К настоящему времени уже накоплено значительное число экспериментальных исследований, в которых наблюдались явления, свидетельствующие о наличии дополнительных источников ионизации на стадии горения разряда, а также об аномально низких

скоростях распада азотной плазмы в послеразрядный период. Эти явления объясняются возможностью образования заряженных частиц в реакциях ассоциативной ионизации, которые протекают по следующей схеме:



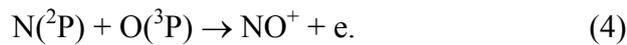
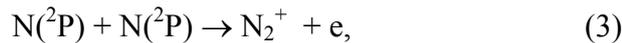
где A^* и B^* - возбужденные состояния атомов или молекул.

Во многих современных кинетических моделях для описания процессов наработки заряженных частиц в азотной плазме привлекаются реакции ассоциативной ионизации с участием электронно-возбужденных молекул [1]:



Однако эти процессы не позволяют объяснить всей совокупности экспериментальных данных. В частности, известно, что наличие в азоте даже малых добавок O_2 и NO приводит к заметному возрастанию концентрации электронов в распадающейся плазме. Причем этот эффект имеет место и тогда, когда молекулы O_2 и NO добавляются после окончания действия разряда. Появление в смеси молекул кислорода и NO приводит к дополнительному тушению электронно-возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, поэтому включение в модель только реакций (1,2) не позволяет объяснить данное явление и необходим поиск новых процессов образования заряженных частиц.

В Главе 2 приведены результаты исследования реакций ассоциативной ионизации с участием возбужденных атомов азота $N(^2P)$. Представлено описание модели, включающей процессы образования возбужденных атомов $N(^2P)$ и реакций ассоциативной ионизации с их участием:



Для констант скоростей реакций ассоциативной ионизации (3,4) может быть получена следующая оценка [2]:

$$k_{ass}(T) \leq \pi R_i^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cong 2.5 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{T}{300}} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (5)$$

где μ - приведенная масса сталкивающихся частиц, T - температура газа в К. Согласно данным [3], имеется электронное состояние, кривая потенциальной энергии которого, с одной стороны, сходится к диссоционному пределу $N(^2P) + N(^2P)$, а с другой - пересекает терм иона $N_2^+(A^2\Pi_u, v)$ вблизи первого колебательного уровня. В этом случае координата точки пересечения с термом основного состояния иона $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ составляет примерно $R_i = 0.128 \pm 0.002$ нм. Это значение R_i было использовано для оценки скорости реакции (3). Аналогичная оценка, с учетом данных [2], может быть получена и для процесса (4). Следует отметить, что появление заряженных частиц в реакции атомов $N(^2P)$ с $O(^3P)$ было

экспериментально зафиксировано в [4], где также была определена скорость тушения $N(^2P)$ на атомах кислорода $k_o = (1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

Полученная полуэмпирическая оценка (5) скоростей реакций k_3 и k_4 проверялась далее путем сравнения результатов численного моделирования с данными экспериментов, в которых процессы ассоциативной ионизации играют значительную роль. Рассматривались такие источники возбуждения как искровой разряд, электронные пучки, несамостоятельный тлеющий разряд и др.

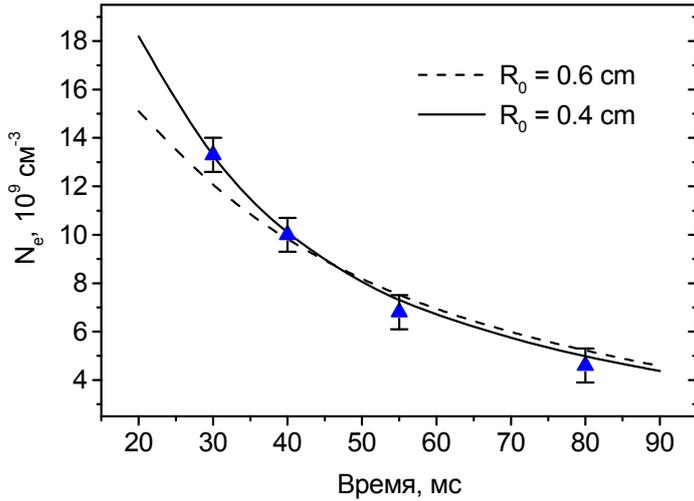


Рис. 1. Динамика концентрации электронов в послесвечении импульсного искрового разряда в азоте. Значки - экспериментальные данные [5], кривые - результаты расчета (см. текст).

В качестве примера на рис. 1 приведены результаты расчета динамики распада плазмы импульсного искрового разряда в азоте при $P = 50$

Тор для условий экспериментов [5]. В этой работе для возбуждения газа использовался разряд ёмкости $C = 1 \text{ нФ}$, заряженной до 10 кВ. Концентрация электронов измерялась зондами на расстоянии 30 - 80 см ниже по потоку от зоны разряда.

В результате воздействия данного разряда достигается высокая степень диссоциации молекул азота $[N(^4S)]/[N_2] \leq 5 \cdot 10^{-3}$, что определяет относительно высокую эффективность протекания реакций ассоциативной ионизации (3): рекомбинация атомарного азота $2 \cdot N(^4S) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g) + N_2$ приводит к появлению электронно-возбужденных молекул, тушение которых на атомах $N(^4S)$:



является основным источником возбужденных атомов $N(^2P)$ в послеразрядный период.

На рис. 1 представлены результаты расчетов для различных значений начального радиуса плазменного канала $R_c = 0.4 \text{ см}$ (сплошная линия) и $R_c = 0.6 \text{ см}$ (штриховая). Как видно, изменение величины R_c не сильно сказывается на динамике заряженных частиц в дальнем послесвечении разряда, а учет реакции ассоциативной ионизации (3) с участием возбужденных атомов $N(^2P)$ позволяет адекватно описать экспериментальные результаты.

Следует отметить, что включение в модель реакций (1,2), в которых участвуют электронно-возбужденные молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ ($k_1 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$) не позволяет объяснить данные экспериментов [5]. В рассматриваемых условиях, на

временах превышающих 30 мс, процессы (1,2) дают в десятки раз меньшие значения скорости вторичной ионизации, чем реакция (3).

В последнее время появился большой цикл исследований кинетических процессов в области розового послесвечения в потоке азота, возбужденного электрическим разрядом [1,6,7]. В этих работах использовался ВЧ разряд, который зажигался в трубке диаметром 3.8 см при давлении азота $P = 2.5 - 3.5$ Тор. В области розового послесвечения, которая формируется в 10 - 30 см ниже по потоку от зоны разряда, измерялись температура газа, временные профили плотности электронов, возбужденных атомов $N(^2P)$ и др.

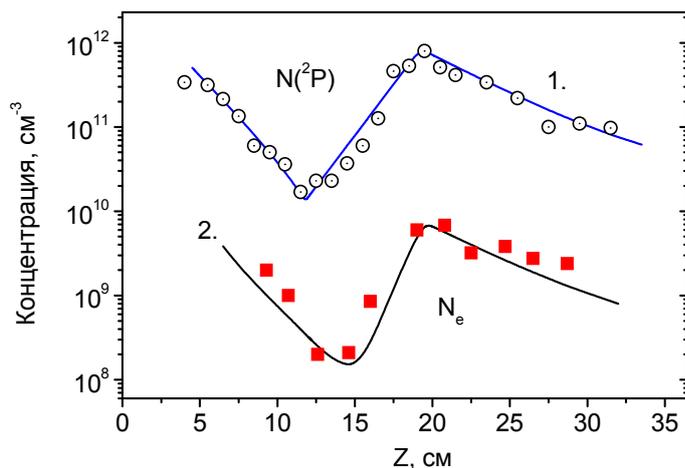


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов (кривая 2) и возбужденных атомов $N(^2P)$ (кривая 1) от расстояния до разряда. Значки — экспериментальные данные [6,7].

В разделе 2.2 рассматривается возможность объяснения экспериментальных результатов по динамике концентрации электронов [6] с помощью реакций ассоциативной ионизации (3). Для этого в качестве входного параметра задавался временной профиль концентрации возбужденных атомов $N(^2P)$, соответствующий результатам измерений [7] (рис. 2). Предполагалось, что основным источником заряженных частиц являются реакции ассоциативной ионизации (3), а гибель этих частиц происходит в процессах электрон-ионной рекомбинации: $e + (N_2^+, N_3^+, N_4^+) \rightarrow product$.

На рис. 2 приведены результаты моделирования (кривая 2) и экспериментальные данные [6] по зависимости концентрации электронов от расстояния до разряда. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с результатами измерений, что свидетельствует о важной роли реакции ассоциативной ионизации с участием возбужденных атомов $N(^2P)$, являющейся, по-видимому, основным источником заряженных частиц в области розового послесвечения в азоте, а также об адекватности определения константы скорости процесса (3): $k_3 = (2 \div 2.5) \cdot 10^{-11}$ см³/с.

В разделе 2.4 представлены результаты исследования динамики тока и механизма развития неустойчивости несамостоятельного тлеющего разряда в азоте. Важной характеристикой этого разряда при высоких давлениях газа является время устойчивого горения, которое ограничивается развитием присущих этому разряду неустойчивостей.

На рис. 3 приведены экспериментальные [8] и расчетные зависимости времени устойчивого горения τ_{st} несамостоятельного разряда в азоте атмосферного давления (доля примесей кислорода составляла $\cong 0.01\%$). В экспериментах в большей части межэлектродного промежутка наблюдается однородное горение разряда и отсутствует его шнурование, что позволяет при описании разряда использовать однородную модель.

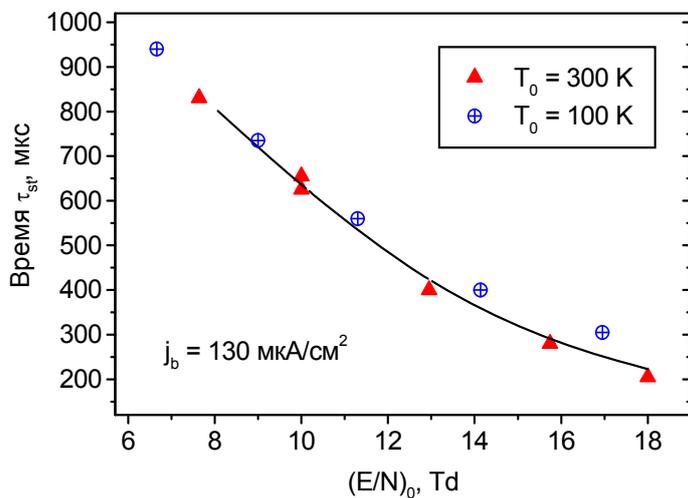


Рис. 3. Зависимость времени устойчивого горения несамостоятельного разряда от величины $(E/N)_0$ при $j_b = 130$ мкА/см². Точки - экспериментальные данные [8], кривая - результаты расчетов при $T_0 = 300$ К.

Для анализа зарегистрированного в экспериментах резкого нарастания тока на заключительной стадии го-

рения разряда в модель были включены реакции ассоциативной ионизации (4). При расчетах скорости возбуждения молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ электронным ударом



учитывалась зависимость сечения процесса (7) от номера уровня ν .

Наработка электронно-возбужденных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ на начальном этапе горения разряда происходит под действием электронного пучка. Со временем, за счет роста числа молекул на высоких колебательных уровнях основного состояния $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 10-15)$ возрастает роль реакции (7). Тушение молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ на атомах азота (6) приводит к появлению возбужденных атомов $N(^2P)$, участвующих в процессах ассоциативной ионизации (3,4). Учет этих реакций позволяет адекватно описать полученные экспериментальные результаты по динамике тока несамостоятельного разряда для различных приложенных напряжений и токов электронного пучка, что свидетельствует о важной роли процессов с участием возбужденных атомов $N(^2P)$ в ионизационном балансе разряда и о существенном влиянии малых (0.01%) добавок кислорода на динамику ионного состава и характерные времена устойчивого горения этого разряда в азоте атмосферного давления.

Следует отметить, что расчеты по модели, включающей только реакции ассоциативной ионизации с участием электронно-возбужденных молекул (1,2), без учета (4), не позволяют описать полученные экспериментальные результаты по динамике тока разряда и дают сильно завышенные значения τ_{st} .

Глава 3. Исследования механизмов быстрого нагрева азота и воздуха в газовых разрядах

Исследования нагрева молекулярных газов в электроразрядной плазме представляют значительный интерес, поскольку темп нагрева газа во многом определяет устойчивость объемной стадии горения самостоятельных разрядов в постоянных и СВЧ полях, а также является важным элементом теории пробоя. Действительно, с ростом температуры активизируются дополнительные ионизационные процессы, которые обеспечивают падающий характер вольт-амперной характеристики [9].

«Быстрым» будем называть нагрев, происходящий на временах, существенно меньших времен VT - релаксации, VV и VV'- обмена. В ряде экспериментов (см., например, [10-11] и др.) в полях $E/N > 80 \div 100$ Td были зафиксированы аномально высокие (по сравнению со скоростями колебательной релаксации) скорости нагрева газа на начальной стадии горения разряда. При этом в нагрев газа поступало до 10 - 15% энергии разряда.

В Главе 3 представлена модель кинетических процессов, протекающих в газоразрядной плазме азотно-кислородных смесей. Для описания динамики нагрева газа в зоне действия разряда учитывались следующие основные процессы, ведущие к повышению температуры.

- *Диссоциация молекул кислорода электронным ударом.*

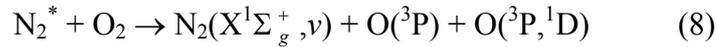
Разложение молекул O_2 происходит в процессе преддиссоциации электронно-возбужденных состояний этих молекул [9], заселяемых электронным ударом из основного состояния. Продукты преддиссоциации могут обладать значительной кинетической энергией. Величина этой энергии определялась следующим образом:

$$\epsilon_R = \epsilon_{th} - \epsilon_{diss},$$

где ϵ_{th} - энергетический порог возбуждения рассматриваемого преддиссоциирующего состояния электронным ударом, а ϵ_{diss} - энергия соответствующего диссоционного предела. Для определения величин ϵ_{th} использовались данные, полученные при обработке спектров энергетических потерь электронов в кислороде в области энергий выше 5 эВ.

- *Тушение электронно-возбужденных состояний азота кислородом.*

В процессе тушения электронно-возбужденных состояний азота на O_2 также происходит заселение возбужденных состояний молекул кислорода $O_2(B^3\Sigma_u^-, A^3\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^-, \nu)$ и др. Преддиссоциация этих состояний приводит к разложению молекул O_2 и выделению избытка энергии в поступательные степени свободы образующихся атомов кислорода. Для расчета величины энергии ϵ_R , которая выделяется в поступательные степени свободы в каждом из рассматриваемых процессов, необходимо определить степень колебательного возбуждения образующихся в этих процессах молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$. Предполагалось, что вероятность заселения колебательного уровня ν основного состояния в реакции



пропорциональна величине фактора Франка-Кондона q_ν перехода между начальным и конечным состояниями реагентов $\text{N}_2^* \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu)$. Здесь $\text{N}_2^* = \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+, \nu')$, $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$, $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u)$, $\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^-)$ и др. Искомая величина ε_R полагалась равной:

$$\varepsilon_R = \varepsilon^* - \varepsilon_{diss} - \sum_\nu q_\nu \varepsilon_\nu. \quad (9)$$

где ε^* - энергия возбуждения рассматриваемого электронного состояния азота N_2^* , ε_{diss} - диссоционный предел образующегося электронного состояния кислорода, ε_ν - энергия колебательного возбуждения молекул $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu)$. Суммирование велось по всем колебательным уровням, для которых $\sum_\nu q_\nu \varepsilon_\nu \leq \varepsilon^* - \varepsilon_{diss}$. С помощью выражения (9) определялись значения ε_R для каждого из рассматриваемых процессов (8).

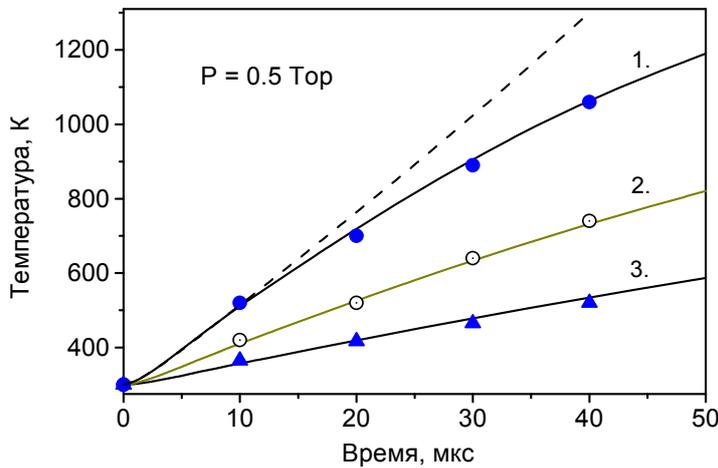


Рис. 4. Динамика нагрева газа в разряде с параметрами [11] $R = 0.5$ см, $P = 0.5$ Тор, плотность тока: 1 - $j = 4$ А/см², 2 - 2 А/см², 3 - 1 А/см². Значки - эксперимент [11], кривые - результаты расчета.

В разделе 3.3 Главы 3 представлены результаты расчетов нагрева азотно-кислородной смеси $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ в плазме

газового разряда для условий, соответствующих экспериментам [10,11]. В этих работах исследовался нагрев $\text{N}_2 : \text{O}_2$ смесей импульсным разрядом, который зажигался в трубке радиусом $R = 0.5$ см при давлениях $P = 0.4 \div 1$ Тор. Температура газа измерялась с временным разрешением $\cong 1$ мкс по относительным интенсивностям линий вращательной структуры перехода ($0 \rightarrow 2$) второй положительной системы азота.

Для моделирования разрядных параметров и динамики состава $\text{N}_2 : \text{O}_2$ смеси решалась система одномерных осесимметричных уравнений баланса для нейтральных и заряженных частиц совместно с уравнением для электрического поля:

$$E = \frac{I}{2\pi e \int_0^R N_e(r) \mu_e(r) r dr} \quad (10)$$

где I - ток разряда, $N_e(r)$ и $\mu_e(r)$ - радиальные распределения концентрации и подвижности электронов, R - радиус разрядной трубки.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные [11] и результаты расчетов динамики нагрева воздуха вблизи оси разряда при $P = 0.5$ Тор. Кривые 1-3 соответствуют средним значениям плотности тока $j = 4$ А/см², 2 А/см² и 1 А/см². Штриховая линия - расчет при $j = 4$ А/см² без учета теплопроводностного остывания газа. Результаты расчетов по предложенной модели адекватно описывают данные экспериментов.

Для упрощенного описания тепловыделения в разряде представляет интерес анализ следующих параметров:

$$\eta_R = \frac{W_R}{jE \cdot N}, \quad \eta_E = \frac{\eta_R}{\eta_q}, \quad (11)$$

где W_R - скорость нагрева газа, η_R и η_q - доли разрядной мощности, поступающей, соответственно, в нагрев и электронное возбуждение молекул, η_E - доля энергии электронного возбуждения η_q , затрачиваемой на нагрев газа.

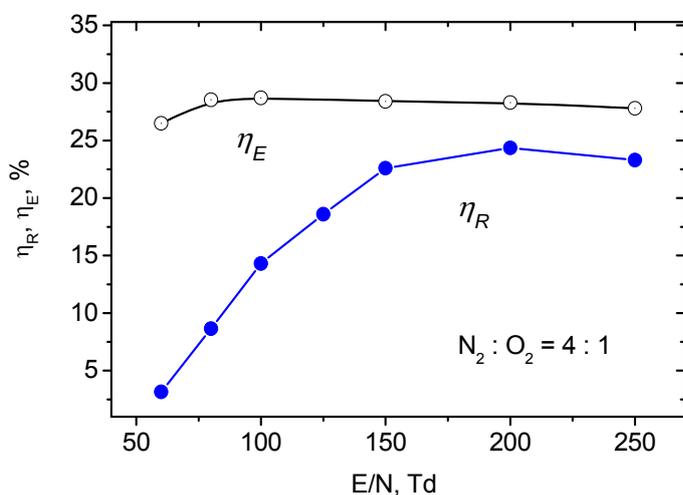


Рис. 5. Зависимости величин η_R и η_E от приведенного поля E/N (см. текст).

На рис. 5 представлены расчетные зависимости параметров η_R и η_E от величины приведенного электрического поля в разряде. Доля быстрого нагрева в общем балансе энергии разряда η_R существенно зависит от E/N . При

типичных значениях приведенного поля $E/N = 70 - 80$ Td величина η_R в воздухе составляет 8 - 9%. В отличие от η_R , величина η_E слабо меняется с изменением E/N (рис. 5) и может быть использована для упрощенного описания динамики нагрева газа в разряде. В воздухе величина η_E составляет примерно 28%.

Представленные выше результаты были получены для воздуха (смеси $N_2 : O_2 = 4 : 1$). В предложенной модели важную роль играют реакции с участием молекул кислорода, поэтому следует ожидать изменения величины η_E и скорости нагрева газа с изменением δ - доли кислорода в смеси.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные [10] и результаты расчета зависимости скорости нагрева газа от доли кислорода в $N_2 : O_2$ смеси при $P = 0.4$ Тор и средней плотности тока $j = 0.8$ А/см². Сплошной кривой показаны расчеты по описанной модели, штриховой - нагрев газа в реакции $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v')$ [10].

Как видно, предложенная модель позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные при доле кислорода $\delta \geq 4\%$.

В Главе 3 представлена также модель формирования колебательной функции распределения метастабильных электронно-возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$ в газоразрядной плазме. Молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$ участвуют в реакциях, приводящих к быстрому нагреву азота и в процессах заселения состояния $N_2(C^3\Pi_u)$, вращательное распределение ко-

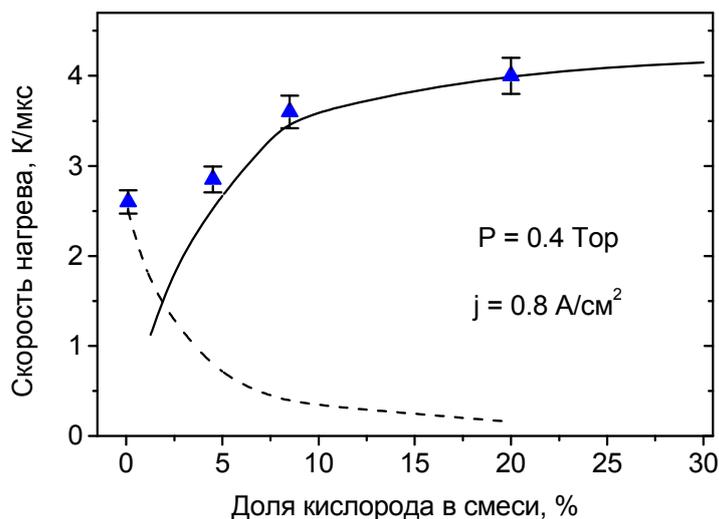


Рис. 6. Зависимость скорости нагрева газа от доли кислорода в смеси при $P = 0.4 \text{ Тор}$, $j = 0.8 \text{ А/см}^2$. Значки - экспериментальные данные [10], кривые - результаты расчета (см. текст)

торого часто используется для определения температуры газа. Показана необходимость учета колебательного возбуждения метастабильных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+, \nu)$ для адекватного описания нагрева в азотной плазме, а также при анализе механизмов формирования вращательного распределения состояния $N_2(C^3\Pi_u)$, определяющих возможность применения методики измерения температуры газа по относительной интенсивности линий вращательной структуры 2^+ системы азота.

Глава 4. Плазмохимические процессы в горячем воздухе.

Глава 4. Плазмохимические процессы в горячем воздухе.

Задача моделирования плазмохимической кинетики в воздухе при относительно высоких температурах ($T = 2000 - 7000 \text{ К}$) важна для многих практических приложений. Адекватное описание процессов в горячем воздухе необходимо, в частности, при моделировании параметров канала длинного лидера [12-13], где температура может достигать $5000 - 7000 \text{ К}$, в контрагированных разрядах высокого давления, когда температура газа в зоне контракции также может быть достаточно велика и в целом ряде других электроразрядных систем [9].

В данной Главе представлена модель кинетических процессов в азотно-кислородных смесях при температурах $T \leq 7000-7500 \text{ К}$. Рассматривались реакции с участием следующих основных компонент: $N(^4S)$, $O(^3P)$, NO , NO_2 , O_2 , N_2 , NO^+ , Ne . Зависимости констант скоростей реакций от температуры газа брались из [14]. Для описания радиального расширения горячего газового канала использовалась система одномерных нестационарных газодинамических уравнений, которая решалась численно на равномер-

ной сетке с использованием модифицированного метода Мак-Кормака второго порядка точности по пространству и времени.

В воздухе одной из возможностей повышения концентрации электронов в разряде и увеличения времени жизни созданной плазмы является использование предварительно нагретого газа, однако, большая часть экспериментальных данных по коэффициентам ионизации получена при температурах $T \cong 300$ К. В работе [15] были проведены исследования параметров слаботокового тлеющего разряда в потоке горячего ($T_0 = 1800 - 2900$ К) воздуха атмосферного давления. Сравнение измеренных в [15] разрядных параметров с результатами моделирования позволяет, в частности, детально проанализировать особенности ионизационных процессов в горячем воздухе.

Продольный тлеющий разряд в потоке горячего воздуха

Задача описания эволюции параметров одиночного разрядного канала в потоке газа рассматривалась в одномерной осесимметричной постановке. В начальный момент времени задавались радиальные профили температуры газа, а концентрации основных нейтральных частиц брались равными своим равновесным значениям. Кроме того, считалось заданным временное изменение тока разряда. Напряженность электрического поля в каждый момент времени находилась из уравнения (10). Начальное распределение заряженных частиц предполагалось следующим:

$$N_e(r) = N_e^0 \exp\left[-\left(\frac{r}{R_0}\right)^2\right]. \quad (12)$$

Величина радиуса $R_0 = 1.6$ мм бралась равной измеренному в [15] значению.

Кинетический блок модели включал систему процессов, описывающих изменение концентраций основных нейтральных и заряженных компонент азотно-кислородной смеси, колебательное возбуждение и нагрев газа в зоне действия разряда. Учитывалось десять сортов положительных и отрицательных ионов: O_2^+ , O_4^+ , $O_2^+ \cdot N_2$, N_2^+ , N_4^+ , NO^+ , O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- . За основу бралась система ионно-молекулярных реакций [16]. Кроме того, в модель включались реакции с участием следующих нейтральных частиц: $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, $O_2(X^3\Sigma_g)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$ [16]. Для описания источника тепловыделения в зоне действия разряда использовалась модель «быстрого» нагрева газа, представленная в Главе 3.

На рис. 7 приведены зависимости средней напряженности электрического поля и величины E/N в разряде от температуры газа $T_0 = T(r=0)$ для условий [15]. Результаты расчета согласуются с данными эксперимента (значки). Следует отметить достаточно слабую зависимость приведенного поля E/N от температуры газа: с увеличением T_0 от 1500 до 3000 К величина E/N уменьшилась от 45 Td до 38 Td. Эти данные получены при токе $I = 100$ мА.

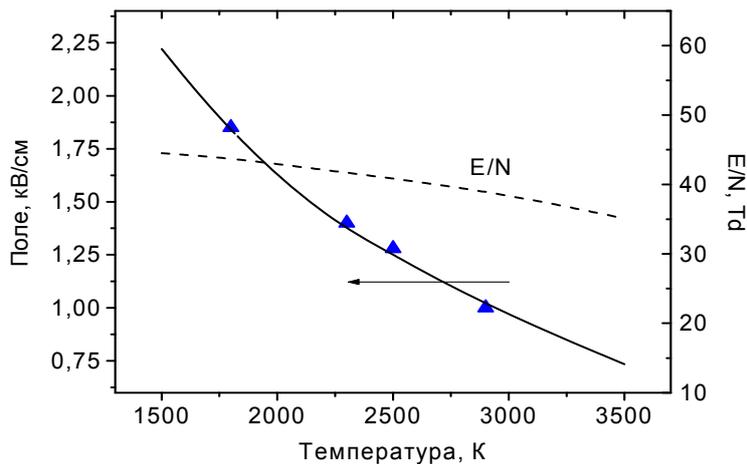


Рис. 7. Зависимость напряженности электрического поля и величины E/N от начальной температуры газа при токе $I = 100$ мА. Значки - эксперимент [15], кривые - результаты расчетов.

С уменьшением разрядного тока $I < 5$ мА ($j < 0.025$ А/см²) происходит существенное снижение среднего поля при

фиксированной начальной температуре газа ($T_0 = 2300 - 2900$ К). В этом случае характерное время гибели электронов значительно превосходит время пребывания газа в разряде, поэтому разряд может гореть в режиме, когда поле в большей части межэлектродного промежутка должно обеспечивать только перенос образующихся в катодном слое электронов к аноду. При температурах $T \geq 2000$ К для этого достаточно величины полей на уровне 5 - 10 Тд, что согласуется с результатами измерений [15]. Следует подчеркнуть, что здесь важную роль играет наличие высокой начальной температуры газа, обеспечивающей рекомбинационный характер распада созданной плазмы за счет эффективного разрушения отрицательных ионов.

В последнее время значительно расширился круг исследований стационарных слабых тлеющих разрядов в воздухе атмосферного давления, что связано, в частности, с возможностью использования этих разрядов для биомедицинских приложений.

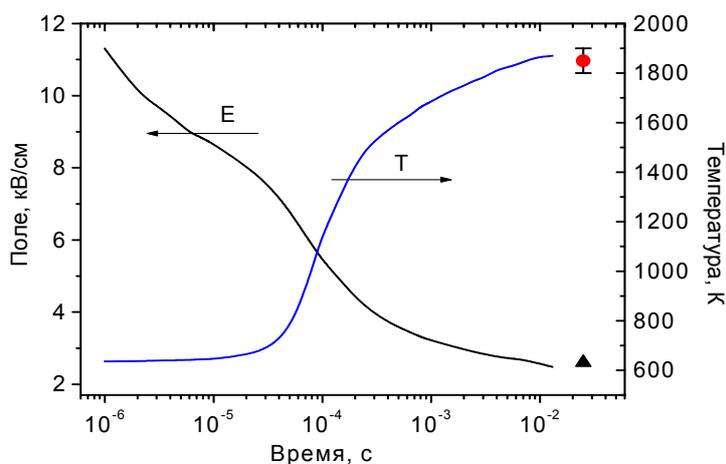


Рис. 8. Временная динамика напряженности электрического поля и температуры газа на оси разряда для условий [17] при токе $I = 3$ мА. Значки - эксперимент [17], кривые - расчет.

В работе [17] измерялись температура газа и напряженность электрического поля в тлеющем разряде в

системе острых электродов. Условия данных экспериментов близки к [15], но измерения проводились при значительно меньшей скорости прокачки и без предварительного

нагрева воздуха. В этом случае время пребывания газа в разряде τ_d превышало 72 мс, что значительно больше величины этого параметра в условиях [15] ($\tau_d \cong 80$ мкс).

На рис. 8 приведены расчеты динамики напряженности электрического поля и температуры газа на оси разряда для тока $I = 3$ мА, $P = 1$ атм. Здесь же представлены результаты измерений [17] (значки). Температура газа, так же как в [15], определялась путем сравнения измеренного и рассчитанного для данной температуры спектров излучения $0-0$ перехода 2^+ системы азота. При $I = 3$ мА средняя напряженность поля составляет $E = 2.5 \pm 0.15$ кВ/см, что согласуется с результатами расчетов поля на временах, больших 10 мс (рис. 8). Кроме того, в [17] отмечается, что величина поля слабо меняется по длине разряда. В расчетах при $t \geq 5$ мс (что соответствует расстояниям от катода, превышающим 1 мм) изменение поля также относительно невелико.

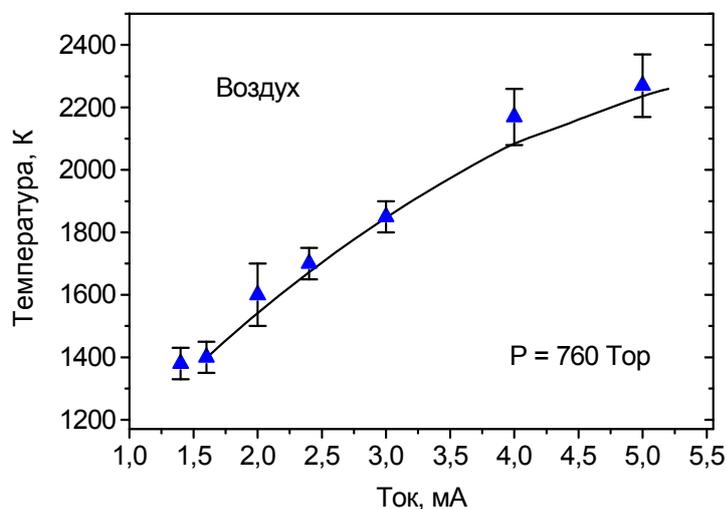


Рис. 9. Зависимость температуры газа на оси разряда от тока для условий [17]. Значки - экспериментальные данные [17], кривая - результаты расчета.

На рис. 9 представлены экспериментальные [17] и расчетные зависимости максимальной температуры газа на оси от тока

разряда. Результаты моделирования адекватно описывают данные экспериментов. Аналогичные результаты были получены в расчетах [18]. При токах $I = 3 - 5$ мА температура газа в центре разрядного канала составляет 1900 - 2300 К (при средней плотности тока $j = 1 \div 2$ А/см²), что соответствует условиям экспериментов [15], но поперечные размеры плазменного канала [17] оказываются значительно меньше, чем в [15]. Причина такого различия заключается в том, что разряд в холодном воздухе атмосферного давления даже при относительно низких значениях тока $I = 1 - 10$ мА быстро контрагирует. Дальнейшая эволюция канала связана с диффузионно-теплопроводностным расширением, что и определяет в итоге его конечные размеры. Следует отметить, что исследуемый разряд характеризуется высокой степенью диссоциации кислорода и интенсивной наработкой окислов азота, что может представлять интерес для приложений.

Глава 5. Формирование и развитие лидерного канала в воздухе

Зарождение лидера (или стримерно-лидерный переход) является одним из наиболее важных и, по-видимому, наименее изученных этапов лидерного процесса [12,13]. Ли-

дер рождается около электрода в стебле начальной вспышки импульсной короны, где газ достаточно прогрет суммарным током стартующих от общего основания (стебля) стримеров. В воздухе критерием возникновения очередного элемента лидерного канала является нагрев газа в головной части канала до 1500 - 2000 К [12-13].

Начальный этап формирования лидерного канала исследовался теоретически в ряде работ, однако, до сих пор остается нерешенной в полной мере задача описания этого этапа эволюции лидера. Соответствующая модель должна, наряду с достаточно полной кинетикой, включать основные механизмы нагрева газа и систему газодинамических уравнений. Кроме того, необходимо адекватное моделирование переходной стадии от неравновесного состояния плазмы к конечному квазиравновесному состоянию.

Характерное время нагрева газа до температур, превышающих 1500 - 2000 К, определяет время формирования очередного элемента лидерного канала и скорость его распространения V_L . Для построения модели лидерного процесса, необходимы данные о зависимости скорости V_L от параметров лидера: тока или потенциала головки [12,19]. Эти данные должны быть определены в рамках разрабатываемых численных моделей.

Большая часть имеющейся информации о параметрах лидерного канала получена в воздухе атмосферного давления [12]. При переходе к относительно низким давлениям, представляющим интерес в связи с исследованиями лидерных процессов в атмосфере на высотах 20 – 40 км [20], проведение каких бы то ни было экспериментов оказывается сопряжено с дополнительными трудностями, так что и здесь основой таких исследований должно стать численное моделирование.

В Главе 5 приведено описание самосогласованной модели, позволяющей исследовать параметры лидерного канала в воздухе. Временная зависимость тока проводимости в рассматриваемом сечении плазменного канала считалась известной. Согласно данным спектроскопических измерений [12,13], температура газа в лидерном канале может превышать 5000 - 6000 К. Для описания кинетических процессов в воздухе при столь высоких температурах использовалась модель, разработанная и апробированная в Главе 4.

Начальный этап формирования лидерного канала.

Вдали от электродов очередной участок лидерного канала образуется из стримерной зоны, которая в этом случае является аналогом импульсной короны, а роль электрода выполняет сам лидерный канал. Ток лидера определяется ионизационными процессами в стримерной зоне и слабо зависит от параметров канала [12,19]. Задача рассматривалась в одномерной осесимметричной постановке, в качестве начальных условий задавались радиальные профили концентрации электронов (12) и температуры газа, для которой также бралось гауссово распределение. Газ считался невозбужденным.

На рис. 10 приведены результаты расчетов динамики концентрации электронов и температуры газа на оси разряда при $I_L = 1$ А, $P = 760$ Тор, $T_0 = 400$ К. Как видно, менее

чем за 300 нс концентрация электронов достигает значений $N_e^{\max} = (1 \div 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а температура газа возрастает до 5500 - 6000 К, что является следствием развития ионизационно-перегревной неустойчивости, приводящей к контракции разряда. В горячей области с пониженной плотностью газа значения приведенного электрического поля E/N и частоты ионизации выше, чем в холодных зонах. В результате в нагретой области возрастают проводимость и удельная мощность энерговыделения, что приводит к дальнейшему росту температуры, возрастанию E/N и т.д.

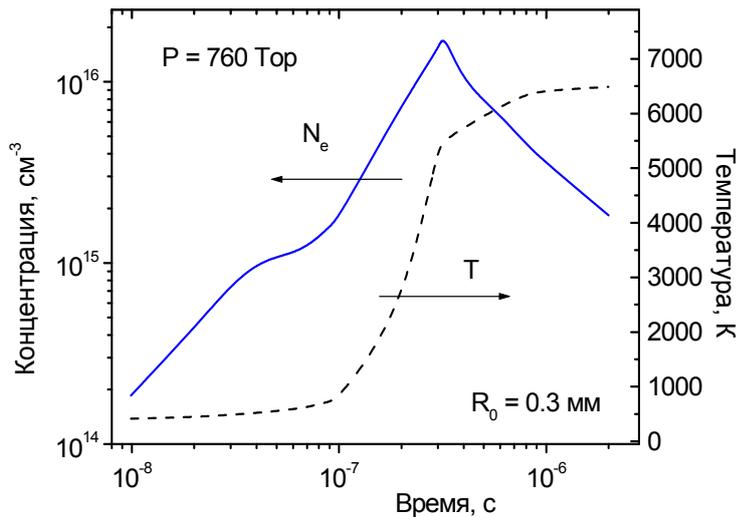


Рис. 10. Динамика концентрации электронов и температуры газа на оси канала при $R_0 = 0.3 \text{ мм}$, $P_0 = 760 \text{ Тор}$, $T_0 = 400 \text{ К}$, $I_L = 1 \text{ А}$.

Следует отметить наличие двух этапов в развитии осесимметричного токового канала. Первый протекает при практически постоянной плотности газа, на временах значительно меньших характерных газодинамических времен.

Основным механизмом «сжатия» разряда на этом этапе является неоднородность начального распределения концентрации электронов, что приводит к преимущественной наработке вблизи оси канала электронно-возбужденных частиц, участвующих в реакциях ассоциативной ионизации. В результате, концентрация электронов вблизи оси растет существенно быстрее, чем на периферии, что и приводит к уменьшению эффективного поперечного размера плазменного канала. На втором этапе, протекающем на временах, когда уже существенно газодинамическое разрежение канала, изменение разрядных параметров связано в основном с развитием ионизационно-перегревной неустойчивости.

Скорость распространения лидера.

Скорость - параметр, который измеряется в большинстве экспериментальных исследований лидера и, тем не менее, имеющихся данных недостаточно для построения расчетной модели [12]. Данные оптических измерений свидетельствуют, что удлинение лидера происходит толчками, в каждом из которых длина канала увеличивается на расстояние, сравнимое с радиусом головки R_L . Согласно [12,19], в воздухе атмосферного давления характерный размер лидерной головки составляет $R_L \cong 1 \text{ см}$.

Как уже отмечалось, критерием формирования очередного элемента лидерного канала принято считать его нагрев до температуры, превышающей 2000 К. Тогда, при известном значении R_L , скорость лидера может быть определена как [12,19]:

$$V_L = R_L \cdot \tau_h^{-1}, \quad (13)$$

где τ_h - характерное время нагрева газа. Результаты расчетов скорости лидера при $R_L = 1$ см представлены на рис. 11. В процессе моделирования определялось τ_h - время, за которое

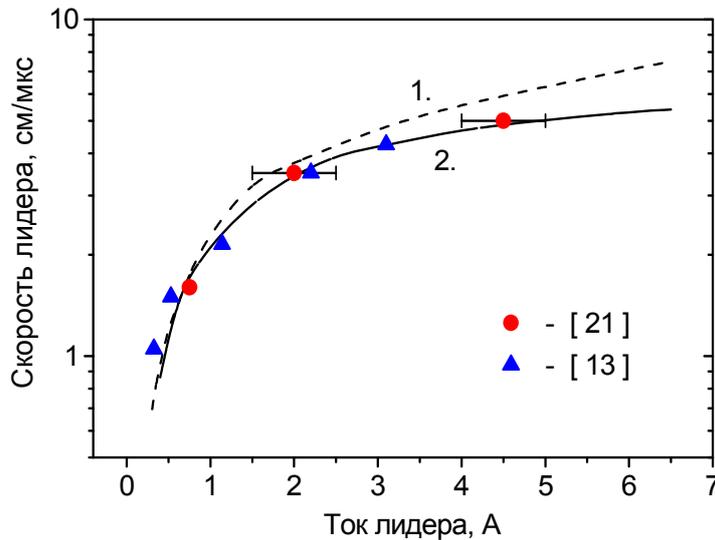


Рис. 11. Зависимость скорости лидера от тока. Значки - эксперимент [13, 21]. Кривые - расчеты: 1 - при $T_L = 2000$ К, 2 - $T_L = 3000$ К (см. текст), $P_0 = 760$ Тор, $R_0 = 0.3$ мм.

температура газа на оси канала достигнет $T_L = 2000$ К (кривая 1) и $T_L = 3000$ К (кривая 2). Для сравнения на рис. 11 при-

ведены также данные экспериментальных работ [13,21]. Как видно, расчетные зависимости $V_L(I_L)$ согласуются с данными экспериментов при токах $I_L = 0.3 - 5$ А.

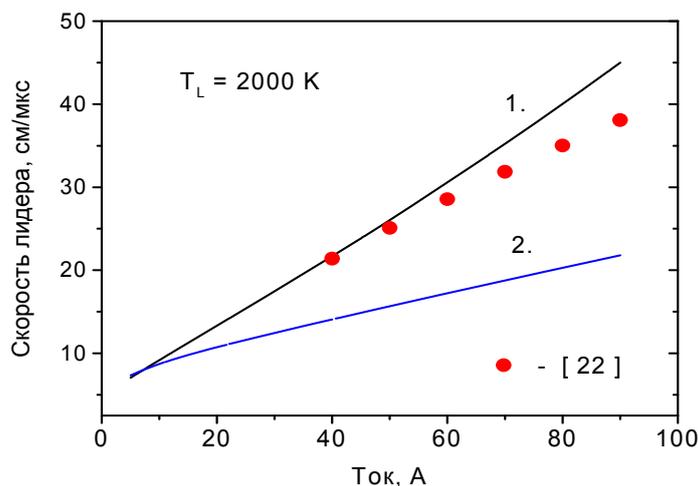


Рис. 12. Зависимость скорости лидера от тока при $P = 1$ атм (1) и $P = 0.3$ атм (2). $T_L = 2000$ К. Точки - эксперимент [22] - при $P = 1$ атм.

При больших токах ($I_L = 10 - 200$ А), которые представляют особый интерес для описания процессов в молнии [20], экспериментальные измерения скорости

лидера проводились, как правило, в сквозной фазе [22]. Разброс результатов этих измерений оказывается относительно небольшим: при токе $I_L = 100$ А скорость лидера составляет по данным [12] - $V_L = 55$ см/мкс, [22] - 40 см/мкс.

На рис. 12 представлены результаты расчетов скорости лидера при изменении тока от 5 до 100 А. При $P = 1$ атм радиус головной части лидера полагался равным $R_L = 1$ см,

начальный радиус плазменного канала - $R_0 = 0.25$ мм. Представляет интерес сравнение скоростей распространения лидерного канала в воздухе при различных начальных давлениях. В работе [19] такое сравнение проводится при $P = 1$ атм и 0.3 атм для токов $I_L \leq 10$ А. В более широком диапазоне параметров результаты сравнения представлены на Рис. 12: кривая 1 соответствует давлению $P = 1$ атм, кривая 2 - давлению $P = 0.3$ атм. В последнем случае радиус головной части лидера брался равным $R_L = 7$ см [19], кроме того, предполагалось, что начальный радиус плазменного канала $R_0 \propto P^{-1}$.

При малых токах $I_L \leq 10$ А скорости лидера при разных давлениях отличаются незначительно, что согласуется с выводами [19]. Однако, когда величина тока превышает $I_L > 30 - 40$ А, различие скоростей становится существенным (рис. 12). Заметим, что абсолютные значения получаемых в расчете скоростей зависят от начальных условий (величины T_L , начального радиуса канала R_0 и др.), но отмеченная тенденция, заключающаяся в том, что при $I_L > 40$ А большим давлениям соответствуют большие скорости лидера, сохраняется.

Глава 6. Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных смесей

К настоящему времени накоплено значительное число работ, в которых исследовалось влияние неравновесного возбуждения горючих смесей на характеристики их воспламенения. Для получения начальной концентрации химически активных частиц использовались УФ излучение, электрический разряд, электронные пучки и др. Отличительной особенностью электроразрядного воздействия на горючие смеси является то, что в результате происходит возбуждение различных степеней свободы молекул. При высоких E/N значительная часть энергии разряда поступает на ионизацию и диссоциацию молекул смеси, в относительно низких полях происходит эффективное возбуждение электронных состояний $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и колебательных степеней свободы молекул.

Таким образом, одной из первоочередных задач является сравнительный анализ влияния различных химически активных частиц на характеристики процесса воспламенения. Это позволит определить параметры электроразрядных систем, необходимые для наработки нужных химически активных частиц в оптимальных соотношениях.

Горение водород-кислородных смесей представляет собой типичный пример цепного механизма. В разделе 6.1 Главы 6 приводится описание модели воспламенения водород-кислородных смесей (с добавками аргона и азота), а также результаты тестовых расчетов. Показано, что предложенная модель адекватно описывает имеющиеся экспериментальные данные по динамике состава смеси, зависимости времен индукции от начальной температуры и может быть использована для прогностических расчетов.

Влияние атомарных частиц на воспламенение $H_2 : O_2$ смесей.

Согласно имеющимся в литературе данным, в целом ряде работ рассматривалось влияние добавок химически активных радикалов на сдвиг температурных пределов воспламенения и времена индукции водородсодержащих смесей. В частности, в [23] проведены исследования влияния УФ фотолиза на температуру воспламенения стехиометрической водород-кислородной смеси при давлении $P = 2 - 30$ Тор. Источником излучения служил тлеющий разряд в водороде, а интенсивность излучения варьировалась изменением тока разряда $I = 0.1 - 1$ А. Эффективность протекания цепных химических реакций характеризовалась длиной цепи ϕ , которая определялась как отношение скорости наработки молекул воды при данной температуре газа к скорости наработки при $T = 300$ К:

$$\phi = \frac{dH_2O}{dt} \bigg/ \left(\frac{dH_2O}{dt} \right)_{T=300}$$

Экспериментальные данные [23], а также результаты расчета зависимости длины цепи ϕ от температуры газа при воздействии УФ излучения представлены на рис. 13.

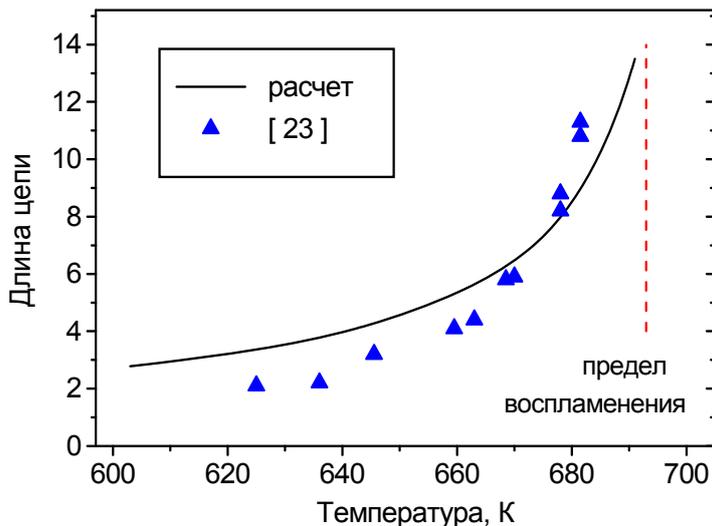


Рис. 13. Зависимость от начальной температуры длины цепи в смеси $H_2 : O_2 = 2 : 1$ при $P = 20$ Тор. Точки - эксперимент [23], кривая - расчет.

Поглощение кислородом излучения в области континуума Шумана-Рунге, сопровождающееся диссоциацией O_2 , моделировалось введением источника

атомарного кислорода интенсивностью $\nu_{O_2} \cdot [O_2]$. Приведенные на рис. 13 результаты соответствуют значению $\nu_{O_2} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и, как видно, согласуются с экспериментальными данными. Следует отметить, что цепной характер протекания процесса ($\phi \geq 3 - 4$) реализуется только в области температур близких к пределу воспламенения. При низких начальных температурах наработка радикалов в результате УФ фотолиза приводит лишь к самоподогреву смеси.

В [24] для воспламенения водород-кислородных смесей атмосферного давления использовалось сфокусированное излучение ArF лазера ($\lambda = 193$ нм). За время импульса большая часть энергии поглощенных фотонов поступает не на нагрев газа, а на диссоциацию молекул кислорода: $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$. В этом случае температура смеси оказывается ниже предела воспламенения, который в рассматриваемых условиях превышает

880 К и важную роль в иницировании горения играют реакции с участием атомарных частиц. Поперечный размер зоны возбуждения в сфокусированном лазерном пучке относительно мал ($R \cong 0.4$ мм [24]), поэтому на вероятность воспламенения будут влиять и диффузионный «уход» радикалов из зоны возбуждения и процессы теплопроводности. Для анализа роли этих процессов было проведено сравнение результатов, полученных в рамках однородной (0-D) модели и одномерной (1-D) осесимметричной модели.

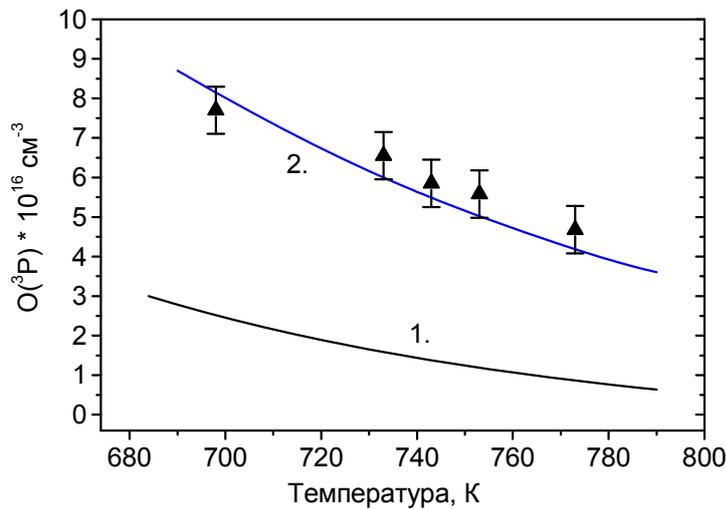


Рис. 14. Зависимость от температуры газа минимальной начальной концентрации атомов $O(^3P)$, необходимой для зажигания смеси $H_2 : O_2 = 2 : 1$ при $P = 1$ атм. Значки - эксперимент [24], кривые - расчеты по 0-D модели (1) и 1-D модели (2).

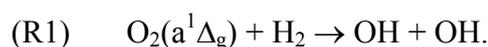
На рис. 14 приведены результаты расчетов минимальных концентраций

атомов $[O(^3P)]_{\min}$, необходимых для воспламенения стехиометрической $H_2 : O_2$ смеси в диапазоне температур $T_0 = 680 - 790$ К. Результаты, полученные в рамках 0-D модели (кривая 1) и 1-D модели (кривая 2), отличаются в 3 - 5 раз, причем отличие увеличивается с ростом температуры газа. Результаты расчетов с использованием 1-D модели (кривая 2) согласуются с данными эксперимента [24]. Аналогичные результаты были получены и для других соотношений $[H_2]/[O_2]$ (в работе [24] это отношение варьировалось от 0.4 до 4).

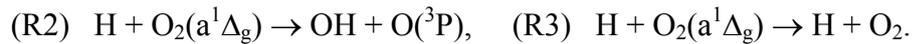
Таким образом, добавление в горючую смесь атомарных частиц может приводить к существенному уменьшению времен индукции рассматриваемых смесей. Значительного влияния удастся достичь при относительной концентрации добавок, превышающей 10^{-4} . Введение атомарных частиц дает возможность снизить и температуру зажигания смеси, однако, этот эффект проявляется преимущественно вблизи порога воспламенения. Поэтому представляет интерес поиск других форм неравновесного возбуждения (например, введение сверхравновесных концентраций электронно-возбужденных молекул) для снижения порога воспламенения.

Реакции с участием синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ и их влияние на воспламенение водород-кислородных смесей

Одним из основных процессов, определяющих эффективность влияния синглетного кислорода (СК) $O_2(a^1\Delta_g)$ на воспламенение $H_2 : O_2$ смесей, является



Этот процесс может приводить к значительному ускорению наработки химически активных частиц при добавлении СК [25]. Кроме того, важную роль играют реакции:



Тушение $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ на атомах водорода исследовалось экспериментально в [26,27] при $T = 300 - 431 \text{ K}$ и $T = 520 - 930 \text{ K}$, однако вопрос о соотношении констант скоростей $k_2 : k_3$ до сих пор остается открытым [26-28]. Таким образом, необходим детальный анализ результатов имеющихся экспериментальных работ [26-29], на основании которого должны быть сформулированы рекомендации по набору констант скоростей основных процессов с участием $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Это позволит оценить степень влияния молекул СК на времена индукции и сдвиг порога воспламенения $\text{H}_2 : \text{O}_2$ смесей.

Для исследования влияния $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ разработанная модель воспламенения водород-кислородных смесей была дополнена процессами с участием молекул СК. Были проведены расчеты динамики состава смесей $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{O}_2(a^1\Delta_g)$, которые сравнивались с данными экспериментов [26-28]. Получено согласие результатов моделирования с данными измерений по всем основным компонентам - $\text{O}(^3P)$, $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, H , OH . Результаты анализа данных [26,28] по наработке атомарного кислорода $\text{O}(^3P)$ позволяют утверждать, что доля реакции (R2) не превышает $\alpha = k_2 / (k_2 + k_3) \leq 20\%$, причем это отношение с ростом температуры газа (в диапазоне $T = 293 - 430 \text{ K}$) меняется незначительно.

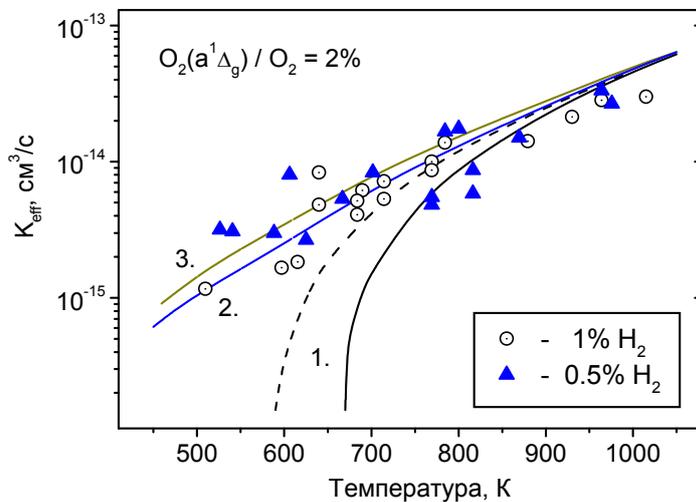


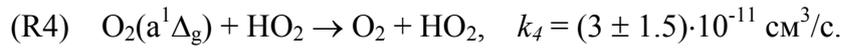
Рис. 15. Зависимость эффективной константы скорости тушения $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ от температуры газа. Значки - эксперимент [29], кривые - расчет для смесей $\text{O}_2 + 1\% \text{ H}_2$ (кривые 1,2) и $\text{O}_2 + 0.5\% \text{ H}_2$ (кривая 3).

Исследованиям динамики $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в горячей водород-кислородной смеси посвящена работа [29]. Измерения

проводились в диапазоне температур $T_0 = 520 - 1050 \text{ K}$. Молекулы СК получали в СВЧ разряде в потоке кислорода ($[\text{O}_2(a^1\Delta_g)]/[\text{O}_2]_0 = 1-5\%$). Затем удаляли атомы $\text{O}(^3P)$ в реакциях с оксидом ртути HgO и добавляли H_2 . Полученную смесь $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ нагревали затем в ударной волне.

Для описания динамики тушения молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в условиях [29], моделировалась эволюция состава смеси $97\% \text{ O}_2 : 1\% \text{ H}_2 : 2\% \text{ O}_2(a^1\Delta_g)$ при $[\text{O}(^3P)]/[\text{O}_2] \leq 3 \cdot 10^{-3} \%$. Задавалось число Маха ударной волны и вычислялись параметры газа (давление и температура)

за фронтом УВ при $P_0 = 6$ Тор, $T_0 = 300$ К. На рис. 15 представлены данные измерений [29] (значки) и результаты расчетов (кривые) зависимости эффективной константы скорости тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ на молекулах H_2 - $K_{eff}(T)$. Сплошная кривая 1 получена при $\alpha = 0.2$, штриховая - $\alpha = 1$. При $T_0 \geq 800$ К основное тушение $O_2(a^1\Delta_g)$ происходит на атомах водорода, в реакциях (R2,R3). Однако, при $T_0 < 700$ К роль этого канала гибели СК заметно уменьшается и доминирующим становится тушение $O_2(a^1\Delta_g)$ на молекулах HO_2 , которые активно нарабатываются в $H_2 : O_2$ смеси при данных температурах:



Результаты расчетов, проведенных с учетом реакции (R4), представлены на рис. 15: кривая 2 - для смеси $O_2 + 1\%$ H_2 , кривая 3 - для $O_2 + 0.5\%$ H_2 . Эти результаты согласуются с данными экспериментов [29] во всем исследуемом диапазоне температур. Следует отметить близость расчетных значений $K_{eff}(T)$ для смесей с различным содержанием водорода (кривые 2,3), что наблюдалось и в экспериментах [29].

Влияние добавок $O_2(a^1\Delta_g)$ на воспламенение водородо-воздушных смесей

Для анализа влияния добавок СК на характеристики воспламенения водород-кислородных смесей, были проведены расчеты зависимости времен индукции этих смесей от температуры. Показана возможность снижения времен индукции и сдвига порога воспламенения при добавлении в водород-кислородную смесь молекул $[O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2] \geq 1\%$.

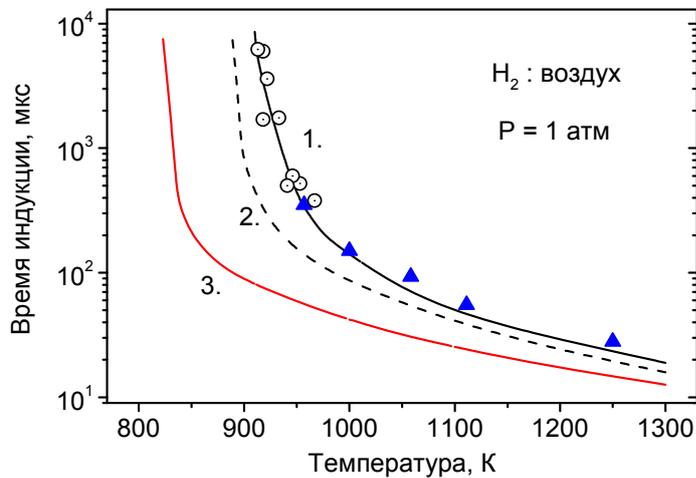


Рис. 16. Зависимости времени индукции смеси H_2 : воздух от начальной температуры при $P = 1$ атм: 1 - без добавок, 2 - 1% $O_2(a^1\Delta_g)/O_2$, 3 - 0.1% $O(^3P)/O_2$.

Одним из основных рассматриваемых в настоящее время источников синглетного кислорода является электрический разряд [30],

использование которого позволяет получать достаточно высокие степени возбуждения $[O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2]$. Однако, при электроразрядной генерации СК значительная часть энергии может затрачиваться на диссоциацию O_2 , так что необходимо рассматривать суммарное влияние атомарного кислорода и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на воспламенение горючих смесей.

На рис. 16 приведены результаты расчетов времен воспламенения стехиометрической смеси H_2 : воздух при $P = 1$ атм и добавках $[O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2] = 1\%$ (кривая 2) и $[O(^3P)]/[O_2] = 0.1\%$ (кривая 3). Наличие в смеси даже небольшой начальной концентрации атомарных частиц приводит к снижению влияния добавок СК. Действительно, при добав-

лении атомов $[O(^3P)]_0$ существенно уменьшается роль реакции (R1) как процесса зарождения цепи, а вклад реакции разветвления цепи (R2) - невелик при данных температурах. Поэтому при наличии атомов $O(^3P)$ влияние добавок синглетного кислорода сводится в основном к дополнительному нагреву смеси в процессе его дезактивации.

Таким образом, для уменьшения времен индукции и снижения температурного порога воспламенения горючих смесей следует рекомендовать использование электроразрядных систем, обеспечивающих в первую очередь эффективную наработку атомарных частиц.

Глава 7. Воздействие импульсного сильноточного разряда на водородо-воздушные смеси

Проблема быстрого неравновесного воспламенения горючих смесей с использованием газоразрядной плазмы широко обсуждается в последнее время [31]. В большинстве практически интересных случаев разряды, применяемые для инициирования и стабилизации горения при атмосферном давлении, являются нестационарными и существенно неоднородными по пространству. В зависимости от характеристик используемых газоразрядных систем, в них происходит наработка различных видов химически активных частиц, поэтому анализ механизмов влияния таких разрядов на процессы воспламенения достаточно сложен. В результате, несмотря на большое число экспериментальных работ [31], расчетно-теоретических исследований в этой области относительно мало.

В Главе 7 приводятся результаты исследования кинетических процессов, инициированных импульсным электрическим разрядом в смесях H_2 : воздух. Разработанная модель включает процессы ионизации, диссоциации и возбуждения молекул смеси электронным ударом, систему ионно-молекулярных реакций для определения состава заряженных частиц, процессы с участием электронно-возбужденных атомов и молекул, а также систему реакций, описывающих воспламенение водород-кислородных смесей.

Задача рассматривается в рамках однородной модели. Зависимости скоростей процессов ионизации, диссоциации и возбуждения частиц в разряде от величины приведенного электрического поля E/N находились из решения уравнения Больцмана в двучленном приближении. Учитывалось двенадцать сортов положительных и отрицательных ионов: O_2^+ , O_4^+ , HO_2^+ , N_2^+ , N_4^+ , HN_2^+ , H_2^+ , H_3^+ , O^- , O_3^- , O_2^- , O_4^- , а также процессы с участием следующих основных нейтральных частиц: $O(^3P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$, $H(^2S)$, электронно-возбужденных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $B^3\Sigma_u$, $W^3\Delta_u$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, $a^1\Sigma_u$, $w^1\Delta_u$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $H_2(a^3\Sigma_g^+)$, $H_2(b^3\Sigma_u^+)$, $c^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$.

Окисление водорода в стехиометрической смеси H_2 : воздух импульсно-периодическим сильноточным разрядом

В разделе 7.2 приводятся результаты исследований воздействия импульсно-периодического разряда на водородо-воздушные смеси. Расчеты проводились для условий экс-

периментов [32]: $P = 1 - 8$ Тор, $T_0 = 300$ К, частота повторения импульсов $f = 30$ Гц. При моделировании задавался импульс тока разряда ($j_{\max} \cong 60$ А/см², длительность импульса $\tau_{1/2} = 16$ нс), соответствующий измеренному в работе [32].

На рис. 17 представлены временные профили основных электронно - возбужденных частиц, образующихся в стехиометрической смеси H_2 : воздух при $P = 5$ Тор, $T_0 = 300$ К в результате воздействия разряда [32]. Следует отметить, что в расчетах удается получить экспериментально измеренное значение $[H_2(a^3\Sigma_g^+)]_{\max}$, что свидетельствует об адекватности разработанной модели воздействия импульсного высоковольтного разряда на данную смесь. За время импульса происходит эффективное образование возбужденных молекул, тушение которых приводит к дополнительной наработке химически активных частиц Н, О и ОН. Реакции с участием этих частиц составляют основу кинетической модели окисления водорода и наработки молекул воды, описанной в Главе 6.

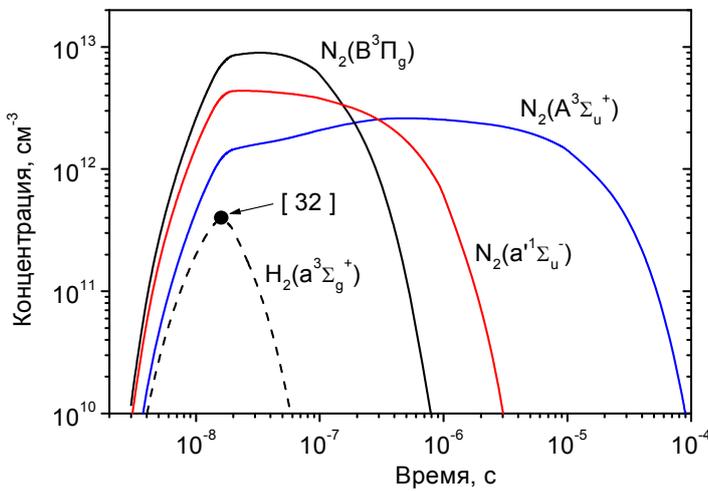


Рис. 17. Временная динамика электронно - возбужденных молекул в смеси H_2 : воздух после импульса разряда [32]. $P = 5$ Тор, $T_0 = 300$ К. Точка - экспериментальные данные [32].

В послеразрядный период радикалы ОН инициируют цепной механизм преобразования молекул водорода в H_2O . Длина цепи в этом случае определяется со-

отношением скоростей реакции $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ и процессов гибели «нечетного» водорода $[H+OH+HO_2]$. За наработку радикалов ОН отвечает в первую очередь реакция $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$, так что атомы $O(^1D)$ оказываются важнейшей компонентой, образующейся в данном разряде. Нарботанных в разряде возбужденных атомов и, соответственно, ОН хватает, чтобы получить зафиксированную в [32] степень окисления водорода после первого импульса. Показателем степени окисления является концентрация нарабатываемых за импульс молекул воды, достигающая $[H_2O] \cong 4 \cdot 10^{13}$ см⁻³, что согласуется с данными [32].

С увеличением приложенного напряжения и тока разряда возможно воспламенение смеси H_2 : воздух одиночным импульсом – в случае предварительного нагрева газа. На рис. 18 приведены зависимости от начальной температуры времен индукции для стехиометрической водородо-воздушной смеси при $P = 0.45$ атм: кривая 1 - в режиме самовоспламенения, кривая 2 - при воздействии разряда. Здесь же представлены данные эксперимента [33], полученные в режиме самовоспламенения при $P = 0.45 \pm 0.04$ атм.

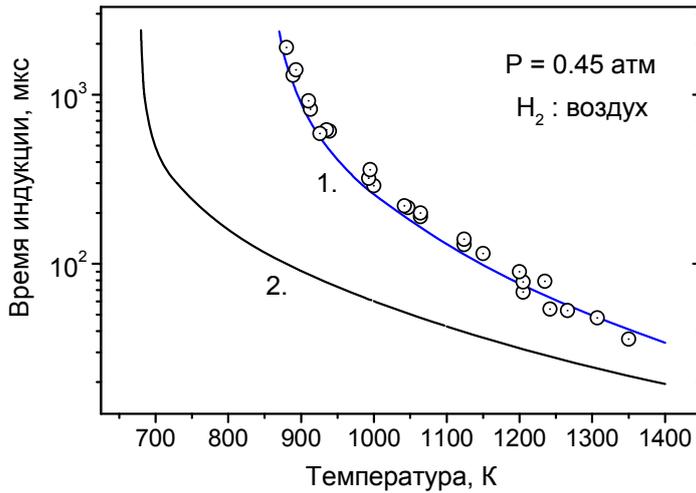


Рис. 18. Зависимость периода индукции стехиометрической смеси H_2 : воздух от начальной температуры для $P = 0.45$ атм. Точки - эксперимент [33], кривые - результаты расчета: 1 - самовоспламенение, 2 - с учетом воздействия разряда.

При расчете разрядных параметров в качестве примера брался треугольный импульс

тока с $j_{\max} \cong 265 \text{ A/cm}^2$, длительностью $\tau_{1/2} = 16 \text{ нс}$. Удельный энерговклад составил $W = 10^{-2} \text{ эВ/мол}$. Воздействие разряда с указанными параметрами приводит к значительному снижению времен индукции и температуры воспламенения смеси (кривая 2). В данном случае температурный порог воспламенения уменьшается примерно на 200 К.

Воспламенение водородо-воздушных смесей импульсно-периодическим разрядом

В Главе 7 также представлены результаты расчетов воспламенения смесей H_2 : воздух при $T_0 = 300 \text{ K}$ импульсно-периодическим наносекундным разрядом с параметрами [34]. Разряд зажигался в прямоугольной кварцевой трубке, плоские электроды располагались снаружи трубки. Длительность импульсов составляла примерно 25 нс, частота повторения - до 50 кГц, удельный энерговклад в импульсе достигал $W = 2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/мол}$.

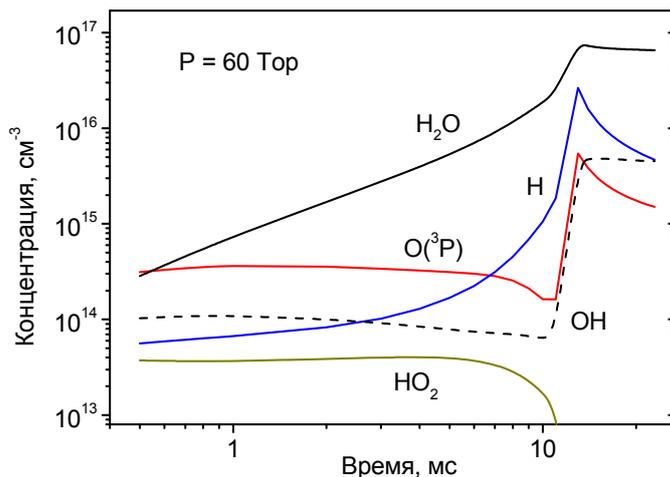


Рис. 19 Временная динамика основных компонент стехиометрической смеси H_2 : воздух при импульсно-периодическом воздействии разряда с параметрами [34]: $P_0 = 60 \text{ Тор}$, $f = 50 \text{ кГц}$, $T_0 = 300 \text{ K}$.

При моделировании задавался импульс тока длительностью 25 нс, близкий по форме измеренному в [34]. На рис. 19

представлен пример расчета воспламенения стехиометрической смеси H_2 : воздух при $P = 60 \text{ Тор}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ и частоте повторения импульсов $f = 50 \text{ кГц}$. Показаны концентрации основных компонент смеси непосредственно перед очередным импульсом тока. В данном случае воспламенение смеси происходит на временах $\tau_{\text{ind}} \cong 12.5 \text{ мс}$.

При низких начальных температурах ($T_0 < 400 - 500$ К) разряд выступает в первую очередь как источник нагрева газа. Роль разветвленных цепных химических реакций на этой стадии относительно невелика. Однако использование неравновесного разряда для повышения температуры все равно оказывается более эффективным, чем теплового источника той же удельной мощности.

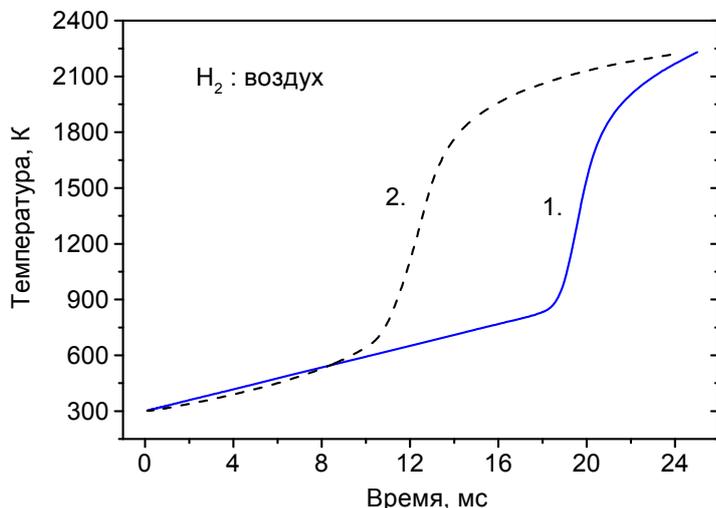
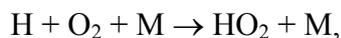


Рис. 20. Динамика температуры газа при импульсно-периодическом воздействии на смесь H₂ : воздух разрядом с параметрами [34]: $P_0 = 60$ Тор, $T_0 = 300$ К, $f = 50$ кГц. Кривые - расчет: 1 - «равновесный» режим, 2 - «неравновесный» режим.

На рис. 20 представлены результаты моделирования динамики температуры стехиометрической смеси H₂ : воздух, возбужденной описанным импульсно-периодическим разрядом при $P = 60$ Тор и $T_0 = 300$ К.

Кривая 1 получена в предположении, что вся энергия разряда «мгновенно» поступает в нагрев смеси, кривая 2 соответствует расчетам, в которых учитывается неравновесный характер воздействия разряда. Как видно, учет неравновесного характера электроразрядного возбуждения приводит к почти двукратному снижению времени воспламенения рассматриваемой смеси.

Причина этого заключается в следующем. Нарбатываемые в разряде атомы водорода участвуют в формировании каталитического цикла, в результате которого происходит окисление молекул H₂ и образование H₂O:



Основным результатом этого процесса ($2 \cdot H_2 + O_2 \rightarrow 2 \cdot H_2O + 5$ эВ) является нагрев смеси, а катализатором в этом цикле реакций выступает атомарный водород и OH. Именно поэтому неравновесное по своему характеру возбуждение смеси импульсно-периодическим разрядом оказывается более эффективно, чем соответствующий «равновесный» аналог.

III. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана модель кинетических процессов в газоразрядной азотной плазме и смеси азота с добавками кислорода и NO. Отличительной особенностью модели является учет реакций ассоциативной ионизации с участием электронно-возбужденных атомов

$N(^2P)$. Получена полуэмпирическая оценка константы скорости этих реакций, которая составила $k_{ass} \cong 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$. Проведено численное моделирование динамики концентрации электронов после импульсного искрового разряда в азоте. Показано, что зафиксированный в экспериментах аномально медленный распад данной плазмы связан с наработкой в послеразрядный период заряженных частиц в реакциях ассоциативной ионизации $N(^2P) + N(^2P) \rightarrow e + N_2^+$. Кроме того, показано, что эти процессы являются одним из основных источников заряженных частиц в области розового послесвечения в азоте.

- Проведены исследования динамики тока несамостоятельного тлеющего разряда в азоте атмосферного давления с малыми (0.01%) добавками O_2 . Показано, что с ростом концентрации колебательно-возбужденных молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 15)$ существенно ускоряется наработка $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ электронным ударом, что, в свою очередь, приводит к росту концентрации атомов кислорода $O(^3P)$ и возбужденных атомов $N(^2P)$, участвующих в процессах ассоциативной ионизации $N(^2P) + O(^3P) \rightarrow e + NO^+$. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости учета реакций с участием возбужденных атомов $N(^2P)$ в ионизационном балансе разряда и о существенном влиянии малых добавок кислорода на динамику ионного состава и время устойчивого горения несамостоятельного разряда в азоте атмосферного давления.

2. Разработана модель быстрого нагрева азотно-кислородных смесей, возбужденных газовым разрядом. Получено, что в широком диапазоне величин приведенного электрического поля E/N в нагрев газа поступает фиксированная доля разрядной мощности, затраченной на возбуждение электронных степеней свободы молекул η_E . В воздухе величина η_E составляет примерно 28% и уменьшается с понижением доли кислорода в смеси. Результаты проведенных расчетов согласуются с данными экспериментов при доле кислорода $\delta \geq 4\%$.

- Представлена модель формирования колебательной функции распределения метастабильных электронно-возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ в газоразрядной плазме. Показана необходимость учета колебательного возбуждения этих состояний для адекватного описания нагрева газа в электроразрядной азотной плазме, а также при анализе механизмов формирования вращательного распределения состояния $N_2(C^3\Pi_u)$, определяющих возможность применения методики измерения температуры газа по относительной интенсивности линий вращательной структуры 2^+ системы азота.

3. Представлена модель кинетических процессов в азотно-кислородных смесях при температурах $T \leq 7000 - 7500 \text{ К}$. Проведены расчеты наработки окислов азота в факельном СВЧ разряде в воздухе атмосферного давления. Результаты расчетов энергетической эффективности генерации окислов азота в исследуемом разряде согласуются с экспериментальными данными. Разработана одномерная осесимметричная модель, описывающая

эволюцию параметров тлеющего разряда в потоке горячего воздуха. Получено согласие результатов расчетов с данными эксперимента по зависимости от температуры среднего поля в продольном тлеющем разряде при $P = 1$ атм и $T_0 = 1500 - 3000$ К, что свидетельствует об адекватности описания процессов с участием заряженных частиц в горячем воздухе. Для значений тока $I = 50 - 250$ мА величина E/N с ростом температуры газа меняется незначительно. С уменьшением разрядного тока до значений $I < 5$ мА ($j < 0.025$ А/см²) происходит существенное снижение среднего поля при фиксированной начальной температуре газа ($T_0 = 2300 - 2900$ К). Следует подчеркнуть важную роль, которую играет наличие высокой начальной температуры газа, обеспечивающей рекомбинационный характер распада созданной плазмы за счет эффективного разрушения отрицательных ионов.

4. Разработана модель, позволяющая исследовать образование лидерного канала в воздухе и эволюцию его параметров на развитой стадии, когда длина лидера превышает несколько метров. Модель включает процессы ассоциативной ионизации, реакции, приводящие к быстрому нагреву газа, а также систему уравнений, описывающих газодинамические процессы в лидерном канале. Показано наличие двух этапов в развитии осесимметричного токового канала. Первый протекает при практически постоянной плотности газа, на временах значительно меньших характерных газодинамических времен. Основным механизмом уменьшения диаметра разряда на этом этапе является неоднородность начального распределения концентрации электронов, что приводит к преимущественной наработке вблизи оси канала электронно-возбужденных частиц, участвующих в реакциях ассоциативной ионизации.

На втором этапе, протекающем на временах, когда уже существенно газодинамическое разрежение канала, изменение разрядных параметров связано в основном с развитием ионизационно-перегревной неустойчивости. В результате происходит дальнейшее «стягивание» разряда в приосевую область и формирование тонкого сильнопроводящего шнура. В воздухе атмосферного давления при токе $I = 1$ А радиус сформированного шнура составляет $R_h \cong 10^{-2}$ см, что согласуется с данными экспериментов.

- Характерное время перехода разряда в контрагированное состояние в значительной степени определяет время формирования очередного элемента лидерного канала и скорость распространения лидера V_L . Расчеты зависимости скорости V_L от тока согласуются с имеющимися экспериментальными данными как в области относительно малых значений лидерного тока $I_L = 0.5 - 5$ А, так и при токах, превышающих десятки ампер. Проведено сравнение скоростей распространения лидерного канала в воздухе при различных начальных давлениях газа. В области токов $I_L = 5 - 10$ А скорости лидера при давлениях $P = 0.3$ атм и 1 атм отличаются незначительно, однако, при $I_L \geq 30$ А, с ростом величины тока различие скоростей увеличивается, причем большим давлениям соответствуют большие скорости.

5. Представлена кинетическая модель, описывающая воспламенение водород-кислородных смесей. Показано, что добавление в горючую смесь атомов кислорода и водорода может приводить к существенному уменьшению времен индукции и снижению температурного порога воспламенения горючих смесей, однако этот эффект проявляется преимущественно вблизи порога воспламенения. В зоне относительно низких начальных температур сдвиг порога воспламенения связан в основном с разогревом смеси за счет рекомбинации добавляемых атомарных частиц.

- Проведены исследования влияния добавок молекул синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ на воспламенение $H_2 : O_2$ смесей высокого давления. Показано, что ключевым процессом, определяющим степень влияния синглетного кислорода, является его дезактивация на молекулах HO_2 , которые активно образуются в водород-кислородных смесях в рассматриваемых условиях. Сравнительный анализ влияния атомов $O(^3P)$ и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на времена индукции водород-кислородных и водородо-воздушных смесей свидетельствует, что в случае добавок атомарного кислорода снижение времен воспламенения является более значительным, чем в случае таких же добавок синглетного кислорода. Таким образом, для уменьшения времен индукции и снижения температурного порога воспламенения горючих смесей следует рекомендовать использование электроразрядных систем, обеспечивающих в первую очередь эффективную наработку атомарных частиц и радикалов.

6. Разработана самосогласованная модель, описывающая воздействие электрического разряда на водородо-воздушные смеси. Модель включает реакции ионизации, диссоциации и возбуждения молекул смеси электронным ударом, систему ионно-молекулярных процессов, реакции с участием электронно-возбужденных атомов и молекул. Представлены результаты моделирования плазмохимических процессов, инициированных наносекундным высоковольтным разрядом в стехиометрической смеси H_2 : воздух при $T_0 = 300$ К. Показана важная роль нарабатываемых в разряде возбужденных атомов $O(^1D)$ в процессах окисления водорода и образования молекул H_2O . Эти атомы участвуют в быстрых реакциях образования радикалов OH , которые, в свою очередь, «запускают» цепной механизм преобразования H_2 в H_2O . Результаты расчетов согласуются с данными экспериментов по динамике окисления водорода в рассматриваемом разряде.

- Исследовано воздействие импульсно-периодического наносекундного разряда на холодные ($T_0 = 300$ К) водородо-воздушные смеси. Показано, что неравновесное воспламенение смеси данным разрядом оказывается более эффективно, чем соответствующий «равновесный» аналог, когда вся энергия разрядных импульсов сразу поступает в нагрев газа. Причина этого эффекта заключается в формировании каталитического цикла, в результате которого происходит окисление молекул водорода и, соответственно, дополнительный нагрев смеси, причем катализатором в этом цикле реакций выступает нарабатываемый в разрядных импульсах атомарный водород и OH .

Цитируемая литература

1. *Guerra V., Sa P.A., Loureiro J.* // J. Phys. : Conference Series. 2007. V. 63. P. 012007.
2. *Голубков Г.В., Иванов Г.К.* Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием. М. Эдиториал УРСС. 2001. 304 с.
3. *Oddone S., Sheldon J.W., Hardy K.A., Peterson J.R.* // Phys. Rev. A. 1997. V. 56. № 6. P. 4737-4741.
4. *Piper L.G.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 11. P. 8560-8564.
5. *Tulip J., Seguin H.J.* // Phys. Lett. 1976. V. 58 A. № 3. P. 173-174.
6. *Sadeghi N., Foissac C., Supiot P.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1779-1788.
7. *Eslami E., Sadeghi N.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2008. V. 43. P. 93-102.
8. *Манкелевич Ю.А., Паль А.Ф., Попов Н.А., Рахимова Т.В., Филиппов А.В.* // Физика плазмы. 2001. Т. 27. № 11. С. 1035-1045.
9. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М. Наука. 1987. 592 с.
10. *Зарин А.С., Кузовников А.А., Шибков В.М.* Свободно локализованный СВЧ - разряд в воздухе. М. Нефть и газ. 1996. 204 с.
11. *Ershov A.P., Kalinin A.V., Lodinev V.V., Shibkov V.M.* // Proc. XX ICPIG. Italy. Pisa. 1991. V. 2. P. 379-380.
12. *Базелян Э.М., Райзер Ю.П.* Искровой разряд. М. Изд-во МФТИ. 1997. 320 с.
13. Positive discharges in long air gaps at Les Renardieres Group // *Electra*. 1977. № 53. P. 31.
14. *Кривоносова О.Э, Лосев С.А., Наливайко В.П., Мукосеев Ю.К., Шаталов О.П.* // Химия плазмы. Вып. 14. М.: Энергоатомиздат. 1987. С. 3-31.
15. *Yu L., Laux C. O., Packan D. M., Kruger C.H.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 3. P. 2678.
16. *Kossyi I.A., Kostinsky A.Y., Matveev A.A., Silakov V.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. № 3. P. 207.
17. *Machala Z., Marode E., Laux C.O., Kruger C.H.* // XV Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications. Toulouse, France. 2004. P. 1089-1092.
18. *Naidis G.V.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2007. V. 16. P. 297-303.
19. *Bazelyan E.M., Raizer Yu.P., Aleksandrov N.L.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 4133
20. *Pasko V.P.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2008. V. 50. P. 124050.
21. *Андреев А.Г., Базелян Э.М., Булатов М.У., Кужекин И.П. и др.* // Физика плазмы. 2008. Т. 34. № 7. С. 663-669.
22. *Базелян Э.М., Бурмистров М.В., Волкова О.В., Левитов В.И.* // Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. 1978. № 2. С. 99-106.
23. *Налбандян А.Б.* // ЖФХ. 1946. Т. 20. № 11. С.1259-1272.
24. *Lavid M., Nachshon Y., Gulati S.K., Stevens J.G.* // Combust. Sci. Tech. 1994. V. 96. P. 231.

25. Старик А.М., Тутова Н.С. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 1. С. 35-46.
26. Cupitt L.T., Takacs G.A., Glass G.P. // Intern. J. Chem. Kinet. 1982. V. 14. P. 487-497.
27. Басевич В.Я., Веденев В.И. // Химическая физика. 1985. Т. 4. С. 1102-1106.
28. Hack W., Kurzke H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1900-1906.
29. Borrell P., Richards D.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1989. V 85. P. 1401-1411.
30. Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshch N.N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. R25-R61.
31. Starikovskaia S.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. R265-R299.
32. Зацепин Д.В., Стариковская С.М., Стариковский А.Ю. // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 7. С. 66-99.
33. Физическая химия быстрых реакций // под ред. И.С. Заслонко. М. Мир. 1976. С. 170.
34. Lou G., Bao A., Nishihara M., Keshav S., Utkin Yu.G., Rich J.W., Lempert W.R., Adamovich I.V. // Proc. Combustion Institute. 2007. V. 31. P. 3327-3334.

Список работ по теме диссертации

1. Грудницкий В.Г., Попов Н.А., Сопин П.И. Численное моделирование течения газа в рабочей среде плазмохимического реактора под действием короткоимпульсных сильноточных электронных пучков // ТВТ. 1987. Т. 25. Вып. 2. С. 376-382.
2. Грудницкий В.Г., Попов Н.А., Сопин П.И. Численное моделирование течения газа при инъекции РЭП в рабочую среду плазмохимического реактора // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества. М. Наука. 1989. С. 269-282.
3. Popov N.A. Associative ionization processes in nitrogen with metastable atom contribution // Proc. XX ESCAMPIG / Ed. by L.Tsendin (St.Petersburg, Russia, 1992). P. 93.
4. Грудницкий В.Г., Попов Н.А. Выделение одиночных и взаимодействующих разрывов в расчетах нестационарных течений газа // Математическое моделирование. 1992. Т. 4. № 12. С. 72.
5. Попов Н.А. Численное моделирование газодинамических процессов в химически реагирующих смесях // В сб. Алгоритмы для численного исследования разрывных течений (при быстром выделении энергии в областях сложной формы). М.: Труды ВЦ РАН. 1993. С. 99-143.
6. Попов Н.А. Исследование распада плазмы импульсного СВЧ - разряда в воздухе // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 7. С. 89-93.
7. Клоповский К.С., Муховатова А.В., Попов А.М., Попов Н.А., Поповичева О.Б., Рахимова Т.В. Особенности актинометрических измерений заселенности метастабильных состояний в азоте высокого давления, возбуждаемом сильноточным электронным пучком // Физика плазмы. 1993. Т.19. № 9. С. 1162-1169.
8. Попов Н.А. Исследование неустойчивости несамостоятельного СВЧ - разряда в азотно-кислородных смесях // ТВТ. 1994. Т. 30. № 2. С. 177-182.

9. *Попов Н.А.* Влияние колебательного возбуждения молекул озона на динамику состава азотно-кислородных смесей // В сб. Физика и химия газовых разрядов в пучках СВЧ - волн. М. Наука. 1994. Труды ИОФ РАН. Т. 47. С. 132-140.
10. *Попов Н.А.* Моделирование плазмохимических процессов, инициируемых мощным СВЧ - разрядом в воздухе // Физика плазмы. 1994. Т. 20. № 3. С. 335-343.
11. *Веденин П.В., Попов Н.А.* Исследование динамики и кинетики СВЧ - стримера в азоте и воздухе // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. №. 13. С. 85-90.
12. *Грудницкий В.Г., Корнилов В.Б., Попов Н.А., Рыгалин В.Н.* Исследование газодинамических процессов, инициируемых дискретной лазерной искрой в воздухе // ТВТ. 1994. Т. 30. № 4. С. 521-529.
13. *Klopovsky K.S., Mukhovatova A.V., Popov A.M., Popov N.A., Popovicheva O.B., Rakhimova T.V.* // Kinetics of metastable states in high-pressure nitrogen plasma pumped by high-current electron beam // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1994. V. 27. P. 1399-1405.
14. *Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопачев Д.В., Попов Н.А., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В.* Новый механизм образования синглетного кислорода в процессах с участием колебательно-возбужденных молекул озона // ЖЭТФ. 1995. Т. 106. Вып. 4. С. 1080-1099.
15. *Веденин П.В., Попов Н.А.* Исследование параметров плазменного канала и динамики СВЧ - стримера в азоте и воздухе // ЖЭТФ 1995. Т.108. Вып. 2(8). С. 531-537.
16. *Клоповский К.С., Попов Н.А., Прошина О.В., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В.* О влиянии колебательного возбуждения озона на коэффициент прилипания электронов к молекуле O_3 // Физика плазмы. 1997. Т. 23. № 2. С. 183-189.
17. *Власов М.Н., Клоповский К.С., Лопачев Д.В., Попов Н.А., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В.* Механизм образования синглетного кислорода в верхней атмосфере // Космические исследования. 1997. Т. 35. № 3. С. 219-225.
18. *Попов Н.А.* Об особенностях распада фотоплазмы, созданной излучением кольцевого скользящего разряда // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 7. С. 51-56.
19. *Klopovsky K.S., Lopaev D.V., Popov N.A., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V.* // Heterogeneous quenching of $O_2(^1\Delta_g)$ molecules in $H_2 : O_2$ mixtures // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 3003-3012.
20. *Баландин А.А., Клоповский К.С., Лопачев Д.В., Попов Н.А., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В.* Исследование процессов тушения молекул $O_2(^1\Delta_g)$ в смеси водорода и кислорода в быстроточном реакторе // Физика плазмы. 1999. Т. 25. № 11. С. 969-980.
21. *Bityurin V., Klimov A., Leonov S., Brovkin V., Kolesnichenko Y., Popov N., Van Wie D.M.* Shock waves structure and velocity at propagation through non-homogeneous plasma // AIAA 2000-2571, 2000. 11 p.
22. *Иванов В.В., Попов Н.А., Прошина О.В., Рахимова Т.В., Рулев Г.Б., Саенко В.Б.* Исследование процессов образования и гибели озона при фотолизе кислорода в камере ВУФ озонатора // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып.1. С. 65-71.
23. *Попов Н.А.* Исследование механизма быстрого нагрева азота и воздуха в газовых разрядах // Физика плазмы. 2001. Т. 27. № 10. С. 940-950.

24. Манкелевич Ю.А., Паль А.Ф., Попов Н.А., Рахимова Т.В., Филиппов А.В. Динамика тока и механизмы развития неустойчивости несамостоятельного тлеющего разряда в азоте // Физика плазмы. 2001. Т. 27. С. 1035-1045.
25. Попов Н.А. Исследование пространственной структуры ветвящихся стримерных каналов коронного разряда // Физика плазмы. 2002. Т. 28. № 7. С. 664-672.
26. Веденин П.В., Попов Н.А. Распространение СВЧ разряда высокого давления в допробойных полях. Формирование плазменных структур. // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. № 1. С. 49-63.
27. Попов Н.А. Формирование и развитие лидерного канала в воздухе // Физика плазмы. 2003. Т. 29. № 8. С. 754-767.
28. Vasiljeva A.N., Klopovsky K.S., Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Y.A., Popov N.A., Rakhimov A.T., Rakhimova T.V. // On the possibility of $O_2(a^1\Delta_g)$ production by a non-self-sustained discharge for oxygen-iodine laser pumping // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 2455-2468.
29. Savin Yu.V., Goryachev L.V., Adamenkov Yu.A., Rakhimova T.V., Mankelevich Yu.A., Popov N.A., Adamenkov A.A., Egorov V.V., Ilyin S.P., Kolobyanin Yu.V., Kudryashov E.A., Vyskubenko B.A. Singlet oxygen production and quenching mechanisms in travelling microwave discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 3121-3128.
30. Berezhetskaya N.K., Gritsinin S.I., Kop'ev V.A., Kossyi I.A., Popov N.A., Silakov V.P., Van Wie D.M. Microwave discharge as a method for igniting combustion in gas mixtures // 43th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (10-13 January, 2005, Reno). AIAA 2005-991. 15 p.
31. Васильева А.Н., Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопев Д.В., Манкелевич Ю.А., Попов Н.А., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. Генерация синглетного кислорода в несамостоятельном разряде // Физика плазмы. 2005. Т. 31. № 4. С. 361-375.
32. Знаменская И.А., Коротеев Д.А., Попов Н.А. Наносекундный сильноточный разряд в сверхзвуковом потоке газа // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43. С. 820-827.
33. Kovalev A.S., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Popov N.A., Rakhimova T.V., Poroykov A.Yu., Carroll D.L. // Kinetics of $O_2(b^1\Sigma_g)$ in oxygen RF discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 2360-2370.
34. Попов Н.А. Моделирование продольного тлеющего разряда в потоке горячего воздуха при атмосферном давлении // Физика плазмы. 2006. Т. 32. № 3. С. 264-272.
35. Starikovskaia S.M., Anikin N.B., Kosarev I.N., Popov N.A., Starikovskii A.Yu. Analysis of ignition by nonequilibrium sources. Ignition of homological series of hydrocarbons by volume nanosecond discharge // 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (9-12 January, 2006, Reno). AIAA 2006-0616.
36. Грицинин С.И., Князев В.Ю., Косый И.А., Попов Н.А. Микроволновой факел как плазмохимический генератор окислов азота // Физика плазмы. 2006. Т. 32. С. 565-570.
37. Rakhimova T.V., Kovalev A.S., Klopovsky K.S., Lopaev D.V., Mankelevich Yu.A., Vasiljeva A.N., Braginsky O.V., Popov N.A., Proshina O.V., Rakhimov A.T. Singlet oxygen generator oper-

- ating at high oxygen pressure // 37th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference. (San Francisco, USA. 2006). AIAA 2006-3762.
38. *Bityurin V.A., Bocharov A.N., Popov N.A.* Numerical simulation of the discharge in supersonic flow around a sphere // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (8-12 January, 2007, Reno). AIAA 2007-0223. 14 p.
39. *Popov N.A., Kossyi I.A.* Nonequilibrium excitation of hydrogen-oxygen mixture and its influence on ignition // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (8-12 January, 2007, Reno). AIAA 2007-1031. 27 p.
40. *Kossyi I.A., Gritsinin S.I., Guschin P.A., Knyazev V.Yu., Popov N.A.* Microwave torch as tool for an airflow chemical transformation // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (8-12 January, 2007, Reno). AIAA 2007-0429.
41. *Попов Н.А.* Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных смесей // ТВТ. 2007. Т. 45. № 2. С. 296-315.
42. *Попов Н.А.* Реакции с участием синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ и их влияние на воспламенение $H_2 : O_2$ смесей // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (3-8 сентября, г. Иваново, 2008). Т. 1. С. 266-269.
43. *Попов Н.А.* Воздействие импульсного сильноточного разряда на водородо-воздушные смеси // Физика плазмы. 2008. Т. 34. № 5. С. 414-430.
44. *Bityurin V.A., Bocharov A.N., Popov N.A.* Direct current discharge in supersonic flow // 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (January, 2008, Reno). AIAA 2008-1385.
45. *Попов Н.А.* Колебательная кинетика электронно-возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ в газоразрядной плазме // V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (3-8 сентября, г. Иваново, 2008). Т. 1. С. 125-129.
46. *Битюрин В.А., Бочаров А.Н., Попов Н.А.* Численное моделирование электрического разряда в сверхзвуковом потоке // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2008. № 4. С. 160-171.
47. *Попов Н.А.* Реакции ассоциативной ионизации в азоте с участием возбужденных атомов // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 5. С. 482-496.
48. *Бережецкая Н.К., Грицинин С.И., Копьев В.А., Косый И.А., Кулешов П.С., Попов Н.А., Старик А.М., Тарасова Н.М.* Воспламенение горючей смеси в замкнутом объеме, инициированное мощным электрическим разрядом // Физика плазмы. 2009. Т. 35. С. 520-532.
49. *Попов Н.А.* Исследование образования лидерного канала и скорости его распространения в воздухе // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 9. С. 855-863.

Подписано в печать 09.07.2009.
Формат 60*84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура “Таймс“. Печать цифровая.
Печ. л. 1,75. Тираж 100 экз. Заказ № Т-217

Отпечатано в типографии “КДУ”

Тел./факс: (495) 939-57-32

E-mail: press@kdu.ru