

УДК 621.43.056+519.6

Д.А. ДОЛМАТОВ

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина*

## ГЕНЕРАЦИЯ ГИДРОКСИЛОВ И АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА ВБЛИЗИ МАЛЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

*Рассмотрены теоретические основы генерации высокоактивных свободных радикалов ОН и О в микроразмерных зонах с повышенной концентрацией ионизированного газа без присутствия стационарного разряда. Установлены зависимости суммарной скорости генерации – расщедования компонент от начальной степени ионизации среды, начального размера включения и скорости нейтрализации. Рассмотрены особенности характерных химических реакций при нестационарном протекании, проведен сравнительный анализ процессов в инертной воздушной среде и участках пламени с различной температурой.*

**Ключевые слова:** электрохимическая реакция, возбужденное состояние, свободный радикал, скорость реакции, конкурирующая реакция

### Введение

Методы впрыска плазменных струй или малых плазменных включений различной степени ионизированности разрабатываются достаточно давно и имеют значительные перспективы для усовершенствования процессов сжигания топлив, в частности, для стимуляции горения, ускорения поджига заряда или генерации детонационной волны [1, 2]. В большинстве работ указывается принципиальное влияние генерируемых ионизированным кластером радикалов и вторичных ионов (т.е., ионов, образующихся в ходе взаимодействия плазменного образования с основным потоком, а не содержащихся в нем изначально) на итоговый эффект [1, 3].

Вместе с тем вследствие высокой разветвленности реакций и их большого числа (в особенности для сильно ионизированного газа) детальная химическая кинетика плазменных процессов в реагирующей среде в настоящее время изучена недостаточно подробно.

Известны работы [3, 4], посвященные моделированию химической кинетики горения углеводородных топлив в непосредственной окрестности стационарного, искрового и стримерного разрядов. Рассмотренные в них вопросы особенностей химической кинетики горения позволяют повысить точность математического моделирования и эффективность практического применения электрохимических процессов, основанных на взаимодействии реагирующего потока с электрическим разрядом. Однако следует отметить, что при наличии электрического разряда химическая активность свободных электронов значительно превосходит активность ионов как в стволе разряда, так и в зоне вторичной

ионизации, и основная нагрузка электрохимических реакций приходится именно на реакции, связанные с взаимодействием электронов разряда с частицами-мишенями (адгезионная ионизация, возбуждение, ударная ионизация). При впрыске плазменного заряда/струи либо распаде плазменного образования после отключения разряда, напротив, ионы обладают значительно большей химической активностью, поскольку остающиеся в реакционной зоне свободные электроны при отсутствии внешнего поля обладают сравнительно низкими энергиями и вносят незначительный (по крайней мере, в сравнении с электронными реакциями в стволе разряда, [4]) вклад в общий генеральный баланс реакций. Таким образом, задачи исследования взаимодействия плазменных включений с потоком в отсутствие наложенного внешнего поля

В настоящей работе рассматриваются вопросы химической кинетики и физики процессов генерации критических для процесса горения частиц – радикалов ОН и О – в ходе нестационарного взаимодействия плазменного включения с основным потоком. Для упрощения математической модели рассматривается природа генерации плазменного включения и его (а также инициирующего разряда и других источников) предварительное воздействие на поток.

Для уточнения физико-химической природы процесса образования активных частиц в качестве объектов выбраны реагирующий метано-воздушный поток и инертная воздушная среда; во втором случае, разумеется, отсутствуют реакции горения топлива, однако учитываются возможные реакции образования оксидов азота и других побочных продуктов.

### Математическая модель и химическая кинетика процесса

В работе рассматривается дозвуковые реагирующий и инертный потоки, генеральный баланс которых включает большое количество одновременно протекающих и иерархически взаимосвязанных [5] термических и электрохимических реакций. Скорость  $i$ -й термической реакции образования/распада  $m$ -ой компоненты определяется как:

$$v_{ti} = \frac{dc_m}{dt} = k_i \prod c_j, \quad (1)$$

где  $c_m$  – концентрация  $m$ -ой компоненты;

$c_j$  – концентрации  $j$ -ых компонент, участвующих в  $i$ -ой реакции;

$k_i$  – константа скорости  $i$ -ой реакции.

Все концентрации веществ в (1) и далее являются мгновенными, а не равновесными, поскольку моделируемые процессы нестационарные. Для термических реакций константы скорости определяются в форме Аррениуса [5]:

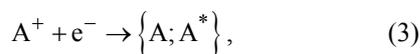
$$k_i = A_i T^{b_i} e^{-E_i/RT}, \quad (2)$$

где  $A_i$ ,  $b_i$  – аррениусовы коэффициенты скорости  $i$ -ой реакции;

$E_i$  – энергия активации  $i$ -ой реакции;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

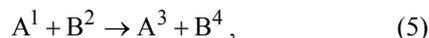
В число электрохимических реакций, наблюдаемых при взаимодействии плазменного включения с основным потоком, входят реакции адгезионной нейтрализации (приводящие к нейтрализации и исчезновению плазменного образования):



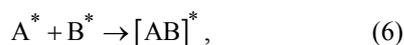
реакции полной перезарядки:



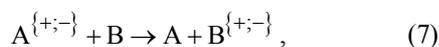
реакции частичной перезарядки (перераспределения возбуждения):



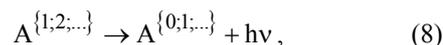
реакции образования сверхкритических комплексов [6]:



реакции ионной перезарядки:



реакции релаксации возбужденного состояния:



где  $A^*$ ,  $B^*$  – общее обозначение возбужденных состояний частиц  $A$  и  $B$ ;

$A^{1,\dots}$  – возбужденные состояния частицы в соответствии с сериями ( $A^0$  соответствует базовому состоянию).

В отличие от электронных реакций в присутствии электрического разряда, для большинства реакций ионов и возбужденных частиц плазменного включения возможно использование выражения константы скорости (2) с коррекцией входящих в него коэффициентов и энергии активации по разнице энергий между возбужденным и базовым состоянием частицы. Для тех из электрохимических реакций, природа которых исключает подобную возможность, скорость может быть определена по известному [6] выражению для предварительно найденного сечения реакции  $\sigma_e$ :

$$\sigma_e = \int_{\Delta\varepsilon=E}^{\infty} \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} d\Omega, \quad (9)$$

где  $E$  – энергия активации реакции.

Следует отметить, что в (9), в отличие от электронных реакций возбуждения [4, 6], не фиксируется конечный верхний предел интегрирования, поскольку в большинстве случаев не приводимых к (2) реакций отсутствует множественность возможных конечных продуктов.

Исключение составляют реакции частичной перезарядки (4), поскольку для них возможно большое число квантовых и колебательных состояний конечных продуктов. В таком случае в (9) используется конечный верхний предел интегрирования, соответствующий максимальному значению энергии рассматриваемой серии.

Для описания газодинамики реагирующего течения используется математическая модель турбулентной гомогенной вязкой среды при нестационарном течении [7]:

$$\frac{\partial}{\partial x^j} \left( D_i^M \frac{\bar{\rho}\omega_i}{v_i} \frac{\partial v_i}{\partial x^j} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial x^j} \right) -$$

$$-\bar{\rho}C^j \frac{\partial\omega_i}{\partial x^j} + \sum_1 \frac{k_1}{\bar{\rho}M_1} \prod [a_{sl}] = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{C}^i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x^j} (\bar{\rho}_{1,g} \tilde{C}^i \tilde{C}^j) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x^j} \left( \tau^{ij} - \rho g^{ij} - \bar{\rho} \overline{C^i C^j} \right), \quad (11)$$

$$\left( C^j \bar{c}_p + \sum_n D_n^M \frac{\partial \omega_n}{\partial x^j} c_{pn} \right) \bar{\rho} \frac{\partial T}{\partial x^j} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^j{}^2} + \frac{\partial}{\partial x^j} \left( \sum_l \frac{k_l}{\rho M_l} \Pi [a_{sl}] Q_l \right) - \frac{\partial (\tau_p^j C^p)}{\partial x^j} + Q_r = 0, \quad (12)$$

где  $Q_r$  – член лучистого переноса энергии.

Для замыкания (10) – (12) используются уравнения двухпараметрической модели турбулентности с модификацией для многокомпонентных реагирующих течений [8].

После фильтрации общего генерального баланса реакций по смешанным коэффициентам чувствительности [9] на базе математической модели (10) – (12) проводится исследование влияния начальных параметров плазменного включения на прирост концентраций OH и O, при этом учитывается эффект распада включения и нестационарная природа процесса.

### Влияние плазменного включения на концентрации OH и O

В ходе численных исследований моделировались процессы взаимодействия нестационарного плазменного включения с потоком при постоянном давлении. Как для воздушной среды, так и для метано-воздушного пламени давление среды было принято равным 5 атм. Форма плазменного включения – цилиндрическая, что приблизительно соответствует как разрядной генерации, так и плазменной струе внешнего образования.

Рассматривались степени начальной ионизации включения 0,05; 0,1 и 0,15. На рис. 1 – 3 представлены зависимости прироста мольных долей соответствующих веществ от степени ионизации включения, начального диаметра включения и начальной температуры среды (начальная длина включения полагается постоянной и равной 40 мм, диаметр для приведенных результатов 3 мм).

Для инертной среды процесс рассматривался при совпадающих с реакционными зонами горения метана температурах в целях обеспечения соответствия сравнения концентраций атомарного кислорода. Как нетрудно видеть из рис. 1 и 3, для инертной воздушной среды пиковые мгновенные концентрации атомарного кислорода монотонно растут по мере увеличения начальной температуры, в то время как при горении метана монотонный рост наблюдается только при минимальной ионизации включения ( $\lambda_0 = 0,05$ ).

При более высоких степенях ионизации наблюдается минимум концентраций O при эффективной средней температуре среды в диапазоне от

1800 до 2000 К. Вместе с тем рост начальной степени ионизации во всех случаях предсказуемо приводит к общему увеличению концентраций активных частиц (как и скоростей их производства – распада).

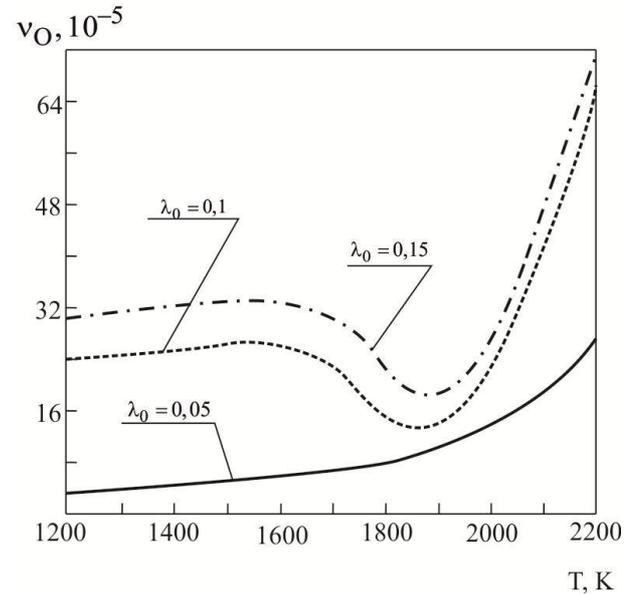


Рис. 1. Атомарный кислород в метано-воздушной смеси при плазменном воздействии

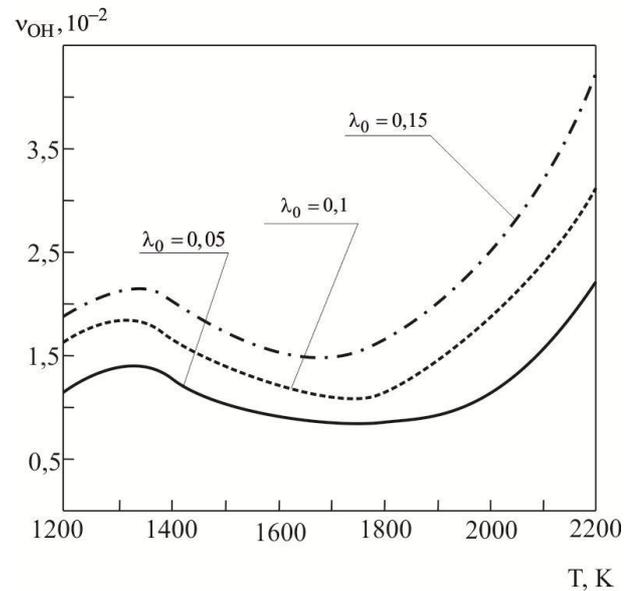


Рис. 2. Гидроксил в метано-воздушной смеси при плазменном воздействии

При этом концентрации кислорода значительно меньше аналогичных величин при распаде плазменного включения в воздухе (максимальная мольная доля  $7,1 \cdot 10^{-4}$  для реагирующей смеси и  $2,22 \cdot 10^{-3}$  для воздуха). Аналогичный минимум пиковых мольных долей наблюдается для гидроксильных радикалов, концентрации которых незначительно возрастают при температуре пламенной зоны от 1200 до 1400 К

(соответствует начальным участкам воспламенения и зоне смешения) с последующим монотонным снижением до 1800 – 2000 К, после чего наблюдается скачкообразный рост производства ОН, явно взаимосвязанный с диссоциацией молекул воды, быстро образующихся в высокотемпературной зоне, а также с интенсификацией ударных расщеплений углеводородных остатков возбужденными частицами включения.

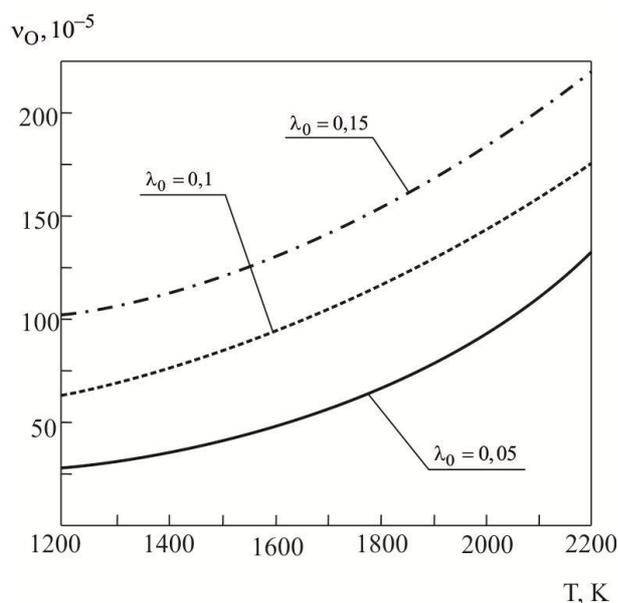


Рис. 3. Атомарный кислород при взаимодействии плазмы с воздушной средой

Наличие минимума концентраций атомарного кислорода при, вообще говоря, высокой интенсивности реакций образования данного вещества в окрестности плазменных включений, что подтверждается приведенными на рис. 3 зависимостями для воздушной среды, свидетельствует о наличии селективных конкурирующих реакций, особо интенсивно протекающих в диапазоне температур 1750 – 1900 К (см. рис. 1).

Вид и условия протекания реакций данного типа являются предметом для дальнейших исследований генерального баланса и физико-химических процессов распада плазменных включений в реагирующей среде. Для гидроксильных радикалов также, по-видимому, существуют конкурирующие реакции, способствующие связыванию высоко активных возбужденных и ионизированных частиц включения по механизмам (4), (5), (6) и (8). Однако более монотонный характер зависимостей (рис. 2) и большая протяженность зоны уменьшенных концентраций ОН свидетельствуют о слабой, по сравнению с механизмами образования атомарного кислорода, склонности ионизированных частиц к ге-

нерации гидроксидов и превалировании механизмов расщепления уже образованных молекул воды (высокотемпературный участок, рис.2) над сложными многоступенчатыми реакциями плазменной генерации ОН.

В ходе исследований также была установлена нелинейная взаимосвязь между начальным диаметром включения и выходом активных веществ. Как при увеличении, так и при уменьшении начального диаметра плазменной зоны в диапазоне от 1 до 6 мм наблюдается расщепление воздействия начальной ионизации на производство гидроксидов и атомарного кислорода. Очевидно, характер рассеивания возбужденных частиц (как диффузионно-конвективного, так и перезарядного механизма) и скорость снижения средней степени возбуждения связан с площадью поверхности начальной зоны и концентрацией характерных реагентов в основном потоке и подлежит уточнению в ходе дальнейших исследований.

На основании полученных в ходе исследования данных возможно развитие методов прямого и косвенного воздействия на реагирующие потоки плазменными струями и включениями иного рода. На следующих этапах изучения взаимодействия включений с потоком планируется уточнение химической кинетики реакций возбужденных частиц и установление механизмов взаимосвязи образования активных веществ с электрохимическими процессами, а также исследование зависимостей более широкого спектра контрольных реагентов от параметров среды и плазменных образований.

## Литература

1. Битюрин, В.А. Исследование горения углеводородного топлива, стимулированное неравновесными плазменными образованиями в воздушном высокоскоростном потоке [Текст] / В.А. Битюрин, А.И. Климов. Законы горения / под общ. ред. Ю.В. Полежаева. – М.: Энергоатомиздат, 2006. – 352 с.
2. Galley, D. Plasma-enhanced combustion of lean premixed air-propane turbulent flame using a nanosecond repetitively pulsed plasma [Text] / D. Galley, G. Pilla, D. Lacoste // Proc. 43<sup>rd</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit. – Reno, 2005. – P. 1193 – 1197.
3. Shibkov, V.M. Kinetic model of ignition of hydrogen-oxygen mixture under condition of non-equilibrium plasma of the gas discharge [Text] / V.M. Shibkov, R. Konstantinovskii // AIAA Paper 2005 - 1193. – Reno, 2005. – P. 14.
4. Долматов, Д.А. Химическая кинетика реакций возбужденных частиц при слабой ионизации среды [Текст] / Д.А. Долматов, А.В. Кукурудза, М. Хадживанд // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – № 8/95. – С. 73 – 78.

5. Lindstedt, R.P. Detailed chemical kinetic model for aviation fuels [Text] / R.P. Lindstedt, L.Q. Maurice // *J. of propulsion and power.* – 2000. – Vol. 16, № 2. – P. 187–195.

6. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда [Текст] / Ю.П. Райзер. – Долгопрудный: Изд. Дом. Интеллект, 2009. – 736 с.

7. Вильямс, Ф.А. Теория горения: пер. с англ. [Текст] / Ф.А. Вильямс. – М.: Наука, 1971. – 616 с.

8. Williams, F.A. Turbulent reacting flows [Text] / F.A. Williams, P.A. Libby. – Springer-Verlag, 1980. – 750 p.

9. Долматов, Д.А. Метод фильтрации генерального баланса при переменном скоростьопределяющем базисе [Текст] / Д.А. Долматов // *Вестник двигателестроения.* – 2010. – № 2. – С. 23 – 28.

*Поступила в редакцию 12.05.2013, рассмотрена на редколлегии 13.06.2013*

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. В.П. Герасименко, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

### ГЕНЕРАЦІЯ ГІДРОКСИЛІВ ТА АТОМАРНОГО КИСНЮ ПОБЛИЗУ МАЛИХ ПЛАЗМОВИХ ВКЛЮЧЕНЬ

*Д.А. Долматов*

Розглянуто теоретичні засади генерації високо активних вільних радикалів OH і O у мікророзмірних зонах з підвищеною концентрацією іонізованого газу без присутності стаціонарного розряду. Встановлена залежність сумарної швидкості генерації – розходу компонент від початкового ступеня іонізації середовища, початкового розміру включення та початкова температура. Розглянуто особливості характерних хімічних реакцій при нестационарному протіканні процесу, проведено порівняльний аналіз процесів в інертному повітряному середовищі та ділянках полум'я з різною температурою.

**Ключові слова:** електрохімічна реакція, збуджений стан, вільний радикал, швидкість реакції, конкуруюча реакція

### HYDROXYL AND ATOMIC OXYGEN GENERATION BY SMALL PLASMA INCLUSIONS

*D.A. Dolmatov*

The article contains overview of theoretical basics of hydroxyl and atomic oxygen generation in the micro zones with enhanced ion concentration without stationary discharge. There were uncovered the links between peak concentrations, generation – disintegration speed and such parameters like initial ionization, initial temperature and plasma inclusion size. The features of transient chemical and electrochemical reaction have been investigated. There is comparative analysis of processes in the inert air and different combustion zones.

**Key words:** electrochemical reaction, excited state, free radical, reaction rate, rival reaction.

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