

«Плазменно-стимулированное горение»

1. Введение

Горение используется человечеством более миллиона лет и является одной из древнейших технологий. Пожалуй, оно является первой химической реакцией, которую первобытный человек встретил и смог управлять ею, поддерживая костер. В последующем огонь использовали для приготовления пищи, обогрева и освещения.

Скорее всего, впервые человек встретил огонь в природе после удара молнии. В то же время, во многих мифах появление огня объясняют его похищением у богов. Примером служит известный миф о Прометее, в котором за передачу огня людям он был жестоко наказан богами.

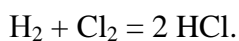
Вплоть до XX века огонь был главным средством не только добывания механической энергии, но и освещения. На ранних этапах улицы освещались факелами и плашками с растительным маслом или животным жиром. Потом уже они были заменены на свечи керосиновые лампы и газовые фонари. В настоящее время порядка 90% потребляемой человеком энергии производится в процессе горения. Это свидетельствует о важности и актуальности изучения процессов воспламенения и горения.

Исследования горения в настоящее время в основном связаны со следующими проблемами. Прежде всего, требуется оптимизировать процессы горения в топках тепловых электростанций и в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания, предотвратив взрывное горение (детонацию) при сжатии воздушно-бензиновой смеси в цилиндре автомобильного двигателя. Для достижения этого используют антидетонационные присадки, позволяющие увеличивать октановое число бензина. Кроме того, осуществляется поиск более чистых с экологической точки зрения видов топлива. Также есть потребность уменьшать количество вредных веществ, образующихся в процессе горения. Наконец, необходимо разрабатывать более эффективные средства тушения огня,

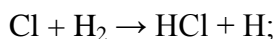
в том числе – во время тушения пожара на больших площадях, например - лесных пожаров.

2. Что такое горение

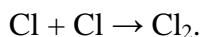
В 20-х годах XX века были заложены основы теории горения и распространения пламени. Главным результатом этих исследований было открытие так называемые разветвленные цепные реакции. Это открытие получило высшую оценку среди мирового сообщества – за него в 1956 году отечественному исследователю Николаю Николаевичу Семенову и его английскому коллеге Сирилу Хиншелвуду была присуждена Нобелевская премия по химии. Следует отметить, что более простой аналог этих реакций - неразветвленные цепные реакции - был открыт немецким исследователем Максом Боденштейном еще в 1913 году. Так, применительно к взаимодействию водорода с хлором эта реакция суммарно записывается в виде простого уравнения



В реальности она идет при участии так называемых свободных радикалов - химически активных частиц, которые образуются при распаде молекул. Такой распад происходит при воздействии света в ультрафиолетовой или синей области спектра или при нагреве газа до высокой температуры. Например, молекулы Cl_2 разваливаются на атомы, которые приводят к зарождению длинной (до миллиона звеньев) цепочки превращений. Каждое из этих превращений является, по сути, элементарной реакцией:

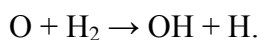
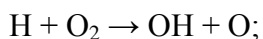


В таких реакциях исчезает один активный центр (атом водорода или хлора) и тут же образуется новый активный центр, который не дает цепи прерваться. Обрыв цепей имеет место, если происходит взаимодействие двух активных частиц типа

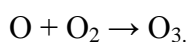


Скорость развития цепи необычайно высока. Поэтому при быстрой генерации начальных активных частиц реакция может пойти так быстро, что все это закончится взрывом.

Открытие Семенова и Хиншелвуда заключалось в обнаружении несколько другого механизма реакции горения паров фосфора и водорода, в которой малейшая искра или открытое пламя приводили к взрыву уже при комнатной температуре. Они показали, что такие реакции являются разветвлено-цепными. Иными словами, здесь общее число активных частиц в процессе реакции растет: при гибели одной активной частицы появляются две или три новые. Так, в смеси водорода и кислорода, способной храниться сотни лет без внешних воздействий, при появлении активных атомов водорода развивается следующий процесс:



В итоге, за малый отрезок времени всего одна активная частица - атом H – приводит к появлению уже трех активных частиц (атом водорода и два гидроксильных радикала OH), способных образовать три цепи вместо одной. Таким образом, получается лавинообразный рост числа цепей, заканчивающийся взрывом смеси водорода и кислорода. Взрыв наступает, поскольку в такой реакции происходит выделение большого количества тепловой энергии. Атомы O присутствуют, как правило, играют ключевую роль и в процессе горения других веществ. Например, если ввести струю воздуха поперек верхушки пламени горелки, то в воздухе будет чувствоваться запах озона. Он образуется в результате взаимодействия атомов O из пламени с молекулами кислорода, присутствующими в струе холодного воздуха:



Наступит или нет взрыв в смеси кислорода (или воздуха) с горючим газом (водород, угарный газ, метан, ацетилен), определяется, прежде всего, температурой,

составом и давлением смеси. Например, если при утечке бытового газа (главным компонентом которого является метан) на кухонной плите содержание углеводородов в воздухе достигнет 5%, то пламя спички или зажигалки или малейшая искра, возникающая при зажигании света в выключателе, приводят к взрыву на кухне.

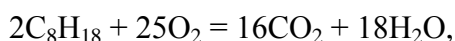
Весь механизм разветвлено-цепных реакций достаточно сложен; число элементарных стадий в нем может достигать сотен и более. По разветвлено-цепному механизму идут многие реакции окисления и горения неорганических и органических веществ. Этот механизм лежит и в основе реакции деления ядер тяжелых элементов - плутония или урана - под действием нейтронов. Последние играют ту же роль, что и активные частицы в химических разветвлено-цепных реакциях. Нейтроны проникают в ядро тяжелого элемента и приводят к его делению. При этом выделяется большая энергия и из ядра вылетают новые нейтроны, способные вызвать деление других ядер. Интересно, что для описания химических и ядерных разветвлено-цепных реакций используются похожие математические модели.

Для воспламенения вещества должно быть выполнено несколько условий. Во-первых, горючее вещество надо нагреть до некоторой критической температуры, которая носит название температуры воспламенения. После этого горение уже поддерживается самостоятельно благодаря теплу, выделяемому в пламени. Температура в нем определяется видом горючего вещества и условиями горения. Например, метан в воздухе горит при температуре 1900 С, а при горении в кислороде температура достигает уже 2700 С. Эта температура оказывается еще выше в пламени водорода (2800 С) и ацетилена (3000 С) в чистом кислороде. Именно поэтому пламя ацетиленовой горелки используется для резки металла.

В то же время, бывают и холодные пламена. Это, в частности, относится к горению паров фосфора при низких давлениях. Относительно холодное пламя иногда может

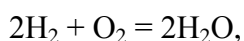
возникать и в результате окисления сероуглерода и легких углеводородов. Так, пропан горит при температуре от 260 до 320 С, если давление смеси не слишком высоко.

Полный механизм процессов в пламенах многих горючих веществ был описан только в конце прошлого столетия. Исходные молекулы углеводородов, как правило, необычайно велики и не в состоянии при взаимодействии с кислородом сразу дать конечные продукты реакции. Например, хотя горение одного из компонентов бензина – октана - описывается уравнением



но 8 атомов углерода и 18 атомов водорода в молекуле этого углеводорода, естественно, не могут сразу соединиться с 50 атомами кислорода. Это возможно только в результате разрыва большого числа старых химических связей и образования многих новых связей. Горение практически всех горючих веществ осуществляется за много стадий, в каждой из которых разрывается и образуется немного химических связей. Суммарный же процесс горения включает большое число элементарных реакций, совокупность которых и образует привычное пламя. Изучать отдельные элементарные стадии не так просто, поскольку концентрации промежуточных активных частиц в пламени очень мала. Последнее затрудняет измерение скорости элементарных реакций.

Состав присутствующих в пламени активных частиц можно определить при зондировании различных областей пламени с помощью лазерного пучка. С помощью такой методики удается установить, что даже простая реакция горения водорода в кислороде,



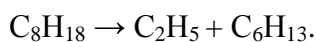
на самом деле представляет собой цепочку более 20 элементарных реакций между молекулами O_2 , H_2 , O_3 , H_2O_2 , H_2O и активными частицами H , O , OH , HO_2 .

С помощью современных методов удастся исследовать различные стадии горения и определить скорость взаимодействия активных частиц между собой и со стабильными

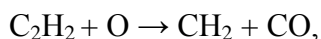
молекулами в зависимости от температуры и давления смеси. При моделировании всего процесса горения необходимо знать не только все элементарные стадии и их скорости, но и учитывать процессы переноса: диффузии частиц, теплопереноса и конвективных потоков в пламени. В последние компьютерное моделирование процессов воспламенения и горения позволяет не только объяснить наблюдаемые в эксперименте явления, но и дает возможность предсказывать характеристики пламени в самых разных условиях сжигания топлива, от обычной топки и до камеры сгорания ракетного двигателя.

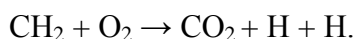
Главным топливом промышленности в настоящее время являются углеводороды, от простейшего метана и до тяжелых углеводородов в мазуте. Общий механизм горения есть только у метана CH_4 и этана C_2H_6 ; даже он достаточно сложен. Например, в горении одного из компонентов природного газа - этана - важную роль играют большое число компонентов: CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , CH_3O , CH_2O , CHO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Поддержание же пламени более простого метана сопровождается более сотней элементарных реакций, многие из которых изучены относительно плохо. Моделирование же пламени в смесях с более сложными углеводородами оказывается несопоставимо более сложным.

Например, при горении тяжелых углеводородов, содержащихся в парафине, молекулы углеводородов начинают разваливаться еще задолго до поступления в зону горения. Это происходит из-за высокой температуры без участия кислорода. Как правило, при этом от молекул отделяются группы с двумя атомами углерода, типа реакции

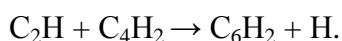
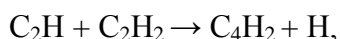


Радикалы с нечетным числом атомов С при столкновениях теряют атомы С, образуя соединения с двойными $\text{C} = \text{C}$ и тройными $\text{C} \equiv \text{C}$ связями. Оказывается, такие соединения в пламенах вступают в реакции, которые без пламени не идут и относительно плохо известны. К таким реакциям относятся, например, процессы



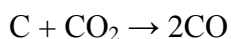


Исходные углеводороды, теряя атомы Н в промежуточных стадиях, превращаются в соединения типа C_2H_2 , C_2H , C_2 . Именно свечением возбужденных частиц C_2 и CH объясняется сине-голубой цвет пламени. Когда кислорода в зоне горения по какой-либо причине мало, такие частицы не окисляются, а полимеризуются, с образованием сложных соединений по схеме типа

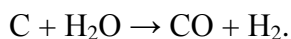


При этом образуется сажа, состоящая практически из одних атомов углерода. Частички сажи представляют собой шарики радиусом до 0,1 мкм, содержащие до миллиона атомов С. При высокой температуре пламя с частичками сажи окрашивается в желтый цвет. При горении свечи эти частички обычно сгорают в верхней части пламени, и свеча не «дымит». Если же такие частички слипаются в более крупные образования, то пламя (например, горение резины) сопровождается черным дымом. Такой дым типичен, когда в исходном углеводородном топливе доля углерода повышена относительно водорода. Типичные примеры - скипидар $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, бензол C_6H_6 , ацетилен C_2H_2 . Горение в этом случае сопровождается значительной копотью. В то же время углеводороды с высоким содержанием водорода – метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} – копоти почти не дают и горят почти бесцветным пламенем. Горение смеси пропана и бутана можно встретить в зажигалках, а также при использовании газовых баллонов дачниками и туристами, а также в автомобильных двигателях на газе. Интересно, что в частичках сажи присутствует шарообразные молекулы на основе структуры из 60 атомов углерода - так называемые фуллерены. За открытие этой формы углерода в 1996 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

Если в пламени подвод воздуха к зоне горения ограничен, то при высокой температуре углерод реагирует с молекулами воды и углекислого газа:



и



При этом в результате неполного сгорания образуется опасное соединение - угарный газ CO (оксид углерода). При его вдыхании молекулы CO взаимодействуют с молекулами гемоглобина крови, мешая переносу кислорода из легких к тканям организма: человек «угорает», что при отсутствии квалифицированной помощи может закончиться смертью от удушья. Особая опасность угарного газа связана с тем, что у него нет запаха. (Заметим, что природный газ также не имеет запаха, но к бытовому газу намеренно добавляют сильно пахнущие соединения).

Описание пламени при высокой температуре становится особенно сложным из-за того, что начинают рваться химические связи в относительно крепкой молекуле азота. При температуре выше 2000°C взаимодействие азота с кислородом дает в результате оксиды азота NO и NO₂. Реакции такого типа, а также наличие в топливе соединений серы вызывают загрязнение атмосферы, и могут приводить к кислотным дождям. Исследование процессов в пламенах позволяет оптимизировать характеристики пламени и, в частности, уменьшать вредные выбросы.

Особенно вредные продукты горения образуются при сжигании мусора и, в частности, при попадании в костер резины, рубероида и пластмассовых изделий. При горении резины образуются канцерогены - очень опасные вещества, приводящие к раку. Также очень вредные продукты появляются при горении хлорсодержащих полимеров (поливинилхлорид, винипласт, пластикат). Эти полимеры присутствуют в обложках книг и тетрадей, изоляции проводов, дождевых плащах, надувных игрушках, искусственной коже и таре для пищевых продуктов. Горение хлорсодержащих полимеров сопровождается пламенем с зеленоватой каймой и дает хлорированные диоксины – одни

из наиболее ядовитых органических соединений на земле. Поэтому сжигание таких отходов недопустимо.

3. Традиционные способы воспламенения

Наиболее употребительным способом воспламенения в быту является зажигание с помощью спичек. Сначала это были фосфорные спички, основным недостатком которых являлась их опасность. В результате при их производстве и потреблении нередко были случаи пожаров и отравлений. Известен случай, когда женщина погибла от того, что на ней вспыхнуло платье после того, как она наступила на фосфорную спичку. В итоге во второй половине XIX века такие спички были запрещены. Потом на смену им пришли более безопасные серные спички. Впервые их производство в массовых масштабах было налажено в Швеции. Поэтому их стали называть шведскими спичками.

В современных спичках сера содержится в головках спичек, а в составе намазки на коробке – красный фосфор. При трении головки спички о намазку воспламеняются частички фосфора, которые далее поджигают головку спички и древесину. Интересно, что спички обычно делают из осины. К недостаткам современных спичек можно отнести их способность отсыревать, трудность использования на ветру и необходимость использовать для производства древесину и опасную бертолетовую соль. Поэтому во многих случаях вместо них используются различные типы зажигалок.

Раньше наиболее популярными были бензиновые зажигалки. Фитиль в зажигалке пропитывался бензином, пары которого воспламенялись от искры, создаваемой при трении стального колесика о маленький цилиндр из специального сплава на основе церия. В итоге такое простое устройство позволило сохранить огромное количество спичечных коробков.

На смену бензиновым пришли более удобные газовые зажигалки. В них в качестве горючего используется сжиженный газ – бутан или его смесь с пропаном. Искра появляется также – от трения стального колесика о цериевый столбик. Впоследствии для воспламенения стали использовать накаляемую нихромовую проволочку или искру между двумя электродами. При этом в зажигалке присутствует батарейка, а для создания искры еще необходим конденсатор. Также иногда используются пьезоэлектрические зажигалки, которым не нужны дополнительные источники питания. Создающую искру электрическое напряжение здесь возникает за счет пьезоэффекта – при сдавливании кристалла.

Воспламенение с помощью искры также находит широкое применение в двигателях внутреннего сгорания. Она возникает в электрической свече при подаче на электроды высокого напряжения. Между электродами возникает маленький дуговой разряд, в котором создается термически равновесная плазма. Под равновесной здесь понимается состояние плазмы, в котором разные степени свободы плазменной системы находятся в термодинамическом равновесии. Это значит, что распределение частиц по скоростям, их распределение по различным возбужденным состояниям и соотношение между количеством компонентов различного сорта подчиняются законам равновесных макроскопических систем и зависят прежде всего от температуры системы. В качестве возбужденных частиц для атомов здесь рассматриваются электронно-возбужденные состояния. У молекул и молекулярных систем (молекулярные ионы, радикалы и т.д.) также имеются вращательно- и колебательно-возбужденные состояния. В условиях термодинамического равновесия состав плазмы и другие ее характеристики определяются температурой, давлением и исходным составом газовой смеси.

4. Воспламенение и поддержание горения с помощью неравновесной плазмы

В последнее время особый интерес вызывает неравновесная плазма как эффективный инструмент для воспламенения и управления горением. Причиной роста интереса стали новые возможности для инициирования и стабилизации пламени, которые могут быть реализованы с помощью такой плазмы. В отличие от плазмы равновесной здесь в общем случае можно вложить энергию не во все степени свободы (поступательные степени свободы частиц, возбуждение вращений и колебаний молекул, электронное возбуждение атомов и молекул), а лишь в те, которые напрямую участвуют в процессе воспламенения и поддержания горения. Такой способ обещает быть гораздо эффективнее равновесного, поскольку потеря энергии на «бесполезные» для горения степени свободы может быть сведена к минимуму.

При этом есть несколько механизмов, описывающих влияние неравновесной разрядной плазмы на газ с точки зрения инициирования горения и стабилизации пламени. Среди них присутствуют два тепловых механизма. Во-первых, выделение энергии в разряде приводит к повышению температуры газа и ускорению химических реакций. Во-вторых, неоднородный нагрев газа генерирует возмущения потока, провоцируя его турбулизацию и перемешивание реагентов. Основным нетепловым механизмом является возбуждение, диссоциация и ионизация газа электронным ударом, что приводит к неравновесному производству химически активных частиц - радикалов - и изменению кинетических механизмов воспламенения и горения. Также к нетепловым механизмам относятся эффект ионного ветра (передача импульса от электрического поля газу из-за наличия пространственного заряда) и создание дополнительных потоков активных радикалов (в том числе, через фронт пламени) под действием дрейфа ионов и электронов в электрическом поле. Данные механизмы, действуя вместе или по отдельности, приводят к появлению дополнительных возможностей для управления процессами горения. Эти вопросы становятся особенно актуальными в связи с необходимостью зажигания и поддержания пламен при аномально малых концентрациях

горючего (ультра-бедные смеси), в условиях высокоскоростных потоков, низкого давления и температур. Например, данные проблемы выходят на первый план при высотном перезапуске газотурбинных двигателей самолетов, при иницировании детонации в импульсных детонационных двигателях и при распределенном управлении зажиганием, когда надо обеспечить однородное воспламенение в больших объемах.

Контроль воспламенения и горения в быстрых потоках газа важен для реактивных двигателей самолетов, где проблемы сокращения времени задержки воспламенения, стабилизация пламени на высоте и расширение пределов распространения пламени имеют решающее значение. Плазменно-стимулированное горение и пламена могут перекрыть очень широкий диапазон параметров в авиационно-космических приложениях. Температурный диапазон соответствует режимам от высотного перезапуска (~ 220 K) до режима полной нагрузки после сжатия газа (~ 800 K) и стабилизации пламени в форсажной камере авиационного двигателя (~ 1200 K). Диапазон давления составляет 0.1-10 атм, скорость потока 100-1000 м/с. Состав смесей варьируется от очень бедных до богатых в разных точках системы.

4.1. Физика плазменно-стимулированного горения

Основное различие между обычным горением и горением под действием слабоионизированной неравновесной разрядной плазмы - сильное неравновесное возбуждение газа в разряде. Внешнее электрическое поле в разрядной плазме ускоряет электроны. Передача энергии от электронов нейтральным частицам в упругих столкновениях происходит очень медленно из-за огромной разницы в массах сталкивающихся частиц. В результате оказывается, что энергия свободных электронов может эффективно передаваться только во внутренние степени свободы атомов и молекул при неупругих столкновениях, когда суммарная кинетическая энергия сталкивающихся

частиц не сохраняется. Если скорость релаксации внутренней энергии не очень высока, заселенность возбужденных состояний молекул оказывается далека от термически-равновесного распределения. Перенаселение возбужденных состояний приводит к повышению реакционной способности системы и облегчает воспламенение и распространение пламени. С этой точки зрения, самый важный вопрос для плазменно-стимулированного горения – распределение энергии разряда по различным степеням свободы молекул, скорость релаксации (термализации) системы и реакция химически-активной системы на такое неравновесное возбуждение.

Скорость и распределение возбуждения газа в разряде зависит от энергии электронов. Низкая энергия необходима для возбуждения вращательных степеней свободы. Типичное расстояние между вращательными энергетическими уровнями молекул составляет порядка нескольких десятков градусов, и энергии электронов ~ 300 К ($\sim 0,03$ эВ) уже достаточно для эффективного возбуждения молекулярных вращений. Аналогичные величины для колебательных степеней свободы молекул находятся в диапазоне 1000 - 3000 К. Это означает, что для эффективного возбуждения колебаний средняя энергия электронов должна быть выше (в воздухе она должна быть в диапазоне 0,2-2 эВ). Для возбуждения электронных степеней свободы и диссоциации газа требуется гораздо больше энергии - 3-10 эВ. Если средняя энергия электронов превышает 10 эВ, то одним из основных процессов в плазме становится ионизация газа. Таким образом, управление энергией электронов означает возможность контролировать каналы выделения энергии и селективного возбуждения различных степеней свободы газа.

Наиболее просто создать неравновесную плазму в газе с помощью достаточно высокого электрического поля при зажигании газового разряда. Средняя энергия электронов в разряде определяется величиной приведенного электрического поля E/N , где E - напряженность электрического поля, N – плотность газа (число частиц газа в единице объема). Рисунок 1 иллюстрирует степень отклонения так называемой

характеристической энергии электронов от температуры нейтральных частиц в слабоионизованной неравновесной плазме, образованной при ионизации различных газов. Под характеристической энергией здесь понимается отношение коэффициента диффузии электронов к их подвижности. Эта величина может быть измерена экспериментально в слабоионизованном газе или плазме при различных электрических полях и в равновесных условиях совпадает с температурой электронов. В неравновесных же условиях, строго говоря, нельзя вводить понятие температуры. И в этом случае нагрев электронов можно оценивать на основе измерения или расчета их характеристической энергии.

При достаточно высоких электрических полях распределение электронов по энергии становится сильнонеравновесным. Критические E/N для формирования неравновесной функции распределения электронов равны приблизительно $E/N \sim 0,1$ Тд для атомарных и $E/N \sim 1$ Тд для молекулярных газов ($1 \text{ Тд} = 10^{-17} \text{ В см}^2$). При этом

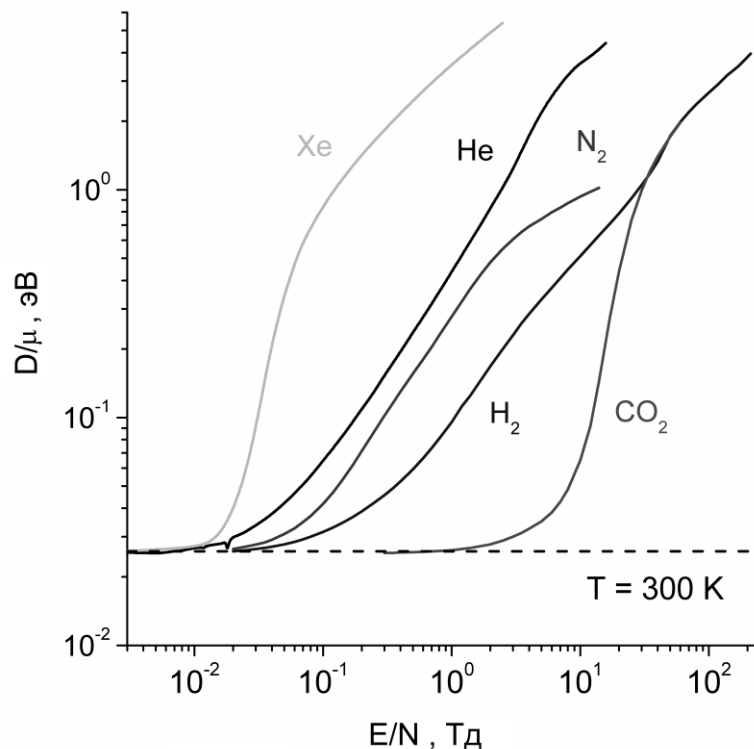


Рисунок 1. Характеристическая энергия электронов под действием электрического поля в различных газах.

электроны оказываются нагретыми значительно больше, чем тяжелые заряженные частицы – ионы – и тяжелые нейтральные частицы (атомы и молекулы). Степень нагрева электронов чрезвычайно важна для плазменного воспламенения, поскольку именно энергичные электроны в столкновениях с нейтральными атомами и молекулами создают те химически активные частицы, которые и приводят к существенному ускорению воспламенения горючих веществ и облегчению поддержания горения.

Степень нагрева электронов определяется не только внешним электрическим полем, но и эффективностью охлаждения электронов в столкновениях с атомами и молекулами. Частота столкновений зависит от плотности нейтральных частиц N : чем больше эта величина, тем чаще теряют электроны свою энергию в столкновениях с другими частицами, и тем меньше они нагреты. Именно поэтому их характеристическая энергия определяется не просто электрическим полем, а отношением E/N .

Эффективность охлаждения электронов зависит не только от частоты столкновений, но и от их типа. Основная передача энергии от электронов происходит в неупругих столкновениях, эффективность которых и передаваемая энергия сильно зависят от вида нейтральной частицы. Например, при столкновениях электронов с молекулами энергия электронов может расходоваться на возбуждение вращений и колебаний молекул, а также на их диссоциацию. В случае же атомов из неупругих процессов возможны только возбуждение их электронных уровней и ионизация. (Процессы этого типа присутствуют и в случае молекул.) В качестве примера на рисунке 2 приведены сечения рассеяния электронов на молекулах CH_4 и O_2 и атомах аргона. Эти сечения определяют не только скорость передачи энергии от электронов к нейтральным частицам, но функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) которая в слабоионизованной плазме обычно является неравновесной.

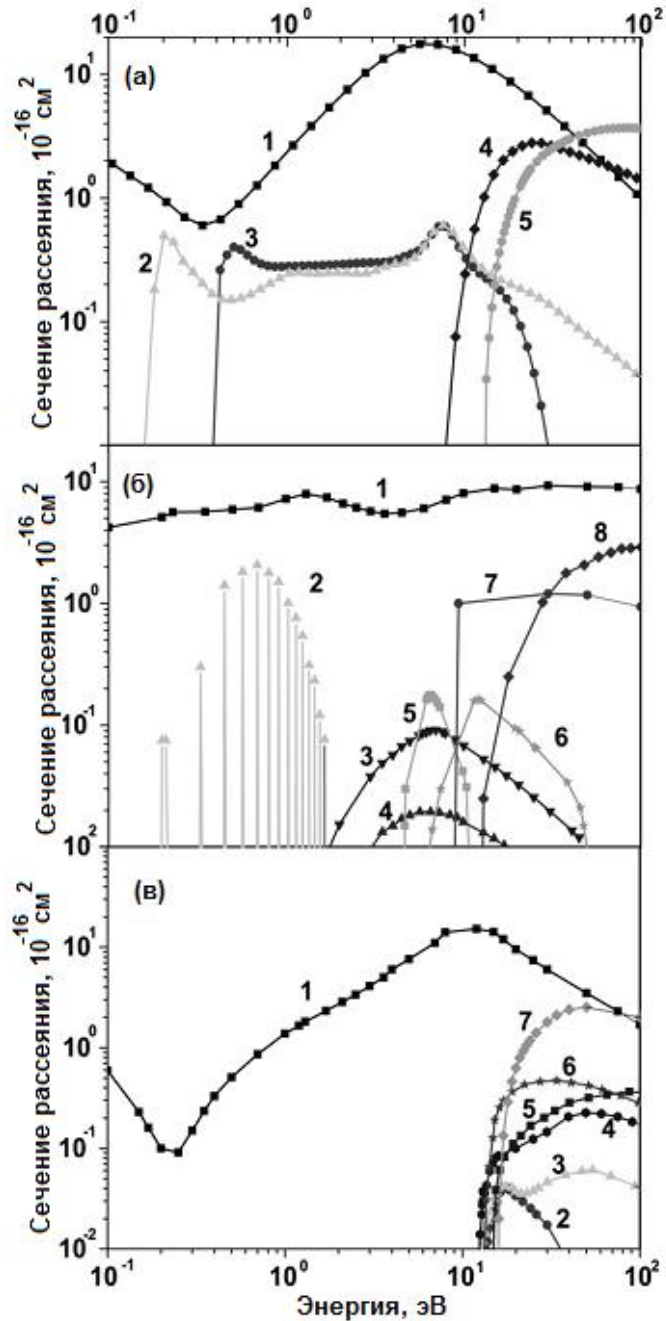


Рисунок 2. Сечения электронных столкновений (а) CH_4 , (б) O_2 , и (в) Ar в зависимости от энергии электронов.

CH_4 : (1) – транспортное сечение, (2) – (3) колебательное возбуждение, (4) электронное возбуждение, и (5) ионизация.

O_2 : (1) – транспортное сечение, (2) колебательное возбуждение, (3) возбуждение синглетного состояния a , (4) возбуждение состояния b , (5) возбуждение электронных состояний с $\Delta E = 4.5$ эВ, (6) возбуждение электронного состояния с $\Delta E = 6$ эВ, (7) возбуждение электронного состояния с $\Delta E = 8.4$ эВ, и (8) ионизации.

Ar : (1) – транспортное сечение, (2) возбуждение электронного состояния $1c_5$, (3) возбуждение электронного состояния $1c_4$, (4) возбуждение электронного состояния $1c_2$, (5) возбуждение других разрешенных электронных состояний, (6) возбуждение других запрещенных электронных состояний, и (7) ионизация.

Определение ФРЭЭ в зависимости от приведенного электрического поля E/N для конкретных газов – это типичная вычислительная задача. В настоящее время разработаны

компьютерные коды, позволяющие рассчитывать ФРЭЭ и на ее основе получать усредненные электронные характеристики. Одной из основных характеристик, важных для стимулированного плазмой воспламенения и горения является распределение энергии электронов по различным степеням свободы нейтральных частиц. На рисунке 3 приведены результаты расчетов этой величины в воздухе и его стехиометрических смесях с молекулярным водородом, метаном и этаном.

Распределение энергии в воздухе (рис. 3, а) свидетельствует о преобладании вращательного возбуждения при очень низких $E/N \sim 0,1$ Тд (до 85% энергии разряда идет на возбуждение вращений). Быстрый обмен энергией между вращательными и поступательными степенями свободы приводит к термически равновесному возбуждению газа при таких электрических полях. Увеличение значения E/N до 0,4 Тд изменяет приоритеты. Выше этой точки основным каналом потерь энергии электронов становится колебательное возбуждение кислорода. Для приведенного электрического поля 4 Тд $E/N < 110$ Тд в воздухе наиболее эффективным каналом потерь энергии электронов становится возбуждение колебательных уровней азота. Столкновительная передача энергии из колебательных состояний в тепло (так называемая VT-релаксация) при не слишком высоких газовых температурах является довольно медленным процессом, и колебательная температура в разряде может быть значительно выше, чем обычная поступательная температура, которая и характеризует нагрев газа. В той же области величин E/N возбуждается нижний (так называемый синглетный) электронный уровень кислорода – $O_2(a^1\Delta_g)$. Эффективность данного процесса в присутствии азота очень мала (только 2% суммарной энергии разряда идет на возбуждение этого состояния), но низкая скорость тушения синглетного кислорода иногда приводит к увеличению его концентрации.

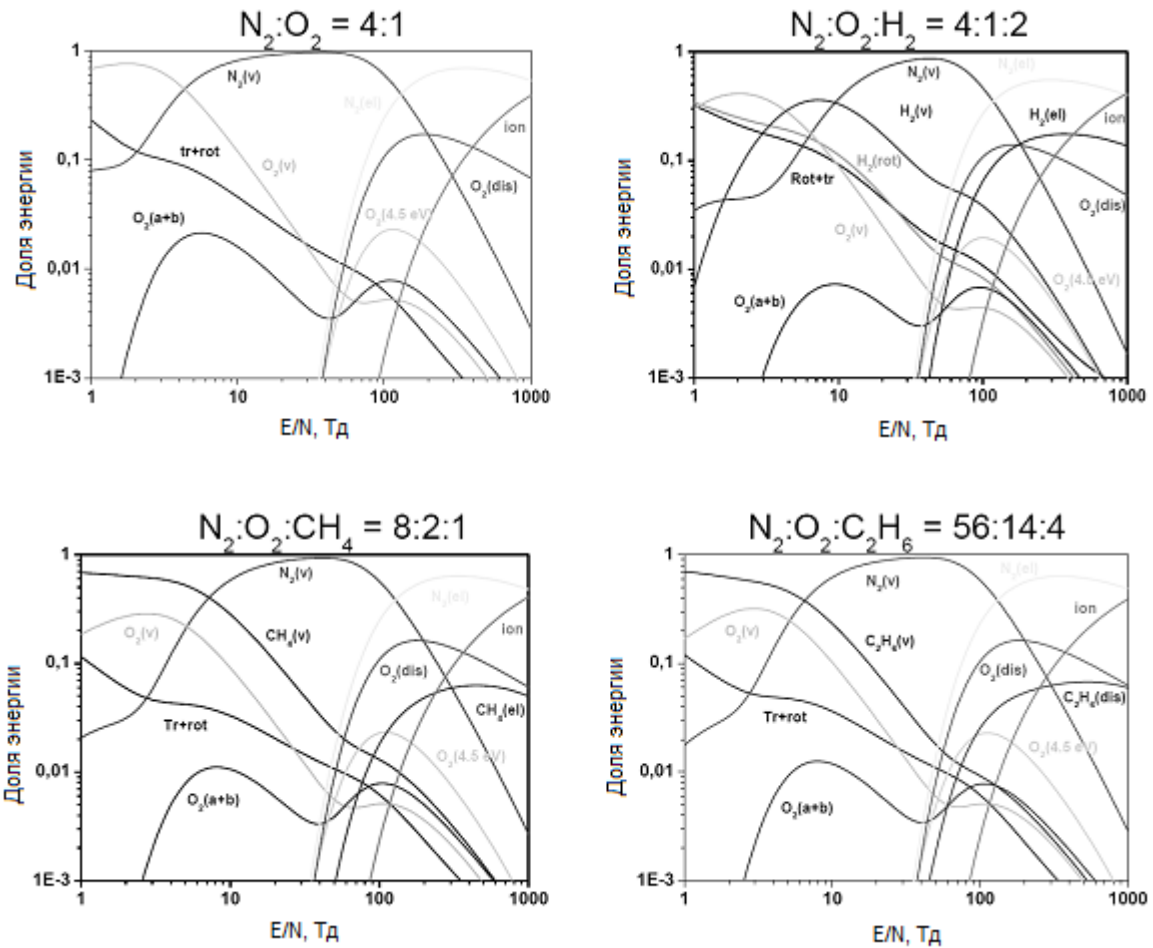


Рисунок 3. Распределение энергии электронов по степеням свободы нейтральных частиц при различных E/N . а) Воздух, б) водородо-воздушная, в) метано-воздушная, г) этано-воздушная стехиометрические смеси.

Следует отметить, что значение электрического поля $E/N \sim 120$ Тд – очень важный порог в воздухе. Выше этой точки электрическое поле достаточно для ионизации газа, и разряд может распространяться в самостоятельном режиме. Ниже этого значения разряд может существовать только при наличии внешнего источника ионизации. При E/N от 140 до 500 Тд основным каналом потерь энергии является возбуждение триплетных электронных состояний азота. Из-за высокой энергии электронов в этом диапазоне E/N (от 3 до 10 эВ, соответственно) ионизация газа в разрядном промежутке происходит очень быстро. Между 500 и 1000 Тд становится наиболее важным возбуждение синглетных

состояний азота, и выше 1000 Тд основная часть энергии электронов идет на ионизацию газа.

Добавки топлива (рис. 3, б, в, г) качественно не изменяют эту картину. Основная причина заключается в относительно малой концентрации топлива в смеси для типичных условиях горения. Рис. 3,б демонстрирует влияние водорода на распределение энергии электронов. Стехиометрическая смесь водород-воздух ($H_2:O_2:N_2 = 29:14.5:56.5$) содержит около 30% водорода. Как видно из рисунка, эта добавка лишь немного изменяет распределение энергии при умеренных и высоких $E/N > 20$ Тд. Возбуждение молекулярного азота остается основным процессом. Колебательные и электронные возбуждения и ионизация водорода лишь немного изменяют распределение энергии (рис. 3, б). При низких $E/N (< 10$ Тд) влияние водорода становится все более значимым. Колебательное возбуждение водорода является основным каналом потерь энергии при $E/N = 5-10$ Тд. Вращательное возбуждение водорода также имеет важное значение и увеличивает поток энергии во вращательные и поступательные степени свободы при низких E/N (рис. 3,б). Почти такая же картина характерна и для смесей воздуха с углеводородным топливом.

Таким образом, для плазменно-стимулированного горения имеется очень важный параметр – приведенное электрического поля в разряде. Величина E/N управляет направлением энерговыделения в плазме и контролирует состав нарабатываемых в разрядной плазме активных частиц.

В газовом разряде величина E/N в простейшем случае является функцией от плотности газа, напряжения и геометрии газового разряда. Воспламенение и стабилизация пламени в различных двигателях требуют разных начальных условий. Температура газа может варьироваться от $T \sim 220$ К до 1200-1500 К. Типичная плотность газа составляет от $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что соответствует условиям гиперзвукового полета, и может достигать $(1-3) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для турбин высокого давления или перспективных автомобильных

двигателей. При комнатной температуре это соответствует давлению в диапазоне от нескольких Торр до десятков бар (атмосфер).

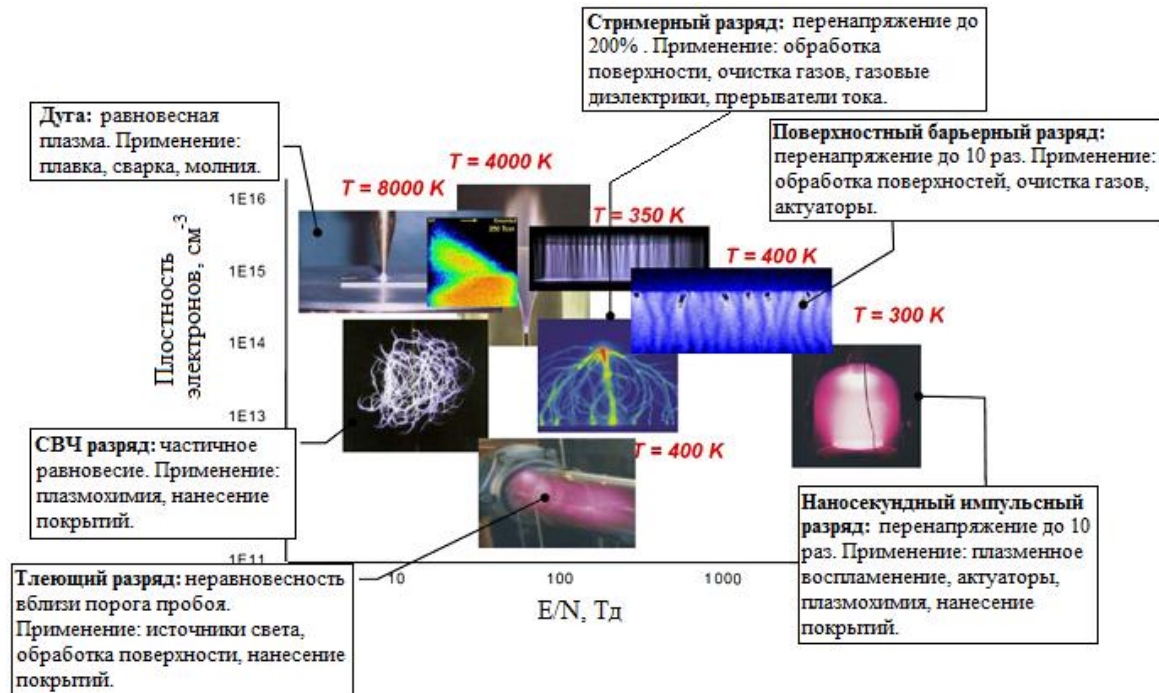


Рисунок 4. Типы газовых разрядов при различных перенапряжениях и плотностях плазмы.

На рисунке 4 схематически продемонстрировано разнообразие газовых разрядов в зависимости от приведенного электрического поля, температуры газа и плотности электронов. От последней зависит разрядный ток и, следовательно, величина вкладываемой в разряд энергии. Следует отметить, однако, что тот же самый тип возбуждения в разных условиях (например, различные давления или начальная температура газа) может привести к разным результатам. Некоторые виды разрядов создают неоднородную плазму, в которой различные зоны имеют разными значениями E/N . Тем не менее, можно проследить некоторые общие черты разряда с помощью этой классификации. Дуговые разряды развиваются при относительно низких значениях E/N . Основное направление выделения энергии здесь – нагрев и вращательное возбуждение газа. Стационарные СВЧ разряды высокого давления состоят из филаментов

(нитеобразных структур) почти равновесной и относительно горячей плазмы. Импульсные скользящие дуги сочетают в себе на разных этапах своего развития некоторые особенности и тлеющего разряда, и стационарной дуги. Значения приведенного электрического поля здесь изменяются от 10 до 100 Тд, и возбуждение газа не очень избирательно. Нагрев газа из-за быстрой релаксации вращательных степеней свободы молекул и диссоциации через электронные состояния молекул является достаточно эффективным. Вот почему плазму в таких разрядах иногда называют «теплой» плазмой. Типичные значения E/N в тлеющем разряде постоянного тока близки к порогу пробоя (~ 100 Тд в воздухе), при котором скорость рождения электронов при ионизации равна скорости гибели электронов. Основные каналы возбуждения газа здесь – это возбуждение колебательных и электронных уровней электронным ударом. Стримерные разряды (с или без диэлектрического барьера на электродах), демонстрируют очень высокие значения E/N в головной волне ионизации стримера ($E/N \sim 500$ Тд), а в канале стримера значение E/N близко к 20-30 Тд. Вот почему в стримерном разряде распределение энергии зависит от геометрии разрядного промежутка, длины стримерного канала и т.д. Стример может образоваться, если имеется значительное перенапряжение (относительно порога электрического пробоя) в разрядном промежутке.

Поверхностный диэлектрический барьерный разряд характеризуется еще более высокими значениями E/N из-за очень короткого эффективного межэлектродного зазора. Высокое перенапряжение способствует быстрому переходу значительной доли энергии ионизации в нагрев газа. Чрезвычайно короткое время нарастания напряжения высоковольтного импульса приводит к образованию так называемых быстрых волн ионизации. За ограниченное время (обычно несколько наносекунд) при плотности газа $N \sim 10^{18}$ см⁻³ (это время сокращается при повышении плотности газа) можно сохранить E/N на уровне, близком или выше порога убегания электронов ($E/N \sim 2$ кТд в воздухе). Электроны высоких энергий, образующиеся в области высоких полей,

обеспечивают однородную преионизацию и возбуждение газа. Высоковольтный наносекундный разряд развивается как быстрая волна ионизации, распространяющаяся со скоростью, сравнимой со скоростью света.

Точное управление распределением энерговыделения в плазме возможно на относительно коротком временном масштабе, когда ионизация газа (при поле выше порога пробоя) или рекомбинация заряженных частиц (ниже порога пробоя) не успевают происходить, и поэтому на таких временах концентрация электронов и проводимость плазмы почти не меняются. Когда проводимость плазмы не очень высока, можно поддерживать в межэлектродном промежутке желаемые значения E/N . Такой подход, комбинирующий короткие высоковольтные импульсы и постоянное слабое поле, позволяет обеспечить селективное неравновесное возбуждение газа. Критическая длительность высоковольтного импульса зависит от параметров газа (плотность, состав), но в практически важном диапазоне параметров, как правило, ограничивается величиной в несколько наносекунд.

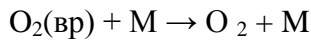
Рекомбинация неравновесной плазмы и релаксация энергии

Для эффективного производства большого количества активных частиц в газовом разряде необходима как эффективная генерация радикалов и возбужденных компонент в плазме газового разряда, так и их медленная гибель (рекомбинация) при столкновении с основными компонентами газовой смеси.

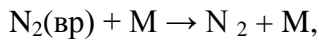
Вращательная релаксация

Из-за быстрой поступательно-вращательной (RT) релаксации вращательных степеней свободы молекул эта степень свободы молекул быстро приходит в равновесие с

поступательной степени свободы частиц. Этот процесс называется термализацией. Для него требуется всего несколько столкновений. Например, для вращательной релаксации в воздухе,



и



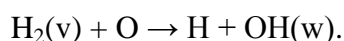
характерное время релаксации сопоставимо с газокинетическим временем (время между упругими столкновениями частиц). Это означает, что характерное время термализации вращательных состояний при нормальных условиях порядка 0,5 нс. Вот почему вращательно-возбужденные молекулы не могут рассматриваться в качестве активных частиц для нетеплового ускорения химических реакций. Еще одним важным моментом является то, что энергия возбуждения вращательных состояний очень мала и значительно ниже, чем пороги типичных химических реакций. С другой стороны, данный режим возбуждения позволяет быстро нагреть газ через релаксацию вращательных степеней свободы.

Колебательная релаксация

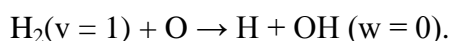
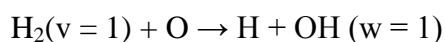
В отличие от вращательной релаксации, тушение колебательно-возбужденных состояний N_2 и O_2 (колебательно-поступательная (VT) релаксация) – очень медленный процесс. Время VT релаксации обычно длиннее, чем характерное время плазменно-стимулированного воспламенения, которое обычно лежит в диапазоне 10-100 мс. Эти времена становятся сопоставимыми, когда в смеси имеется значительное количество водорода или углеводородов. Следовательно, колебательно-возбужденные молекулы N_2 и O_2 могут эффективно накапливаться в разряде при не слишком высоких значениях E/N . Колебательное возбуждение молекул позволяет преодолеть

энергетический барьер химических реакций, что приводит к увеличению их скорости, особенно при низких газовых температурах, когда молекул с большой энергией очень мало. Рассмотрим эти процессы на примере воспламенения молекулярного водорода.

Реакции между колебательно-возбужденными молекулами водорода $H_2(v)$ и радикалами чрезвычайно важны для воспламенения и горения. Зависимость скорости реакции от колебательного возбуждения реагентов можно продемонстрировать на примере реакции продолжения цепи



Отношение констант скорости этой реакции при $v = 1$ и $v = 0$ равно 2600 при комнатной температуре газа. Процесс при $v = 1$ может приводить к образованию радикала OH в колебательно-возбужденном состоянии:



Измерения показывают, что вероятность образования в этих процессах колебательно-возбужденного радикала OH равна 31%. Возбужденный радикал более реакционно способен, что служит дополнительным фактором в пользу увеличения эффекта плазмы при воспламенении горючего.

Таким образом, колебательное возбуждение реагентов может значительно ускорить химические реакции. Влияние колебательного возбуждения ограничивается процессами термализации, в частности, VT-релаксацией молекул. Этот процесс становится очень быстрым в присутствии углеводородов. В смеси с водородом эффективность колебательного возбуждения увеличивается из-за относительно медленной колебательной релаксации водорода.

Возбуждение электронных уровней молекул и их релаксация

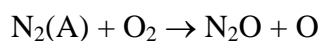
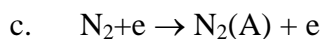
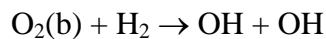
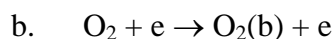
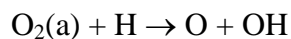
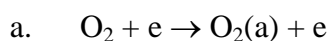
При $E/N \sim 100-500$ Тд основным каналом возбуждения газа становится заселение электронных степеней свободы молекул электронным ударом. Важным исключением из этого правила является синглетное состояние молекулярного кислорода $O_2(a)$. Это состояние имеет низкий порог возбуждения (1 эВ) и максимальная эффективность ее заселения соответствует $E/N \sim 3-10$ Тд.

В низкотемпературной плазме газового разряда имеется большое количество различных электронно-возбужденных частиц. К сожалению, константы скорости реакции, скорости тушения, и зачастую продукты реакций с участием возбужденных частиц известны лишь для ограниченного числа процессов. Именно поэтому упомянем здесь только наиболее важные из них с точки зрения инициирования воспламенения.

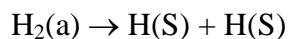
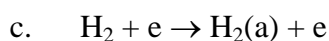
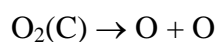
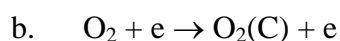
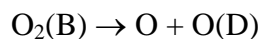
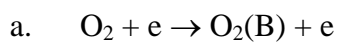
Эффективность использования энергии электронных состояний в плазмохимии зависит от соотношения между каналами тушения и химических реакций для данного состояния. Например, если радиационное время жизни состояния слишком мало, оно будет расселяться в радиационном процессе и создаст некоторый поток фотонов, но из-за быстрого расселения никаких реакций с этими частицами происходить не будет. Эффективность столкновительного тушения зависит от продуктов реакции. Тушение триплетных состояний молекул азота молекулярным кислородом приводит к диссоциации кислорода и производству атомарного кислорода. Другой пример – тушение синглетных молекул кислорода молекулами водорода или углеводов главным образом приводит к выделению тепла без образования активных радикалов.

Наиболее важными реакциями с электронно-возбужденными молекулами с точки зрения плазменно-стимулированного горения являются каналы, которые приводят к образованию радикалов. Есть четыре различных способа производства радикалов через возбуждение электронных состояний:

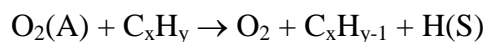
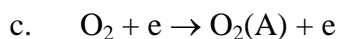
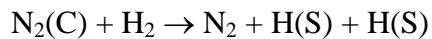
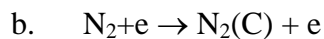
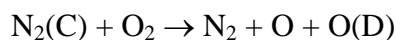
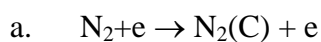
- I. Возбуждение молекулярных электронных состояний и производство радикалов в химической реакции:



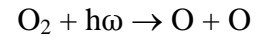
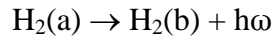
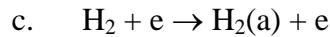
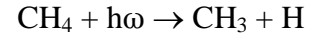
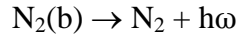
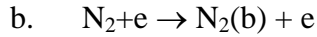
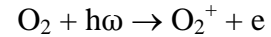
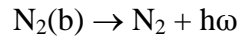
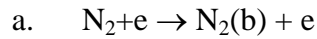
II. Возбуждение молекулы на разлетный или преддиссоционный терм с диссоциацией молекул и образованием двух атомов:



III. Возбуждение молекул и диссоциативное тушение возбужденного состояния другой молекулой:



IV. Возбуждение молекулярного электронного состояния с радиационным расселением при высокой энергии фотонов, достаточной для диссоциации (ионизации) молекул газа этом излучением:



Следует отметить, что различные каналы, коэффициенты скорости и даже продукты таких реакций в этих процессах не очень хорошо известны. Первая группа процессов была исследована гораздо лучше, чем вторая и третья. Одновременное присутствие в плазме всех видов возбужденных частиц и радикалов делает детальный кинетический анализ чрезвычайно сложной и ресурсоемкой задачей. В качестве примера отметим, что изменение состава смеси (очень популярный подход в химии горения) не будет работать в химии плазмы, поскольку одновременно с изменением кинетики послесвечения мы изменим функцию распределения электронов по энергии в фазе разряда и кинетику возбуждения газа.

Механизм (I) требует очень низкого электрического поля для повышения эффективности процесса возбуждения из-за низкой пороговой энергии заселения синглетных состояний кислорода. Напротив, механизмы (II) - (IV) требуют высоких значений E/N и высокой энергии электронов для возбуждения верхних электронных состояний.

Возбуждение низкоэнергичных электронных состояний

Наиболее перспективным среди электронных состояний с низкой энергией является так называемый синглетный кислород – состояния $O_2(a)$ и $O_2(b)$ с энергиями, соответственно, 1 и 1,67 эВ. Было проанализировано влияние возбужденных молекул кислорода в этих состояниях при возбуждении электрическим разрядом на скорость распространения ламинарного пламени в смеси H_2-O_2 . Расчеты показали, что возбуждение молекул позволяет значительно (в 2,5 раза) увеличить скорость распространения пламени в бедных водород-кислородных смесях. Для стехиометрической и богатой смеси увеличение скорости пламени из-за высокой концентрации синглетного кислорода в смеси оказалось значительно меньше (примерно в 1,1 раза). Позже было предложено использовать лазерное излучение на длине волны $\lambda = 762.346$ нм для возбуждения синглетного молекулярного кислорода. В эксперименте удалось зафиксировать сокращение длины зоны индукции в предварительно перемешанной смеси H_2-O_2 низкого давления под действием разряда при давлении 10-20 Торр. Анализ показал, что ~ 1% синглетного кислорода в смеси H_2-O_2 позволяет значительно сократить длину задержки воспламенения и зажечь смесь при более низкой температуре.

Численное исследование плазменно-симулированного воспламенения водородно-кислородной смеси в рассматриваемых условиях подтвердило полученные экспериментальные данные. Анализ результатов расчетов позволил определить основные механизмы влияния синглетного кислорода на воспламенение. Было показано, что эффективность производства радикалов кислорода при возбуждении синглетных состояний ограничено столкновительным тушением синглетных молекул в кислородно-топливной смеси. В смесях кислород-азот основное ограничение эффективности обусловлено колебательным возбуждением азота, которое перехватывает поток энергии электронов и резко снижает скорость возбуждения синглетного кислорода в разряде.

Возбуждение высокоэнергичных электронных состояний

Для эффективного возбуждения электронных состояний с высокой энергией в разряде требуются высокие электрические поля. Наиболее перспективным здесь оказался наносекундный импульсный разряд, в котором образуются молекулы в высокоэнергичных состояниях, позволяющие существенно облегчить плазменный поджиг и стабилизацию пламени. Идея заключается в поддержании чрезвычайно сильного электрического поля в течение короткого периода времени. Этот подход позволяет генерировать высоковозбужденную неравновесную плазму с распределением энергии, смещенным в сторону электронного возбуждения и диссоциации. Короткая длительность импульса ограничивает увеличение проводимости плазмы и позволяет сохранить плотность энергии в газе на относительно низком уровне (эквивалентный нагрев газа находится в диапазоне 10-100 К). Требования к импульсным разрядам для поддержания высокой эффективности возбуждения можно представить в следующем виде:.

1. Амплитуда высоковольтного импульса ограничивается значениями приведенного электрического поля $E/N > 200-300 \text{ Td}$, что обеспечивает оптимальные условия для диссоциации молекулярного кислорода электронным ударом и тушения возбужденных состояний азота (в воздухе и бедных топливно-воздушных смесях).

2. Высокая скорость нарастания напряжения $dU/dt > 300 - 1000 \text{ кВ/(нс атм)}$ гарантирует величину поля, достаточную для формирования однородной волны ионизации. Это условие позволяет добиться однородного возбуждения газа в зазоре и упрощает анализ кинетических данных. Нужно отметить, что, однако, что для практического применения у неоднородного возбуждения есть определенные преимущества. Например, в некоторых случаях неоднородное возбуждение может приводить к заметному снижению потребления энергии.

Кинетика плазменно-стимулированного горения ниже порога самовоспламенения

Сжатие смеси в двигателе приводит к повышению ее температуры еще до зажигания. Например, в поршневых двигателях начальная температура близка к 600 К, в газотурбинных - 600-700 К, в прямоточных сверхзвуковых - 650-800 К. В этом случае начальная температура смеси лишь немного ниже или близка к порогу самовоспламенения. Вот почему эта область параметров привлекает к себе внимание исследователей. С другой стороны, этот температурный интервал плохо изучен с точки зрения кинетики химических реакций. Проблема заключается в отсутствии данных для верификации низкотемпературных механизмов. Существующие кинетические модели топлив относятся, как правило, к более высоким температурам, когда проблемы воспламенения практически нет. Прямая экстраполяция этих моделей до комнатной температуры или даже до промежуточной области температур ниже порога самовоспламенения весьма сомнительна и ненадежна.

Таким образом, задача исследования плазменно-стимулированной кинетики горения в области низких температур становится чрезвычайно трудной и сложной. Мы должны принять во внимание как кинетику химически активных частиц в газовом разряде и в его послесвечении, так и почти неизвестные механизмы инициирования химических цепей в условиях низких температур и неравновесного возбуждения.

Еще одна проблема исследования кинетики заключается в неоднородности плазмы газового разряда. При низком давлении однородная ионизация газа и его возбуждение могут быть достигнуты даже при довольно медленном увеличении напряжения на разрядном промежутке. Увеличение давления требует резкого уменьшения времени нарастания напряжения.

Неконтролируемое неоднородное возбуждение значительно снижает возможности кинетического анализа. Вот почему некоторые авторы предпочитают вместо этого использование контролируемого неоднородного возбуждения. Например, используется

геометрия электродов типа «игла-игла». Эта геометрия позволяет создавать сильно неоднородный разряд стримерного типа; но из-за его высокой воспроизводимости оказывается достаточно просто восстановить пространственное распределение возбуждения и кинетику в плазме. В исследованиях такого типа удалось показать, что для описания кинетики плазменно-стимулированного возбуждения ниже порога самовоспламенения необходимо существенное расширение существующих высокотемпературных механизмов.

Кинетика плазменно-стимулированного горения выше порога самовоспламенения

Кинетика плазменно-стимулированного горения выше порога самовоспламенения относительно хорошо изучена для водорода и не слишком сложных углеводородов. Проверенные кинетические модели существуют для всех предельных углеводородов от метана до н-декана при температуре $T > 1000-1200$ К и давлений от нескольких Торр до нескольких атмосфер. Наличие детализированных химических моделей упрощает анализ плазменно-стимулированного горения в этом диапазоне параметров. Главное различие между самовоспламенением и плазменно-стимулированным воспламенением сводится к высокой концентрации радикалов, присутствующих в системе с плазмой с самого начала процесса и потенциального влияния неравновесных механизмов с участием колебательно- и электронно-возбужденных частиц и ионов.

Проблема высокотемпературных экспериментов заключается в необходимости контролируемого нагрева смеси в сочетании с однородным неравновесным возбуждением в газовом разряде. Она была решена в экспериментах, где осуществлялось комбинированное возбуждение горючей смеси с помощью ударной волны и быстрой волны ионизации. Последняя создавалась в высоковольтном наносекундном разряде.

Экспериментально и численно была исследована кинетика воспламенения для молекулярного водорода и предельных углеводородов, имеющих формулу C_nH_{2n+2} , от метана до пентана. Было показано, что инициирование разрядом с энергией 10-30 мДж/см³ приводит к снижению времени задержки воспламенения на порядок величины. Анализ результатов моделирования показал, что механизм воздействия неравновесной плазмы на время задержки воспламенения связан с более быстрым развитием цепной реакции, иницируемой атомами и радикалами, образующимися при диссоциации молекул электронным ударом на разрядной фазе.

Рисунок 10 показывает измеренных и вычисленных задержки плазменно-стимулированного воспламенения [Косарев и др., 2008] в C_2H_6 - C_5H_{12} стехиометрических смесях с кислородом, разбавленных на 90% Ar, в зависимости от температуры газа. Влияние газового разряда приводит к резкому сокращению задержки воспламенения и воспламенению смесей при значительно более низких температурах и плотностях газа.

Хорошее согласие измеренных и вычисленных времен задержки воспламенения при термическом и разрядном иницировании в большинстве изученных случаев показывает, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает процессы плазменно-стимулированного воспламенения в рассматриваемых условиях.

Следует отметить, что кинетическая модель формирования активных частиц в разряде может быть достаточно упрощена, поскольку константы скорости ряда процессов не очень хорошо известны. Это может влиять на ионный состав плазмы и частично – на состав углеводородных радикалов. К счастью, в условиях, типичных для не слишком богатых смесей, атомарный кислород всегда играет роль главного радикала. Атомарный водород несколько менее важен, поскольку образуется в заметно меньшем количестве, и процесс его формирования также хорошо изучен и может быть смоделирован с довольно высокой точностью. Неопределенность в составе углеводородных радикалов не играет

решающей роли в таких условиях, потому что время задержки воспламенения и скорость энерговыделения в химических реакциях при высоких температурах не зависят существенно от природы радикала. Таким образом, даже для очень сложной плазмохимической системы плазменное стимулирование воспламенения и горения при высоких температурах определяются довольно простыми и хорошо изученными механизмами и радикалами.

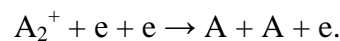
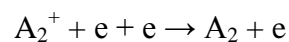
Роль ионизации газа и рекомбинации плазмы в стимулированном плазмой воспламенении

Ионизация очень - дорогостоящий процесс с точки зрения потребления энергии. Наилучших результатов можно достичь с помощью электронного пучка с энергией выше 1 кэВ, где требуется примерно 34 эВ для создания одной электрон-ионной пары в воздухе. Газовый разряд при очень высоких перенапряжениях работает в близком режиме, генерируя поток убегающих электронов с энергией, близкой к полному напряжению на промежутке. Газовый разряд в виде быстрой волны ионизации развивается при приведенных электрических полях $E/N \sim 1000$ Тд и имеет примерно в два раза более высокую эффективность производства электрон-ионных пар, чем электронный пучок. Газовый разряд с более низкими перенапряжениями (например, при $E/N \sim 100$ Тд для тлеющего разряда) имеет гораздо более низкую эффективность ионизации газа.

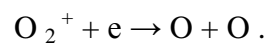
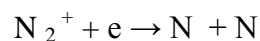
Еще один важный момент, касающийся ионизации газа – это быстрая рекомбинация плазмы. Даже для концентрации электронов $n_e \sim 10^{12}$ см⁻³ время рекомбинации при комнатной температуре составляет менее 1 мкс; при этом основной механизм гибели электронов – рекомбинация с комплексными положительными ионами. При высокой температуре (~ 3000 К) время рекомбинации на порядок больше (~ 10 мкс), а рекомбинация замедляется и за счет изменения сорта положительных ионов. Из-за

диссоциации комплексных ионов при высоких температурах в плазме доминируют простые молекулярные ионы. Быстрая термализация энергии ионизации приводит к эффективному нагреву газа на масштабе времени несколько микросекунд. Сочетание этих двух факторов - очень высокая энергетическая цена ионизации и очень высокая скорость рекомбинации - делает ионизацию неэффективным процессом с точки зрения плазменно-стимулированного горения. Эффективность производства радикалов в воздушно-топливных смесях имеет максимум при $E/N \sim 200-400$ Td. Дальнейшее увеличение значения электрического поля приводит к сдвигу распределения энергии разряда в сторону ионизации газа и повышает цену производства радикалов.

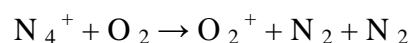
Конечно, для детального анализа эффективности ионизации газа в процессе зажигания следует учитывать состав газа, температуру, давление и плотность плазмы. Например, для высокой концентрации электронов основной процесс рекомбинации плазмы является тройная рекомбинация:



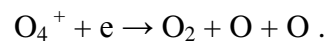
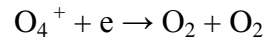
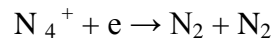
При снижении концентрации заряженных частиц более быстрой становится парная диссоциативная электрон-ионная рекомбинация:



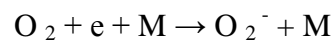
Для относительно высоких давлений газа парная рекомбинация становится медленнее, чем реакции переноса заряда и реакции образования кластерных ионов:



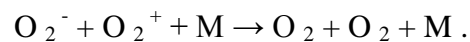
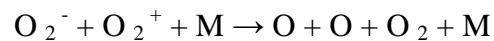
Рекомбинация комплексных ионов O_4^+ и N_4^+ проходит на порядок величины быстрее, чем процесс рекомбинации молекулярных ионов и при низких температурах (~ 300 К) и концентрации электронов $n_e \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ является основным процессом:



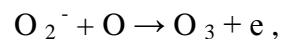
При низкой плотности плазмы ($n_e \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и высокой концентрации кислорода основным каналом потерь электронов является тройное прилипание:



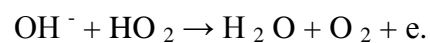
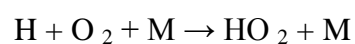
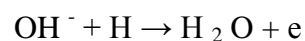
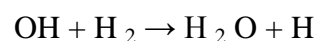
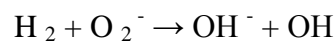
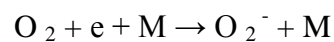
Образующиеся при этом отрицательные ионы далее гибнут в процессах ион-ионной рекомбинации:



Однако, если степень диссоциации кислорода высока, отрицательные ионы могут эффективно уничтожаться в столкновении с атомарным кислородом,



и рекомбинация будет происходить в электрон-ионном режиме. Другой сценарий влияния ионов на процессы окисления и горения - формирования ионных цепей. Например, возможен следующий ионный механизм в смесях молекулярных водорода и кислорода:



Аналогичный механизм может быть построен и для углеводов. Эффективность таких механизмов ограничена распадом плазмы (электрон-ионной и ион-ионной рекомбинацией). Но механизм может оставаться очень эффективным при низких температурах из-за очень низкой энергии активации ионно-молекулярных реакций.

Таким образом, ионизация газа воздействует на процесс воспламенения двумя способами. Рекомбинация заряженных частиц может привести к образованию молекулярных продуктов и значительному тепловыделению в поступательные степени свободы. Конкурирующие механизмы рекомбинации с образованием радикалов (атомов) или возбужденных частиц дают меньше тепла, но больше активных радикалов в послесвечении разряда. В целом, ионизация производит больше тепла и меньше радикалов, чем возбуждение электронных степеней свободы и прямая диссоциация электронным ударом и не очень эффективным с точки зрения активного формирования радикалов из-за относительно высокой энергетической цены радикала.

Быстрая термализация энергии разряда

Энерговыведение во время распада плазмы увеличивает температуру газа и помогает инициировать химические реакции. Ключевой вопрос заключается в скорости выделения энергии. Большое время релаксации приводит к "замораживанию" энергии в химических или внутренних степенях свободы газа.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают механизмы быстрого нагрева газа при умеренных и высоких значениях E/N . В не слишком высоких полях быстрый нагрев газа связан с преобразованием энергии, затраченной на электронное возбуждение и диссоциацию молекул, в тепло. Когда поля велики, то значительная часть вкладываемой энергии тратится на ионизацию. Здесь становятся Эксперименты и расчеты показывают, что доля энергии разряда, быстро переходящая в

поступательные степени свободы газа, увеличивается с 10% при $E/N = 100$ Тд до 30-60% при $E/N = 1000$ Тд. Эта величина заметно зависит от давления газа и от электронной плотности. Влияние давления незначительно при $E/N = 100$ Тд и становится сильным при высоких E/N , когда важна ионизация газа.

Заключение

Неравновесная плазма демонстрирует большие возможности управления ультрабедными и низкотемпературными пламенами и становится чрезвычайно перспективной технологией для широкого спектра приложений, включая авиационные газотурбинные, поршневые, прямоточные сверх- и гипер-звуковые двигатели, а также так называемые детонационные двигатели. Для эффективного использования неравновесной плазмы при воспламенении и стабилизации горения важно знать процессы плазмохимии и кинетику газовых разрядов в различных условиях.

Анализ газоразрядных процессов показывает, что энергия разряда может быть использована для селективного возбуждения требуемых внутренних степеней свободы молекул с помощью изменения величины приведенного электрического поля E/N . Количество переданной энергии контролируется другими характеристиками разряда и параметрами газа – в том числе, длительностью электрического импульса, током разряда, плотностью и температурой газа и т. д. Как правило, основным механизмом влияния неравновесной плазмы на воспламенение и горение является образование активных частиц в плазме разряда. Численное моделирование разрядных процессов позволяет рассчитать эффективность возбуждения газа, если известны сечения возбуждения. Сечения электронно-молекулярных процессов и константы скорости реакций с возбужденными и заряженными частицами являются очень важными для таких расчетов. Эти данные доступны для простых молекул, таких как N_2 , O_2 , H_2 , и, в меньшей степени, для простых углеводородов. Информация о сечениях и других характеристиках

процессов с участием сложных углеводородных молекул весьма скудна. Отсутствие этой информации не представляется критическим при рассмотрении воспламенения бедных и стехиометрических смесей; но эта проблема может быть серьезной для моделирования зажигания и плазмохимических реакций в богатых смесях.

Для плазменно-стимулированного воспламенения и горения топливно-воздушных смесей наиболее эффективно образование атомарного кислорода и, в меньшей степени, некоторых других нейтральных атомов и радикалов. Эти активные частицы эффективно производятся в импульсных разрядах при высоких перенапряжениях за счет диссоциации молекул электронным ударом и за счет заселения электронно-возбужденных состояний N_2 и последующего столкновительного тушения этих состояний молекулами кислорода и топлива. Этот механизм был верифицирован выше порога самовоспламенения в стехиометрических топливно-кислородных и топливно-воздушных смесях. Было показано, что в широком диапазоне условий оптимальные с точки зрения генерации атомарного кислорода поля E/N примерно в два раза выше, чем порог электрического пробоя смеси. Возбуждение низкоэнергетических синглетных состояний O_2 может быть эффективным в чистом кислороде. Тем не менее, быстрое тушение синглетного кислорода молекулами топлива (водород, углеводороды) значительно снижает эффективность этого канала. Добавление N_2 приводит к резкому уменьшению количества энергии, передаваемой разрядом на возбуждение этих состояний из-за конкуренции с колебательным возбуждением N_2 .

Колебательно-возбужденные частицы могут ускорять химические реакции и скорость выделения энергии при неравновесном возбуждении химически-активной системы. Этот механизм становится очень важным в условиях низких температур, когда энергетический порог реакции не может быть преодолен только с использованием поступательной энергии реагентов. Конкурирующие процессы VT релаксации газа снижают возможности передачи колебательного возбуждения от продуктов реакции к

реагентам и подавляют развитие положительных энергетических обратных связей при развитии химических цепей. Генерация заряженных частиц в плазме разряда, по-видимому, неэффективна для плазменно-стимулированного воспламенения, так как энергетическая цена ионизации слишком высока, а время жизни заряженных частиц является слишком коротким. Несмотря на это, рекомбинация плазмы остается важным каналом быстрого объемного нагрева газа и может быть использована для управления плазменно-стимулированным горением.

Основные проблемы создания полной физико-химической модели плазменно-стимулированного горения связаны с низкотемпературным режимом воспламенения. Для этого диапазона параметров отсутствуют надежные механизмы горения. Для количественного описания плазменно-стимулированного горения и окисления ниже порога самовоспламенения нужны верифицированные механизмы низкотемпературной кинетики углеводородных топлив. Эта проблема еще не решена и требует значительных усилий.