

УДК 534.222.2

**ВЛИЯНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ
НА ДИНАМИКУ ГОРЕНИЯ СМЕСИ H_2+O_2 ЗА
ДЕТОНАЦИОННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ ****Н. Г. Даутов, А. М. Старик**Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова,
111250 Москва*

Исследованию детонации смеси H_2+O_2 (воздух) за ударными волнами посвящено значительное число работ [1–4]. Интерес к этой проблеме обусловлен не только возможностью детального изучения кинетики процессов в достаточно «чистых» с газодинамической точки зрения условиях, но и перспективой создания гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателей с детонационной схемой горения в сверхзвуковом потоке [5, 6]. Во всех этих работах полагается, что скорость возбуждения колебательных степеней свободы за фронтом ударной волны существенно больше, чем скорость химических реакций, и поэтому все химические превращения происходят при равновесном распределении молекул по колебательным уровням.

В то же время еще в [7] было показано, что даже в парах воды, молекулы которой обладают аномально высокими скоростями колебательной релаксации, за ударной волной может существовать достаточно протяженная зона с неравновесным распределением энергии по колебательным степеням свободы. Другой важной причиной, указывающей на необходимость учета при теоретическом моделировании детонации совместного протекания химических реакций и колебательной релаксации, является возможность образования продуктов реакций в колебательно-возбужденных состояниях [8], что существенным образом может повлиять на изменение динамики всего процесса, поскольку константы скорости химических реакций зависят от степени колебательного возбуждения реагирующих молекул [9].

Цель данной работы — исследование влияния неравновесного возбуждения молекулярных колебаний на динамику и основные характеристики детонации за ударными волнами.

В общем случае анализ при детонации за ударными волнами необходимо проводить на основе решения уравнения Больцмана с учетом всех неупругих процессов. Однако такая детализация не позволяет получить конкретных решений для реальных систем и в принципе не является необходимой. Для описания релаксационных процессов в ударных волнах в настоящее время широко используется гидродинамическое приближение. В его основе лежит тот факт, что установление равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы происходит существенно быстрее (в сотни и тысячи раз), чем по колебательным и чем установление химического равновесия. Это позволяет рассматривать фронт ударной волны как бесконечно узкую зону, в которой скачком увеличиваются температура T , давление P и плотность ρ . За фронтом же существует протяженная релаксационная зона, в которой T , P , ρ достаточно медленно изменяются [10].

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

При совместном протекании колебательной релаксации и химических превращений за фронтом ударной волны строгий учет всех процессов даже для простых многокомпонентных систем в настоящее время трудно осуществить. Связано это с тем, что по современным представлениям [10, 11] молекула, находящаяся в любом колебательном состоянии, имеет ненулевую вероятность преодолеть активационный барьер. Поэтому в неравновесных условиях необходимо иметь информацию о функциях распределения молекул всех компонентов по колебательным уровням. В то же время многие вероятности процессов колебательно-поступательного VT - и колебательно-колебательного VV -обмена, необходимые для расчета функций распределения, неизвестны. Отсутствуют также и данные о константах скорости химических реакций с участием молекул, возбужденных в заданное колебательное состояние. Все это вызывает необходимость введения определенных упрощений.

Будем использовать для описания процессов колебательной релаксации модель локальных колебательных температур [11]. При этом каждому типу колебаний молекулы ставится в соответствие свой гармонический осциллятор. Поскольку скорость внутримодового VV -обмена существенно больше скоростей междумодового VV' -обмена и VT -релаксации, то в моде очень быстро устанавливается квазиравновесное больцмановское распределение со своей температурой, отличной от T . Для описания релаксационных процессов в этом случае не требуется детальной информации о вероятностях всех неупругих процессов, как в уровневом представлении.



Рис. 1

Конкретный анализ проведем для схемы течения, показанной на рис. 1. Отметим, что эта схема достаточно часто используется при теоретическом анализе кинетических процессов в детонационных волнах [2, 4]. При переходе через фронт ударной волны изменяется только нормальная составляющая скорости u_n , в то время как тангенциальная составляющая u_τ остается неизменной. Будем рассматривать изменение параметров в реагирующей смеси

газов вдоль струйки тока, направление которой совпадает с осью Ox . В системе координат, связанной с фронтом ударной волны, уравнения, описывающие такое течение, можно представить в виде

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0, \quad u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} = 0, \quad \frac{dH}{dx} + \sum_{i=1}^S \frac{de_i^j}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0,$$

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad u \frac{d\gamma_i}{dx} = G_i - \gamma_i \sum_{j=1}^{M_1} G_j, \quad u \frac{d\varepsilon_\xi}{dx} = Q_V^\xi + Q_{ch}^\xi, \quad G_i = \sum_{q=1}^{M_2} S_{iq},$$

$$S_{iq} = \frac{(\alpha_{i0}^- - \alpha_{i0}^+)}{N} [\bar{R}_q^+ - R_q^-], \quad R_q^{+(-)} = k_{+q(-)} \prod_{j=1}^{n_q} N_j^{\alpha_{jq}^{+(-)}}, \quad \varepsilon_\xi = \frac{g_\xi y_\xi}{1 - y_\xi}, \quad (1)$$

$$Q_V^\xi = N \left[\sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_\xi^i}{g_\xi^i g_p^i} L_{\xi,p} W_{\xi,p} - (\varepsilon_\xi - \varepsilon_{\xi 0})(1 - y_{\xi 0}) \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i \right],$$

$$Q_{ch}^\xi = \sum_{r=1}^{L_2} \frac{(\alpha_{ir}^- - \alpha_{ir}^+)}{N_i} \left[(\chi_{r\xi}^+ - \varepsilon_\xi) R_r^+ - (\chi_{r\xi}^- - \varepsilon_\xi) R_r^- \right],$$

$$L_{\xi,p} = \varepsilon_{\xi}^{i\xi} (\varepsilon_p + g_p)^{l_p} - \varepsilon_p^{i\xi} (\varepsilon_{\xi} + g_{\xi})^{l_{\xi}} \exp[(l_{\xi}\theta_{\xi} - l_p\theta_p)/T],$$

$$y_{\xi} = \exp(-\theta_{\xi}/T_{\xi}), \quad \varepsilon_{\xi 0} = \varepsilon_{\xi} (y_{\xi} = y_{\xi 0}), \quad y_{\xi 0} = y_{\xi} (T_{\xi} = T_{\xi 0}),$$

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

$$e_V^i = \frac{R}{\mu} \gamma_i \sum_{j=1}^Z \bar{\sigma}_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad \gamma = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^{M_1} N_i, \quad \mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i.$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; h_i^0 — энтальпия образования i -го компонента при $T = 298$ К; N_i, μ_i — плотность молекул i -го сорта и их молекулярная масса; M_1 — количество атомарных и молекулярных компонентов в смеси; L_2 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) молекулы, содержащей моду ξ ; M_2 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; θ_{ξ} и T_{ξ} — характеристическая и локальная температуры ξ -й моды; g_{ξ} — кратность ее вырождения; l_{ξ} — количество колебательных квантов, теряемых или приобретаемых модой ξ при VV' -обмене (всего их L_1); $\bar{w}_{\xi,p} = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$ для внутримолекулярного VV' -обмена; $\bar{w}_{\xi,p} = W_{\xi,p} \gamma_i$ ($\xi \leftrightarrow i, p \leftrightarrow j$) для межмолекулярного VV' -обмена; $\bar{w}_{\xi,n}^{\pm}$ и $\bar{w}_{\xi,p}^{\pm}$ — константы скорости внутри- и межмолекулярного VV' -обмена; $\bar{w}_{\xi,0}^{\pm}$ — константа скорости VT -релаксации при столкновении с i -м партнером; α_{iq}^+ и α_{iq}^- — стехиометрические коэффициенты q -й реакции; k_{+q} и k_{-q} — константы скорости q -й химической реакции в прямом и обратном направлении; $\chi_{r\xi}^{+(-)}$ — среднее число колебательных квантов, получаемое (теряемое) модой ξ при одном акте образования (уничтожения) молекулы, содержащей моду ξ ($i \leftrightarrow \xi$) в r -й реакции.

Остановимся более подробно на определении $k_{+(-)}^{+(-)}$ и $\chi_{i\xi}^{+(-)}$ в случае неравновесного распределения молекул по колебательным степеням свободы. В рамках модового приближения константа скорости химической реакции является функцией колебательных T_j и поступательной T температур [12]. Так, для реакций диссоциации

$$k_r = \varphi_r(T, T_j) k_r^0(T); \quad (2)$$

$$\varphi_r(T, T_j) = \frac{\prod_{j=1}^{n_r} (1 - y_{j0})^{-g_j}}{\prod_{j=1}^{n_r} (1 - y_j)^{-g_j}} \exp \left[\frac{E_r^*}{K} \left(\frac{1}{T} - \frac{\sum_{j=1}^{n_r} \beta_{rj}^2}{\sum_{j=1}^{n_r} \beta_{rj}^2 T_j} \right) \right], \quad (3)$$

где $k_r^0(T)$ — равновесная константа скорости химической реакции при $T_j = T$; β_{rj} — коэффициенты разложения координаты r -й реакции по координатам нормальных колебаний; n_r — число мод, участвующих в r -й реакции; K — постоянная Больцмана; E_r^* — энергия, соответствующая колебательному уровню, являющемуся как бы «узким горлом» при переходе колебательно-возбужденных молекул в квазинепрерывный энергетический континуум. В рамках модели обрезанного гармонического осциллятора (это приближение используется и в данной работе) E_r^* соответствует энергии последнего дискретного уровня, с которого происходит диссоциация. Для бимолекулярных реакций обмена достаточно строгое определение

$\varphi_r(T, T_j)$ в известной авторам литературе отсутствует. Часто для этих реакций также используют формулу (3) [13]. При этом E_r^* полагают равной энергии активации химической реакции, протекающей в направлении уничтожения молекулы с модой j .

Величина $\chi_{r\xi}^{+(-)}$, согласно [12, 13], определяется формулами

$$\chi_{r\xi}^{+(-)} = (E_r / K \theta_\xi) \eta_{r\xi}^{+(-)},$$

$$\eta_{r\xi}^+ = \beta_{r\xi}^2 / \sum_j \beta_{rj}^2, \quad \eta_{r\xi}^- = \beta_{r\xi}^2 T_\xi^2 \sum_j \beta_{rj}^2 / \left(\sum_j \beta_{rj}^2 T_j \right)^2,$$

где E_r — часть энергии активации r -й реакции, приходящейся на колебательные степени свободы. Для бимолекулярных реакций обмена и диссоциации в качестве первого приближения принимается $\eta_{r1} = \eta_{r2} = \dots = 1/n_r$. Кроме того, из-за недостатка информации обычно β_{rj} полагаются равными друг другу [12, 13].

Наибольшая сложность в настоящее время существует в вычислении величины E_r . По сути это энергия, которая запасается в колебательных степенях свободы i -го компонента при его образовании в r -й химической реакции. В неравновесных лазерохимических реакциях (например, $F + H_2 \rightarrow HF + H$), когда необходимо иметь информацию о функции распределения молекул по колебательным уровням, для определения E_r применяется либо классический расчет трехмерных траекторий с использованием при описании силового взаимодействия сталкивающихся партнеров полуэмпирической поверхности потенциальной энергии, либо теоретико-информационный подход [14]. В рассматриваемом случае (модовая модель) столь детальная информация не требуется. Будем полагать, что при образовании молекулы в колебательные степени свободы выделяется энергия, равная колебательной энергии, идущей на преодоление активационного барьера реакции, протекающей в направлении уничтожения молекулы. При этом для вычисления E_r можно ввести коэффициент использования колебательной энергии α_r , который показывает, какая доля колебательной энергии молекулы идет на преодоление активационного барьера химической реакции [15]:

$$E_r = \alpha_r E_{ar}^+, \quad \alpha_r = E_{ar}^+ / (E_{ar}^+ + E_{ar}^-).$$

Здесь $E_{ar}^{+(-)}$ — энергия активации r -й химической реакции в направлении уничтожения (возникновения) колебательно-возбужденной молекулы.

Для решения системы (1) необходимо задать граничные условия при $x = 0$ ($x = 0$ отвечает фронту скачка уплотнения). Воспользуемся для этого законами сохранения. С учетом того, что газ перед и за фронтом ударной волны может быть химически и колебательно-неравновесным, эти законы можно представить в виде

$$\rho_0 u_{n0} = \rho_1 u_{n1}; \quad (4)$$

$$P_0 + \rho_0 u_{n0}^2 = P_1 + \rho_1 u_{n1}^2; \quad (5)$$

$$H_0 + \sum_{i=1}^S e_{i0}^v + \frac{u_{n0}^2}{2} = H_1 + \sum_{i=1}^S e_{i1}^v + \frac{u_{n1}^2}{2}; \quad (6)$$

$$e_{i0}^v = e_{i1}^v; \quad (7)$$

$$\gamma_{i0} = \gamma_{i1}. \quad (8)$$

Из (4)–(8) следуют соотношения, связывающие параметры до (индекс 0)

и после (индекс 1) фронта ударной волны

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{2\alpha}{\alpha+1} M_{0n}^2 - \frac{\alpha-1}{\alpha+1}, \quad \frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{(\alpha+1)M_{0n}^2}{(\alpha-1)M_{0n}^2 + 2},$$

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{P_1 \rho_0}{P_0 \rho_1}, \quad u_{1n} = \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{\rho_1 - \rho_0} \frac{\rho_0}{\rho_1}}, \quad u_1 = (u_{1n}^2 + u_{1r}^2)^{1/2},$$

$$\alpha = 1 + \left(\frac{3}{2} + \sum_{i=1}^L \gamma_{i0} + \frac{3}{2} \sum_{i=1+L}^S \gamma_{i0} \right)^{-1}, \quad M_{0n} = u_{0n} / \sqrt{\alpha \frac{R}{\mu} T_0}.$$

При расчетах детонации за ударными волнами достаточно часто (см., например, [1-3]) полагается, что скорости VV' - и VT -процесса существенно больше скоростей химических реакций и за фронтом скачка уплотнения очень быстро устанавливается термодинамическое равновесие между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекул, а химические реакции протекают уже на фоне этого установившегося равновесия (для сравнения данное приближение используется и в настоящей работе). В этом случае система (4)-(8) сводится к трем алгебраическим уравнениям следующего вида:

$$M_{n1} = M_{n0}^{-1},$$

$$h_1 - h_0 = \frac{1}{2} \frac{P_0}{\rho_0} \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} + 1 \right),$$

$$-\alpha_{0e} M_{n0}^2 = \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right) / \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} - 1 \right).$$

Здесь

$$h = C_{RT}^0 T + \frac{R}{\mu_0} \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{j=1}^Z g_{ij} \theta_{ij} \left[\exp \left(\frac{\theta_{ij}}{T} \right) - 1 \right]^{-1}; \quad M_n = u_n / \sqrt{\alpha_e \frac{R}{\mu} T};$$

$$\alpha_e = 1 + \left\{ \frac{\mu}{R} C_{RT}^0 - 1 + \sum_{i=1}^S \gamma_i \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\theta_{ij}}{T} \right)^2 g_{ij} \exp \left(\frac{\theta_{ij}}{T} \right) \left[\exp \left(\frac{\theta_{ij}}{T} \right) - 1 \right]^{-2} \right\}^{-1}.$$

Для определения изменения газодинамических параметров и концентраций компонентов вдоль оси Ox используется система (1), за исключением последнего уравнения для ε_ξ , поскольку при любом x $T_\xi = T$.

Как было показано в [4], достаточно точного описания изменения газодинамических параметров, а также значений длины индукции L_{in} и зоны горения L_c при детонации за ударной волной в смеси $H_2 + O_2$ (воздух) можно добиться, учитывая в кинетической модели всего девять химических реакций с участием H_2 , O_2 , OH , O , H . Схема колебательного энергообмена содержит при этом процессы VV' -обмена между симметричной, деформационной и асимметричной (ν_1 , ν_2 , ν_3) модами молекулы H_2O , модами молекул $H_2(\nu_4)$, $O_2(\nu_5)$, $OH(\nu_6)$, а также процессы VT -релаксации мод ν_2 , ν_4 , ν_5 , ν_6 [16]. В случае смеси $H_2 +$ воздух считается, что N_2 не участвует в каких-либо химических реакциях, и учитывается только процесс VT -обмена для моды $N_2(\nu_7)$. Выражения для $k_r^0(T)$ были взяты из [2], а для $W_{\xi,p}^i(T)$ и $W_{\xi,0}^i(T)$ — из [16, 17]. Анализ проводился на основе численного интегрирования системы (1) с использованием неявной разностной схемы второго порядка точности.

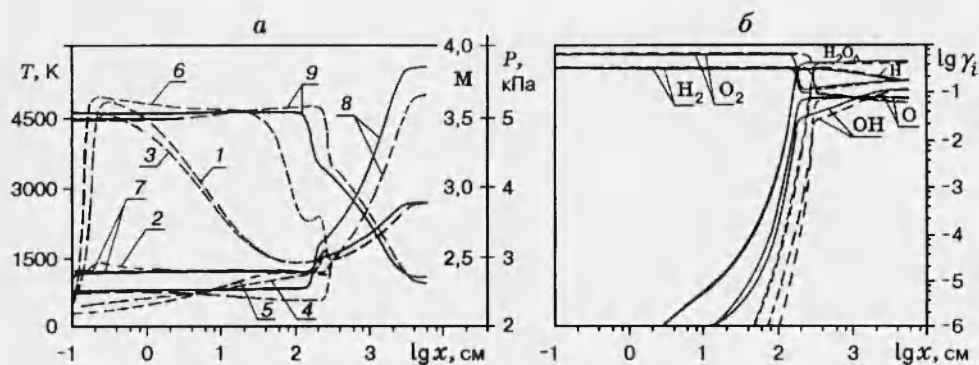


Рис. 2

Рассмотрим сначала, как влияет учет возбуждения колебаний за ударной волной на характер протекания химических реакций и изменение газодинамических параметров. На рис. 2,а показано распределение колебательных температур (T_i , $i = \bar{1}-6$ — линии 1-6), а также поступательной температуры, давления и числа Маха (линии 7-9 соответственно), а на рис. 2,б — изменение концентраций компонентов вдоль оси Ox , полученное при расчете детонации смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $T_0 = 300 \text{ K}$, $P_0 = 133 \text{ Па}$, $M_0 = 8$ за наклонной ударной волной с $\beta = 30^\circ$. Здесь сплошные линии отвечают расчету, проведенному в предположении мгновенного установления равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы, а штриховые — расчету, когда учитывалось замедленное возбуждение колебаний за ударной волной и взаимное влияние колебательной кинетики и химических превращений.

Из сравнения представленных зависимостей видно, что учет замедленного возбуждения колебательных степеней свободы молекул приводит к увеличению зон индукции и горения, а также к изменению равновесных значений P и M . Обусловлено это тем, что течение в зоне индукции (вследствие того, что $T_4, T_5 < T$) происходит с теплоотводом из поступательных степеней свободы. Поскольку за фронтом ударной волны $M_1 > 1$, то температура и давление при этом уменьшаются, а скорость газа растет [18]. Понижение давления, в свою очередь, уменьшает число столкновений и как следствие скорость всех химических реакций. Отличие T_4 и T_5 от T приводит и к непосредственному уменьшению констант скоростей реакций $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$, $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ и $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, являющихся источниками активных атомов O , H и радикалов OH , интенсивность образования которых как раз и определяет скорость горения. Тепловыделение в результате протекания химических реакций (в основном за него ответственны реакции рекомбинации) увеличивает температуру, давление и уменьшает скорость газа (при $M > 1$ поток тормозится). Вследствие того, что P в конце зоны индукции при учете замедленного возбуждения колебаний меньше, чем при их мгновенном возбуждении, конечное значение давления P_e в конце зоны горения при одинаковом количестве выделившейся энергии должно быть также меньше.

Следует отметить, что при учете взаимного влияния химических превращений и процессов колебательного энергообмена в зоне индукции наблюдается значительное отличие колебательных температур OH (T_6) и симметричной и асимметричной мод H_2O (T_1, T_3). Обусловлено оно тем, что в реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ образуются колебательно-возбужденные молекулы OH ($E_r^* = 5624 \text{ K}$), а в реакции $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ — колебательно-возбужденные молекулы H_2O ($E_r = 8053 \text{ K}$). Поэтому в начале

зоны индукции и наблюдается резкое увеличение T_1, T_2, T_3, T_6 . Вследствие большой скорости VT -релаксации T_2 очень быстро уменьшается. В то же время, так как моды ν_1 и ν_2 связаны быстрым VV' -обменом с ОН ($\text{H}_2\text{O}(\nu_1, \nu_2) + \text{OH} (V = 0) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (000) + \text{OH} (V = 1)$), T_1 и T_3 уменьшаются значительно медленнее T_2 . Поскольку T_6 достигает 4500 К и сохраняется на длине ~ 1 м, то в принципе нетрудно провести экспериментальную проверку эффекта неравновесного возбуждения, измеряя интенсивность спонтанного излучения ОН на длине волны $\lambda = 2,7$ мкм.

Естественно, что критерием справедливости любой теоретической модели и достоверности результатов, получаемых с ее использованием, является эксперимент. На рис. 3 представлены результаты сравнения измеренных значений времени индукции τ_{in} при горении смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$ ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$) при различных значениях T_0 с полученными теоретически при расчете детонации за наклонной ударной волной зависимостями $\tau_{in}(T)$ при учете замедленного возбуждения колебаний и взаимного влияния химических превращений и колебательной релаксации и при учете только химических превращений в предположении наличия термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы (штрихпунктирная и сплошная линии).

На рис. 3 точки 1-7 отвечают данным из [1, 19-24]. При расчетах величина τ_{in} определялась, как и в [4], по формуле $\tau_{in} = \int_0^{L_{in}} u^{-1} dx$, где L_{in}

соответствует сечению, в котором достигается максимальная концентрация атомов Н. Видно, что расчетная кривая, отвечающая полной модели, учитывающей замедленное возбуждение колебаний за ударной волной, достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным особенно в низкотемпературной области ($T \leq 1400$ К).

Рассмотрим теперь, как влияет предварительное возбуждение колебаний H_2 или O_2 перед ударной волной на динамику горения. Очевидно, что существенного влияния можно ожидать только в том случае, когда T_{40} или T_{50} больше поступательной температуры за ударной волной T_1 . Это подтвердили и проведенные численные расчеты.

На рис. 4 показано изменение колебательных температур T_i ($i = \bar{1} - \bar{6}$ — линии 1-6), а также поступательной T температуры, давления и числа Маха (линии 7-9) вдоль оси Ox при детонации смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ с $T_0 = 300$ К, $P_0 = 133$ Па, $M_0 = 8$, $\beta = 30^\circ$ и T_{i0} ($i \neq 4$) = T_0 в случае $T_{40} = 1000$ и 3000 К (сплошные и штриховые линии соответственно). Видно, что увеличение T_{40} до 3000 К ($T_{40} > T_1$) приводит к значитель-

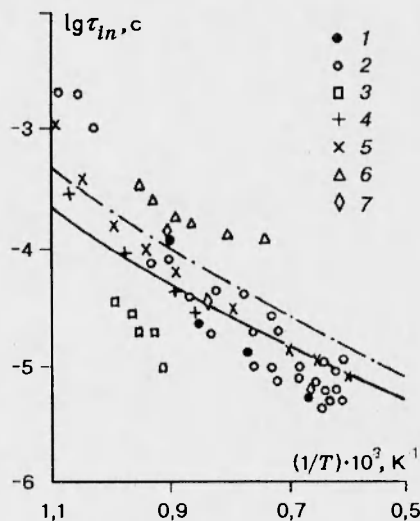


Рис. 3

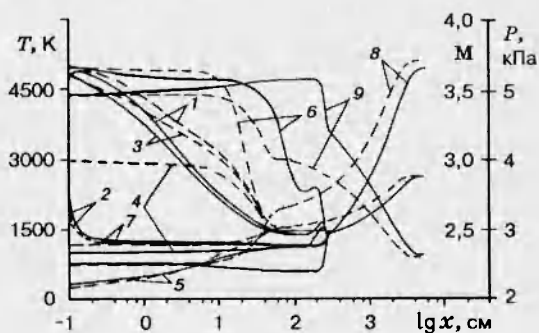


Рис. 4

ному сокращению длин индукции и горения (длина горения определяется координатой $x = L_c$, где $T = 0,95T_e$, а T_e — равновесное значение температуры в прореагировавшей смеси газов). В то же время при $T_{40} = 1000$ К ($T_{40} < T_1$) ускорения горения по сравнению со случаем $T_{40} = T_{i0} = T_0$ не происходит. Сокращение длины зон индукции и горения при $T_{40} > T_1$ обусловлено в основном ускорением цепного механизма горения смеси $H_2 + O_2$. Последовательность процессов, приводящих к этому ускорению, можно представить следующим образом.

Возбуждение колебаний H_2 до $T_{40} > T_1$ приводит на начальном этапе прежде всего к ускорению образования радикалов OH в реакции $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$ и атомов H при диссоциации H_2 (оно обусловлено увеличением констант скоростей этих реакций по сравнению со случаем $T_{40} \leq T_1$). Появление OH и H инициирует реакции $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ и $O_2 + H \rightarrow OH + O$, в которых дополнительно образуются атомы H и O . К более быстрому образованию атомарного водорода и кислорода приводит также и ускорение реакции диссоциации OH , обусловленное более интенсивной по сравнению со случаем $T_{40} \leq T_1$ наработкой колебательно-возбужденных молекул OH . Увеличение концентрации O при этом ускоряет реакцию $H_2 + O \rightarrow H + OH$, являющуюся одной из основных реакций разветвления цепи.

К ускорению процесса горения приводит и возбуждение колебаний молекул O_2 ($T_{50} > T_1$). И в этом случае ускорение обусловлено более быстрой наработкой атомов O и H и радикалов OH . В отличие от предыдущего случая, наработка атомарного кислорода на начальном этапе происходит и при диссоциации O_2 (увеличивается константа скорости этого процесса). Существенно большую роль в образовании радикалов OH играет при этом реакция $H_2O + O \rightarrow OH + OH$.

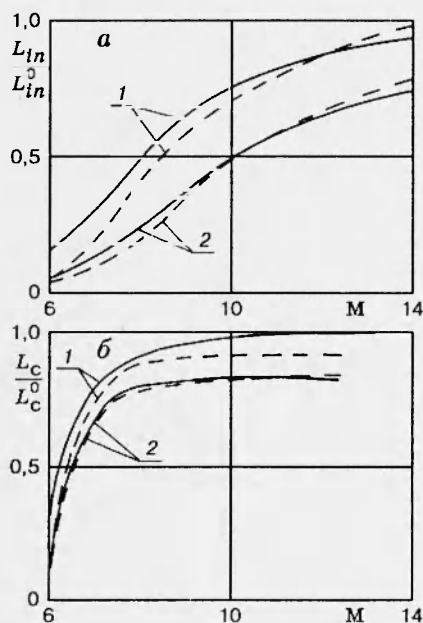


Рис. 5

когда $T_{40} (T_{50}) \gg T_0$. В то же время длина зоны индукции с уменьшением M_0 уменьшается более монотонно. Сокращение L_{in} и L_c при рассматриваемом в работе диапазоне параметров может достигать 10.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что возбуждение молекулярных колебаний участвующих в реакции компонентов перед фрон-

Изменение L_{in} и L_c при возбуждении колебаний H_2 или O_2 существенным образом зависит, как показали расчеты, от числа Маха невозмущенного потока. Эта зависимость определяется, в первую очередь, тем, что с изменением M_0 (при неизменных T_0 и β) меняется поступательная температура газа за фронтом ударной волны. А изменение T приводит к изменению роли колебательного возбуждения молекул в преодолении барьеров эндозергических реакций (с уменьшением температуры эта роль возрастает). На рис. 5, а, б показаны зависимости $L_{in}/L_{in}^0 = f(M_0)$ и $L_c/L_c^0 = \varphi(M_0)$, полученные при расчете детонации в смеси $2H_2 + O_2$ за ударной волной с $\beta = 30^\circ$ при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 133$ Па в случае возбуждения молекулярных колебаний H_2 и O_2 (сплошные и штриховые линии), линии 1, 2 соответствуют $T_{40} (T_{50}) = 2000$ и 3000 К. Видно, что существенное уменьшение L_c имеет место при $M_0 < 8$,

том ударной волны может приводить к существенному ускорению детонации и сокращению зоны сверхзвукового горения.

Авторы благодарят проф. В. А. Левина за полезные обсуждения материалов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pergament H. S. A theoretical analysis of non-equilibrium hydrogen-air reactions in flow systems. N. Y., 1963. (Prepr./AIAA; N 63113).
2. Yip T. Ignition delay and characteristic reaction length in shock induced supersonic combustion. Washington, 1989. (Paper/AIAA; N 89-2567).
3. Левин В. А., Марков В. В., Осинкин С. Ф. Иницирование детонации поршнем в смеси водорода с воздухом // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, № 2. С. 288-291.
4. Даутов Н. Г., Старик А. М. К вопросу о выборе кинетической схемы при описании детонации в смеси $H_2 + \text{воздух}$ за ударными волнами // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31, № 2. С. 292-301.
5. Баев В. К. Горение в сверхзвуковом потоке. Новосибирск, 1984.
6. Ostrander M. J., Hyde J. C., Young M. A., Kissinger R. O. Standing oblique detonation wave engine performance. N. Y., 1987. (Paper/AIAA; N 2002).
7. Левин В. А., Старик А. М. К вопросу о получении инверсии населенностей колебательных уровней многоатомных дипольных молекул за фронтом ударных волн // ПМТФ. 1981. № 5. С. 54-61.
8. Tarver C. M. Chemical energy release in one-dimensional detonation waves in gaseous explosives // Combust. Flame. 1982. V. 46, N 2. P. 111-133.
9. Кузнецов Н. М. К кинетике диссоциации многоатомных молекул при неравномерном распределении колебательной энергии // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 6. С. 1367-1370.
10. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
11. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
12. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
13. Васильев В. М., Куликов С. В., Скребков О. В. О расчете химически и колебательно-неравновесного течения многокомпонентного газа через сопло // ПМТФ. 1977. № 4. С. 13-21.
14. Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. И., Щеглов В. А. Химические лазеры. М.: Наука, 1982.
15. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
16. Даутов Н. Г., Старик А. М. Исследование влияния колебательного возбуждения молекул на кинетику горения смеси $H_2 + O_2$ // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32, № 2. С. 222-230.
17. Молчанов Ю. С., Старик А. М. Анализ кинетики колебательного энергообмена в продуктах сгорания углеводородов в воздухе и в закиси азота при расширении в сверхзвуковых соплах // Тр. ЦИАМ. 1987. № 1162.
18. Кирмусов И. П., Старик А. М. Влияние колебательной релаксации на параметры за отраженными ударными волнами // Изв. АН СССР. МЖГ. 1991. № 6. С. 137-142.
19. Schott G. L., Kinsey J. L. Kinetic studies of hydroxyl radicals in stock waves. II. Induction times in the hydrogen — oxygen reaction // J. Chem. Phys. 1958. V. 29, N 5. P. 1177-1182.
20. Nicholls J. A., Adamson Jr. T. C., Morrison R. B. Ignition time delay of hydrogen — oxygen — diluent mixtures at high temperatures // AIAA J. 1963. V. 1, № 10. P. 2253-2257.

21. **Slack M., Cillo A.** Investigation of hydrogen-air sensitized by nitric-oxide and nitrogen-dioxide. Washington, 1977. (Report/NASA; CR-2896).
22. **Hitch B. D., Senser D. W.** Reduced $H_2 - O_2$ mechanisms for use in reaction flow simulation. Washington, 1988. (Paper/AIAA; N 88-0732).
23. **Das Gupta N. C.** Me Gill University department of mechanical engineering report. N SCS 36. 1961.
24. **Rogers C. R., Schexnayder Jr. C. J.** Chemical kinetic analysis of hydrogen-air ignition and reaction times. Washington, 1981. (Report/NASA; TP-1856).

*Поступила в редакцию 2/VIII 1994 г.,
в окончательном варианте — 1/XII 1994 г.*
