

Modelling of Syngas/Air Laser-Induced Ignition with the State-to-State Vibrational Kinetics Taken into Consideration

I. N. Kadochnikov

*Central Institute of Aviation Motors,
Moscow, 111116, Russian Federation*

inkadochnikov@ciam.ru

Abstract

A thermal non-equilibrium kinetic model for a syngas/air mixture taking into account the state-to-state vibrational kinetics of CO, N₂, O₂, H₂, and OH molecules was developed. Physico-chemical processes occurring in the mixture when CO molecule are highly vibrationally excited by the absorption of resonant CO laser radiation were considered. It was shown that non-equilibrium vibrational excitation of CO molecules leads to the acceleration of chemical reactions and allows to initiate the combustion of the syngas/air mixture effectively. Due to the radiation absorption and vibrational-chemistry coupling strongly non-Boltzmann vibrational distributions of molecule are formed, which has a considerable influence on the syngas combustion kinetics. The results of the state-to-state model were compared with the predictions of simplified models that do not take into account vibrational nonequilibrium or disruption of local Boltzmann vibrational distributions.

Keywords: syngas, laser-induced ignition, vibrational non-equilibrium, state-to-state model.

УДК 544.452

Описание лазерно-индуцированного воспламенения синтез-газа в воздухе с использованием уровневой модели колебательной неравновесности

И. Н. Кадочников

*ЦИАМ им. П.И. Баранова,
Россия, Москва, 111116, ул. Авиамоторная, 2*

inkadochnikov@ciam.ru

Аннотация

Была построена термически неравновесная кинетическая модель для описания воспламенения смеси синтез-газ/воздух, учитывающая поуровневую колебательную кинетику молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH. С использованием построенной модели были рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при воздействии на синтез-газ излучения СО-лазера. Показано, что неравновесное возбуждение колебаний молекул СО резонансным лазерным излучением приводит к ускорению химических реакций и позволяет инициировать воспламенение смеси синтез-газ/воздух. При этом функции распределения молекул по колебательным уровням, формирующиеся в неравновесном газе, сильно отличаются от распределений Больцмана, что необходимо учитывать при определении скоростей химических реакций. Проведено сравнение результатов, полученных с использованием уровневой модели, с результатами расчётов, выполненных в термически равновесном приближении, а также с использованием модели, не учитывающей нарушение локальных распределений Больцмана в модах молекул.

Ключевые слова: синтез-газ, лазерно-индуцированное воспламенение, колебательная неравновесность, уровневая модель.

1. Введение

В последние годы большое внимание исследователей посвящено изучению влияния колебательной неравновесности на процессы горения и детонации [1–4]. Также интерес вызывает возможность управления процессами горения посредством селективного возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, например, при воздействии электрического разряда или резонансного лазерного излучения [5, 6]. Для изучения термически неравновесного горения необходима разработка кинетических моделей, позволяющих согласованно описывать течение цепных реакций горения и процессов возбуждения/релаксации внутренних степеней свободы молекул. Большинство существующих моделей, позволяющих описывать процессы горения с учётом колебательной неравновесности, были созданы для смесей H₂/O₂ и H₂/воздух, и расширение сферы применения термически неравновесных моделей на случай более сложных горючих смесей является актуальной задачей.

Одним из перспективных видов топлива, вызывающего активный интерес исследователей, является синтез-газ – смесь CO и H₂ [7]. Термически неравновесная модель для описания горения синтез-газа, учитывающая колебательную неравновесность молекул, была представлена в работе [8], в которой рассматривался вопрос о возможности инициирования воспламенения синтез-газа при возбуждении колебаний молекул CO воздействием резонансного излучения СО-лазера. Было показано, что передача энергии лазерного излучения в колебатель-

ную степень свободы молекул CO приводит к ускорению химических реакций и эффективному инициированию горения, позволяя существенно снизить температуру воспламенения и сократить время индукции. Термически неравновесная модель для синтез-газа, учитывающая возбуждение колебательных и электронных степеней свободы молекул, использовалась также в недавней работе [9], в которой рассматривались процессы, протекающих при плазменно-индуцированном воспламенении синтез-газа.

В работах [8, 9], также, как и в большинстве других исследований, посвящённых моделированию горения колебательно неравновесного газа [1–3, 5], для учёта колебательной неравновесности использовалось модовое приближение. В модовых моделях энергия колебательной степени свободы молекулы определяется одним параметром – колебательной температурой моды T_V . При этом, как правило, предполагается, что распределение молекул по колебательным уровням моды является распределением Больцмана [10]. Такое предположение позволяет существенно упростить описание процессов в термически неравновесном газе, но может привести к погрешности результатов численного эксперимента, если в исследуемой задаче реальные распределения молекул по колебательным уровням сильно отличаются от больцмановских. Например, в работах, посвящённых экспериментальному и численному изучению функций распределения молекул по колебательным уровням в газах CO [11, 12], CO-N₂ [13, 14] и CO-O₂ [13, 14] при воздействии CO-лазера, были получены существенно небольцмановские функции распределения молекул по колебательным уровням. Таким образом, учёт отклонения заселённости колебательных уровней молекул от распределений Больцмана может оказаться важным при моделировании лазерно-индуцированного воспламенения синтез-газа.

Наиболее подробное описание распределения молекул по колебательным уровням в неравновесном газе позволяют получить уровневые модели, в которых рассматривается динамика заселённости отдельных колебательных уровней молекул [10]. Целью данного исследования была разработка уровневой термически неравновесной модели для смеси синтез-газ/воздух и численное исследование кинетики физико-химических процессов, протекающих при лазерно-индуцированном воспламенении синтез-газа в воздухе.

2. Описание уровневой модели для смеси синтез-газ/воздух

Принятая в данной работе кинетическая модель для описания цепных реакций окисления синтез-газа в воздухе базируется на кинетической модели, представленной в [8]. Так же, как и в [8], в данном исследовании учитывались реакции окисления водорода с участием компонентов O₂, H₂, O, H, OH, H₂O, HO₂ и H₂O₂, реакции с углеродосодержащими компонентами: C₂, C, CO, CO₂, HCO, CH₂O, а также реакции с участием азота и оксидов азота: N, N₂, NO и NO₂. Полный список реакций (62 реакции) с указанными 18-тью компонентами и их равновесные константы скорости приведены в работе [8].

В отличие от работы [8] в данном исследовании неравновесное возбуждение молекулярных колебаний описывалось в уровневом приближении: молекулы CO, N₂, O₂, H₂ и OH в возбуждённых колебательных состояниях рассматривались в качестве независимых компонентов смеси. При этом неравновесное колебательное возбуждение остальных молекулярных компонентов смеси не учитывалось; также предполагалось, что поступательные и вращательные степени свободы молекул находятся в термодинамическом равновесии с температурой T .

Энергии колебательных уровней молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH определялись в приближении ангармонического осциллятора с использованием выражения

$$E_{i,V} = \omega_e^{(i)} \left(V + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e^{(i)} \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e^{(i)} \left(V + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e^{(i)} \left(V + \frac{1}{2} \right)^4 + \omega_e \alpha_e^{(i)} \left(V + \frac{1}{2} \right)^5 + \omega_e \beta_e^{(i)} \left(V + \frac{1}{2} \right)^6, \quad (1)$$

где $E_{i,V}$ – энергия V -го колебательного уровня молекулы i -го сорта; $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e, \omega_e \alpha_e$ и $\omega_e \beta_e$ – колебательные константы для молекулы определённого сорта. Для молекул N_2, O_2, H_2 и OH принятый набор колебательных констант приведен в предыдущей работе [4], в которой была представлена уровневая модель для описания горения водородо-воздушной смеси.

Для молекул CO приняты следующие значения колебательных констант [15]:

$$\omega_e = 2169.813 \text{ см}^{-1}, \omega_e x_e = 13.288 \text{ см}^{-1}, \omega_e y_e = \omega_e z_e = \omega_e \alpha_e = \omega_e \beta_e = 0.$$

Согласно принятым колебательным константам для молекул CO, N_2, O_2, H_2 и OH в модели учитывалось 61, 55, 41, 14 и 16 колебательных уровней соответственно.

Константы скорости химических реакций для молекул CO, N_2, O_2, H_2 и OH в разных колебательных состояниях определялись, основываясь на значениях термически равновесных констант скорости, принятых в кинетической модели для горения синтез-газа в воздухе [8], с использованием процедуры пересчёта их энергии активации, подробно описанной, например, в предыдущей работе [4]. В основе данного приближённого способа оценки поуровневых констант скорости лежит качественное представление, что возбуждение колебательной энергии молекулы-реагента приводит к сокращению активационного барьера реакции на величину энергии возбуждения, а каналы реакции, не имеющие энергетического барьера, протекают равновероятно. Сравнение поуровневых констант скорости, полученных с использованием данного оценочного метода, с результатами современными траекторных расчётов для реакций с компонентами воздуха проводилось, например, в исследовании [16].

В дополнение к химическим реакциям для молекул CO, N_2, O_2, H_2 и OH в разных колебательных состояниях учитывались процессы колебательно-поступательной ($V-T$) релаксации, внутримодового колебательно-колебательного ($V-V$) обмена и междумодового колебательно-колебательного ($V-V'$) обмена. Также для анализа возможности инициирования воспламенения смеси синтез-газ/воздух воздействием на газ излучения CO -лазера для молекул CO учитывались процессы поглощения и вынужденного излучения квантов ($I-V$). В данном исследовании скорости процессов $V-T, V-V$ и $V-V'$ для молекул N_2, O_2, H_2 и OH определялись так же, как и в разработанной ранее уровневой модели для водородо-воздушной смеси [4]. Учитываемые процессы колебательного энергообмена с участием молекул CO схематически представлены в табл. 1.

Для пар сталкивающихся частиц $CO-CO, CO-N_2$ и $CO-O_2$ поуровневые константы скорости $V-V$ и $V-V'$ обменов определялись с использованием выражений, представленных в работе [14]. Для пар $CO-H_2$ и $CO-OH$ скорости $V-V'$ обменов определялись с использованием модели нагруженного гармонического осциллятора (далее ФНО – forced harmonic oscillator) [17]. Для определения констант скорости $V-T$ релаксации молекул CO при их столкновении с различными компонентами смеси также использовалась модель ФНО, однако результаты данной модели были скорректированы следующим образом:

$$k_{V-T,i}^{v \rightarrow w} = \frac{k_{V-T,i}^{1 \rightarrow 0}}{k_{V-T,i,FHO}^{1 \rightarrow 0}} k_{V-T,i}^{v \rightarrow w} \quad (2)$$

Здесь $k_{V-T,i}^{v \rightarrow w}$ – итоговая константа скорости $V-T$ релаксации для перехода между колебательными уровнями v и w молекулы CO при столкновении с компонентом смеси i -го сорта; $k_{V-T,i}^{1 \rightarrow 0}$ – константа скорости $V-T$ релаксации для перехода из первого возбуждённого в основное колебательное состояние, выбираемая исходя из доступных в литературе данных о временах колебательной релаксации молекулы CO в столкновениях с различными частицами (табл. 1); $k_{V-T,i,FHO}^{1 \rightarrow 0}$ и $k_{V-T,i}^{v \rightarrow w}$ – константы скорости $V-T$ релаксации, рассчитываемые с использованием модели ФНО. При отсутствии в литературе данных для определения $k_{V-T,i}^{1 \rightarrow 0}$ использовались результаты эмпирической модели Милликана – Уайта [18].

Таблица 1

Учитываемые в уровневой модели процессы колебательного энергообмена с участием молекул CO

Краткое обозначение	Процесс:	Источник константы скорости
V-T	Колебательно-поступательная релаксация $CO(V) + M = CO(V-1) + M$ $M = H_2, H$ $M = CO, H_2O$ $M = O_2, CO_2, O$ $M = N_2$ и др.	[22] ¹ [23] ¹ [8] ¹ [18] ¹
V-V	Внутримодовый колебательно-колебательный обмен $CO(V) + CO(V') = CO(V-1) + CO(V'+1)$	[14]
V-V'	Междумодовый колебательно-колебательный обмен $CO(V) + N_2(V') = CO(V-1) + N_2(V'+1)$ $CO(V) + O_2(V') = CO(V-1) + O_2(V'+1)$ $CO(V) + H_2(V') = CO(V-1) + H_2(V'+1)$ $CO(V) + OH(V') = CO(V-1) + OH(V'+1)$	[14] [14] [17] [17]
I-V	Поглощение кванта $CO(V) + h\nu = CO(V+1)$ Вынужденное излучение $CO(V) + h\nu = CO(V-1) + 2h\nu$	[20] [20]

¹ в соответствии с указанными источниками определялись константы скорости для V-T переходов при $V=1$, а константы скорости V-T переходов между вышележащими колебательными уровнями определялись с использованием выражения (2)

Пусть индекс i принимает значения от 1 до 18-ти и обозначает учитываемые в модели химические компоненты смеси синтез-газ/воздух в следующем порядке: CO, N₂, O₂, H₂, OH, O, H, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂, C₂, C, CO, CO₂, HCO, CH₂O, N, NO и NO₂. В данной работе решалась система уравнений химической кинетики и поуровневой колебательной кинетики молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH, моделирующая физико-химические процессы, протекающие в элементе объёма в центре лазерного пучка

$$\frac{d\gamma_{CO,V}}{dt} = Q_{V-T}^{CO,V} + Q_{V-V}^{CO,V} + Q_{V-V'}^{CO,V} + Q_{ch}^{CO,V} + Q_{I-V}^{CO,V}, \quad (3)$$

$$\frac{d\gamma_{i,V}}{dt} = Q_{V-T}^{i,V} + Q_{V-V}^{i,V} + Q_{V-V'}^{i,V} + Q_{ch}^{i,V}, \quad i = 2 \div 5, \quad (4)$$

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = Q_{ch}^i, \quad i = 6 \div 18, \quad (5)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{N}{\rho} \sum_V E_{CO,V} Q_{I-V}^{CO,V}, \quad (6)$$

$$H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{18} \gamma_i \left[h_{0,i} + \left(\frac{5}{2} + c_{R,i} \right) RT + e_{V,i} \right], \quad (7)$$

$$P = NkT \quad (8)$$

Здесь γ_i – мольная доля i -го компонента смеси; $\gamma_{i,V}$ – мольная доля i -го компонента смеси в колебательном состоянии с квантовым числом V ; $E_{CO,V}$ – энергия V -го колебательного уровня молекулы CO; $h_{0,i}$, $c_{R,i}$ и $e_{V,i}$ – энтальпия образования, вращательная теплоёмкость и колебательная энергия i -го компонента смеси; ρ , μ и N – плотность, молярная масса и концентрация; k и R – постоянная Больцмана и универсальная газовая постоянная; $Q_{V-T}^{i,V}$, $Q_{V-V}^{i,V}$, $Q_{V-V'}^{i,V}$ и $Q_{ch}^{i,V}$ – источниковые члены, определяющие скорость изменения мольной доли i -ой молекулы (N_2 , O_2 , H_2 , OH или CO) в колебательном состоянии с квантовым числом V вследствие процессов V-T релаксации, V-V и V-V' обменов и химических реакций соответственно; Q_{ch}^i – скорость изменения мольной доли i -го компонентов в химических реакциях; $Q_{I-V}^{CO,V}$ – скорость изменения мольной доли молекул CO в колебательном состоянии с квантовым числом V вследствие поглощения и вынужденного излучения фотона при воздействии СО-лазера.

Отметим, что в системе уравнений (3)–(8) не учитываются процессы переноса, а именно диффузии образующихся в зоне воздействия лазера химических компонентов и колебательно-возбуждённых молекул CO, а также теплообмена газа в объёме луча лазера с окружающим газом. Согласно выполненным для смеси синтез-газ/воздух оценкам работы [8], самым быстрым из процессов переноса является процесс диффузии атомов H, причём для радиуса лазерного луча $R = 0.5$ см была получена оценка характерного времени данного процесса $\tau_D \sim 10^{-2}$ с. Далее в работе будем рассматривать случаи, когда инициирование воспламенения при воздействии лазерного излучения происходит на существенно меньших временах $\tau_I \sim 10^{-4}$ с. Тогда даже при фокусировке луча до $R = 0.05$ см ($\tau_D \sim 10^{-3}$ с) можно считать, что процессы инициирования воспламенения в объёме лазерного луча могут быть рассмотрены в нульмерной постановке без учёта процессов переноса (3)–(8).

Вид выражений для расчёта источниковых членов $Q_{V-T}^{i,V}$, $Q_{V-V}^{i,V}$, $Q_{V-V'}^{i,V}$, $Q_{ch}^{i,V}$ и Q_{ch}^i в уровневой модели подробно описан, например, в работе [19]. Слагаемое $Q_{I-V}^{CO,V}$ определялось в соответствии с выражениями, приведёнными в работе [11]. Необходимые для определения $Q_{I-V}^{CO,V}$ значения коэффициентов Эйнштейна были взяты из работы [20]. Излучение СО-лазера может состоять из нескольких полос, соответствующих разным переходам между колебательно-вращательными уровнями молекул CO, количество и относительная интенсивность которых зависит от режима и условий генерации излучения [21]. В данном исследовании расчёты проводились для спектра с набором линий и их относительной интенсивностью, определённым на основе спектра СО-лазера непрерывного действия [12]. Данный спектр состоит из 21-ой полосы. Важным является то, что в принятом спектре 14% энергии приходится на энергию излучения переходов с первого и второго возбуждённых колебательных уровней молекул CO. Наличие в спектре СО-лазера линий, соответствующих переходам между нижними энергетическими уровнями, необходимо для эффективной передачи энергии излучения в колебательную степень свободы молекул CO.

При заданных константах скорости физико-химических процессов, а также спектре излучения СО-лазера, в качестве входных параметров построенной модели рассматривались начальный состав смеси синтез-газ/воздух, начальные равновесная температура T_0 и давление P_0 смеси перед включением лазера, а также время воздействия τ_p и интенсивность лазерного излучения в центре луча I .

3. Результаты расчётов

В данном исследовании, так же, как и в работе [8], расчёты проводились для следующего состава смеси синтез-газа и воздуха: N_2 – 63.6 %, H_2 – 14.5 %, O_2 – 11.0 %, CO – 7.5 %, H_2O – 2.4 %, CO_2 – 1.0 %. Данный состав получен в результате парциального окисления метана кислородом воздуха в случае богатой метановоздушной смеси ($\phi = 3$) с последующим смешением продуктов окисления с воздухом [8]. Также были фиксированы значения начальной температуры, давления и времени воздействия лазерного излучения: $T_0 = 700$ К,

$P_0 = 1$ атм, $\tau_p = 1$ мкс. При этом расчеты проводились для разных значений интенсивности излучения СО-лазера в центре лазерного пучка I .

При выбранных условиях численный эксперимент показал, что для лазерного инициирования воспламенения синтез-газа в воздухе за время $\tau_l < 10^{-3}$ с интенсивность излучения должна превышать значение $I = 7.74$ МВт/см²; при такой интенсивности за время действия лазера $\tau_p = 1$ мкс в колебательную степень свободы монооксида углерода в среднем на одну молекулу СО переходит энергия излучения $E_s = 0.86$ эВ. На рис. 1 и 2 представлены эволюции поступательной и колебательных температур молекул СО, N₂, O₂, H₂ и ОН и состава смеси синтез-газ/воздух в центре пучка СО-лазера при интенсивности излучения $I = 7.77$ МВт/см² и 9.0 МВт/см² соответственно. Отметим, что в уровневой модели колебательные температуры определялись по среднему значению колебательной энергии молекулы определённого сорта [4].

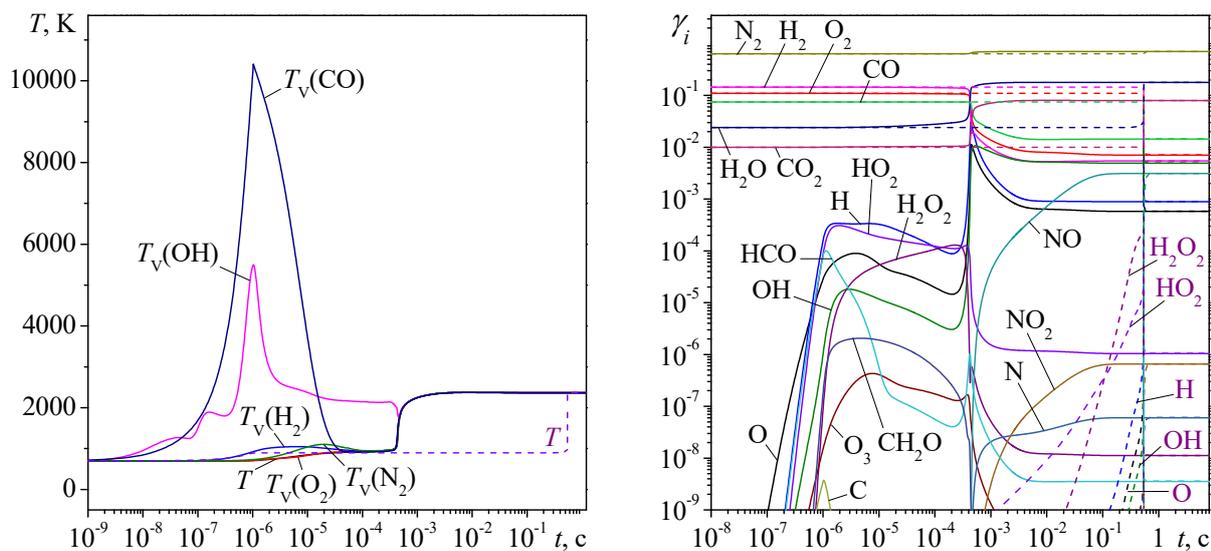


Рис. 1. Сплошные линии – изменение поступательной температуры T и колебательных температур T_V молекул СО, N₂, O₂, H₂ и ОН, а также состава смеси при $I = 7.77$ МВт/см² ($E_s = 0.864$ эВ), $\tau_p = 1$ мкс, $T_0 = 700$ К и $P_0 = 1$ атм; штриховые линии – результаты расчёта в термически равновесном приближении при эквивалентном нагреве смеси

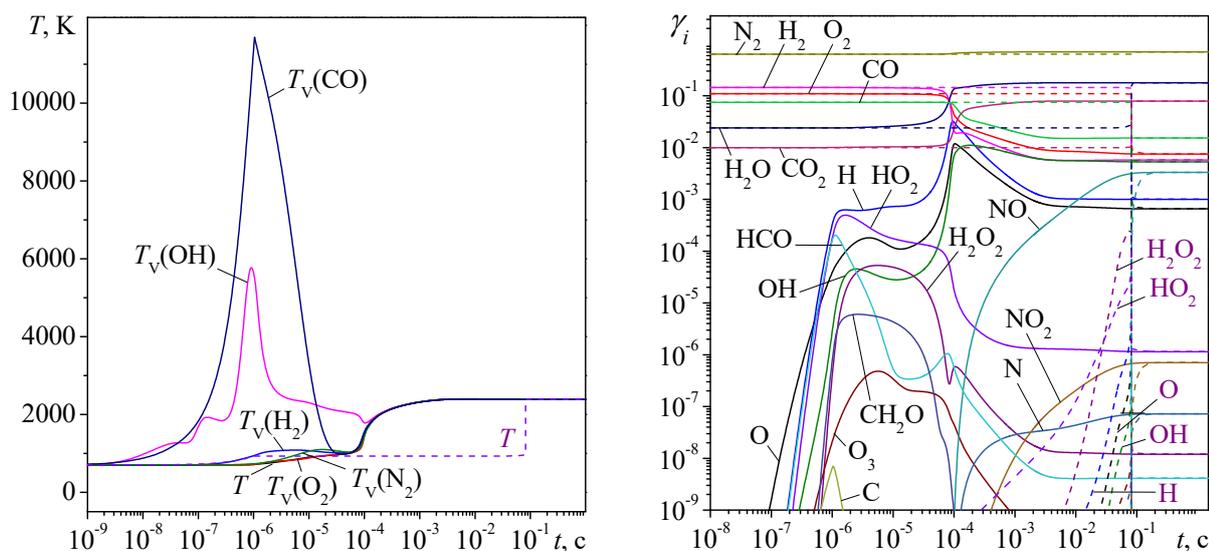


Рис. 2. Сплошные линии – изменение поступательной температуры T и колебательных температур T_V молекул СО, N₂, O₂, H₂ и ОН, а также состава смеси при $I = 9.0$ МВт/см² ($E_s = 1.01$ эВ), $\tau_p = 1$ мкс, $T_0 = 700$ К и $P_0 = 1$ атм; штриховые линии – результаты расчёта в термически равновесном приближении при эквивалентном нагреве смеси

На рис. 1 и 2 также приведены результаты расчётов, полученных с использованием термически равновесной модели при эквивалентном нагреве смеси.

Из рис. 1 и 2 видно, что согласно результатам уровневой модели в обоих случаях воздействие на смесь СО-лазера позволяет инициировать горение синтез-газа в воздухе при относительно низкой начальной температуре $T = 700$ К. При этом время индукции оказывается чувствительно к интенсивности лазерного излучения. Так, при $I = 7.77$ МВт/см² (рис. 1) время индукции $\tau_I = 4.37 \times 10^{-4}$ с (в данном исследовании время воспламенения определялось по максимуму скорости роста концентрации ОН). При увеличении интенсивности лазерного излучения до $I = 9.00$ МВт/см² (рис. 2) уровневая модель предсказывает сокращение времени индукции почти в 5 раз до $\tau_I = 9.23 \times 10^{-5}$ с. При этом сравнение с результатами равновесного расчёта показало, что в обоих случаях при лазерно-индуцированном воспламенении время индукции оказывается на три порядка меньше, чем при эквивалентном нагреве. Заметим также, что в случае эквивалентного нагрева компонентный состав смеси непосредственно перед воспламенением качественно отличается от состава смеси при лазерно-индуцированном воспламенении, следовательно, при возбуждении молекулярных колебаний СО изменяется механизм воспламенения.

При анализе кинетики процессов, протекающих при лазерно-индуцированном воспламенении, удобно разделить весь процесс от начала воздействия лазера ($t = 0$) до установления конечного равновесного состояния на три последовательных периода: период воздействия лазера ($0 < t \leq \tau_p$), период от выключения лазера до воспламенения ($\tau_p < t \leq \tau_I$) и период горения, заканчивающийся установлением химического равновесия ($t > \tau_I$).

Во время действия лазера газ приходит в термически неравновесное состояние: происходит резкий рост колебательных температур молекул СО и ОН, и одновременно с ростом колебательных температур в смеси происходит быстрое образование компонентов О, Н, НСО, НО₂, ОН, Н₂О₂, СН₂О, О₃ и С. Рост колебательной температуры T_V (СО) обусловлен поглощением молекулами СО энергии резонансного лазерного излучения: при $I = 7.77$ МВт/см² и 9.0 МВт/см² температура T_V (СО) достигает значений 10410 К и 11690 К соответственно. При этом немонотонный рост колебательной температуры T_V (ОН) происходит в результате образования колебательно-возбуждённых молекул ОН в химических реакциях.

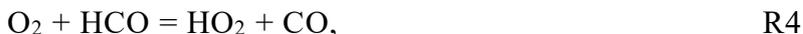
После прекращения воздействия лазера рост колебательных температур T_V (СО) и T_V (ОН) сменяется их быстрым снижением, обусловленным процессом V-T релаксации; интересно отметить, что на данном этапе также реализуется незначительное неравновесное возбуждение колебаний молекул Н₂ и N₂ вследствие V-V' обмена. V-T релаксация приводит к увеличению температуры смеси T . После установления термического равновесия между поступательными степенями свободы и колебаниями молекул СО продолжается медленный рост температуры T из-за теплового эффекта химических реакций, течение которых при снижении температуры T_V (СО) замедляется или меняет своё направление, но суммарно химические реакции протекают с выделением тепла. Постепенное увеличение температуры при наличии в смеси заметного количества радикалов приводит к воспламенению смеси.

Интересно отметить, что на этапе горения происходит быстрое образование оксидов азота NO, NO₂ и атомов N, но появление данных компонентов в смеси происходит уже после воспламенения при повышении температуры газа, и согласно принятой кинетической модели [8] процессы с азотосодержащими компонентами не играют заметной роли в кинетике воспламенения синтез-газа в воздухе.

Анализ показал, что образование в смеси колебательно-возбуждённых молекул СО способствует ускорению следующих реакций:



Повышение концентрации радикалов O, H и HCO приводит к запуску цепных реакций окисления синтез-газа в воздухе. Компоненты HO₂, OH, H₂O₂, CH₂O, O₃ образуются в смеси главным образом вследствие процессов



Качественно выводы о возможности снизить температуру воспламенения смеси синтез-газ/воздух при воздействии СО-лазера, а также сократить время индукции в сравнении со случаем эквивалентного нагрева согласуются с результатами работы [8], в которой для описания неравновесного колебательного возбуждения молекул использовалось модовое приближение. Построенная в данной работе уровневая модель позволяет получить представление о неبولцмановских функциях распределения молекул по колебательным уровням, формирующихся в реагирующем газе, а также оценить влияние особенностей данных распределений на кинетику химических реакций. На рис. 3 представлены заселённости колебательных уровней молекул СО в разные моменты времени: в момент начала роста колебательной температуры $T_V(\text{CO})$ под действием лазерного излучения $t = 10^{-7}$ с и в момент прекращения воздействия лазера на смесь $t = 10^{-6}$ с, когда колебательная энергия молекул СО максимальна.

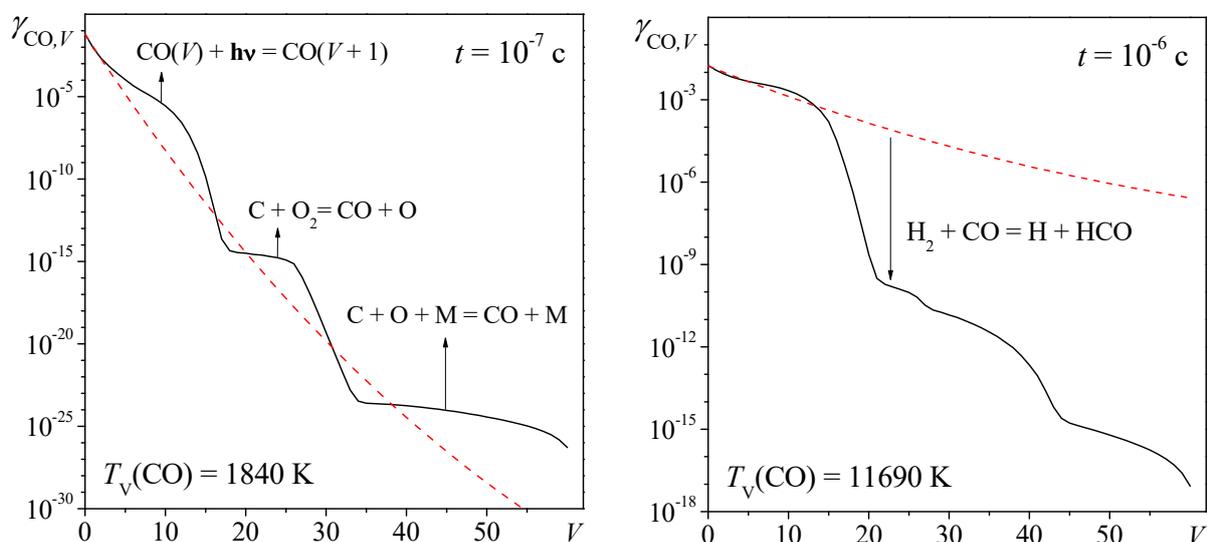


Рис. 3. Распределения молекул СО по колебательным уровням в моменты времени $t = 10^{-7}$ и 10^{-6} с при $I = 9.0 \text{ МВт/см}^2$, $\tau_p = 1 \text{ мкс}$, $T_0 = 700 \text{ К}$ и $P_0 = 1 \text{ атм}$. Сплошные линии – результаты расчёта, выполненного с использованием уровневой модели, штриховые линии – соответствующие распределения Больцмана

Из рис. 3 видно, что рассчитываемые с использованием уровневой модели функции распределения молекул СО по колебательным уровням сильно отличаются от распределений Больцмана. Так, в момент $t = 10^{-7}$ с уровни с 3-го по 15-й перенаселены из-за поглощения молекулами СО интенсивного лазерного излучения, а на более высоких колебательных уровнях формируются характерные плато, обусловленные образованием колебательно-возбуждённых молекул СО в химических реакциях. В момент прекращения воздействия лазера $t = 10^{-6}$ с, неравновесное распределение характеризуется резким снижением заселённости

колебательных уровней с квантовыми числами $V \geq 15$. Анализ показал, что недозаселённость уровней $V \geq 15$ возникает главным образом из-за расхода возбуждённых молекул в реакции R2.

Сильное отличие заселенностей уровней CO от распределения Больцмана даёт основания предположить, что в рассматриваемой задаче использование более простого модового приближения может привести к существенной ошибке при определении кинетики реакций горения. Чтобы проанализировать влияние нарушения распределений Больцмана на результаты расчётов, рассмотрим термически неравновесную модель, отличающуюся от описанной выше уровневой модели в двух аспектах:

1) система колебательных уровней молекул определялась в приближении обрезанного гармонического осциллятора, и для молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH учитывалось 42, 33, 27, 8 и 10 эквидистантных колебательных уровней соответственно;

2) скорости внутримодовых V-V обменов были искусственно завышены на шесть порядков, и вследствие ускоренного V-V обмена рассчитываемые функции распределений молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH по колебательным уровням оказываются близки к распределениям Больцмана.

Определённую таким образом модель будем условно называть модовой моделью. Сопоставление результатов выполненных с её помощью расчётов с предсказаниями уровневой модели, учитывающей ангармонизм молекулярных колебаний и нарушение распределений Больцмана в модах молекул, представлено на рис. 4. Для лучшего понимания взаимного влияния кинетики химических реакций и неравновесного колебательного возбуждения молекул на рис. 4, а показаны результаты расчёта без учёта химических реакций (только вследствие процессов V-T, V-V, V-V' и I-V), и на рис. 4, б с учётом реакций.

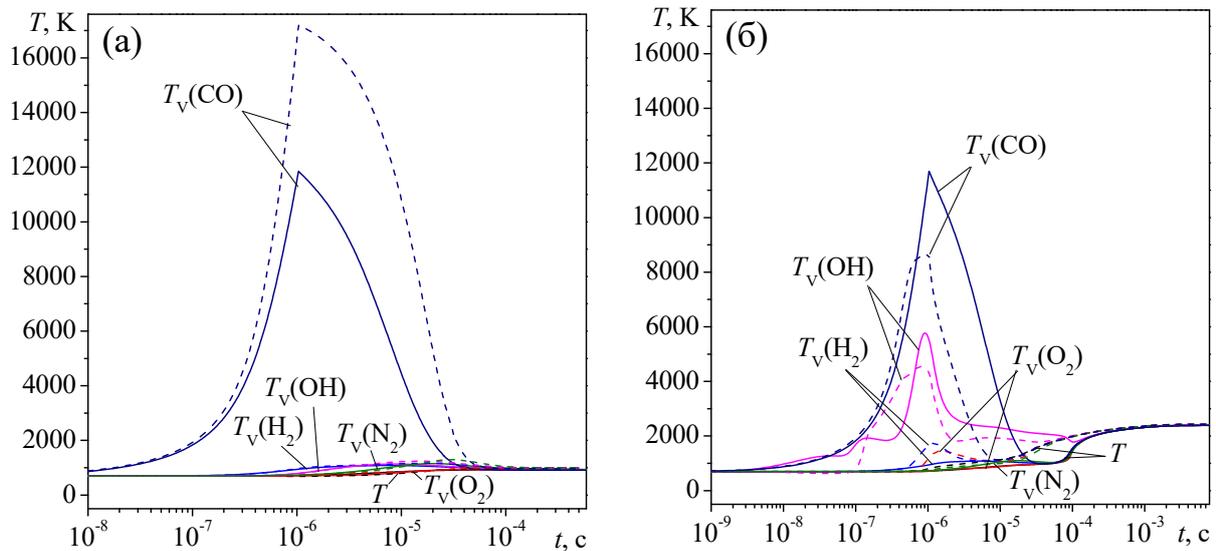


Рис. 4. Изменение поступательной температуры T и колебательных температур T_v молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH при $I = 9.0$ МВт/см², $\tau_p = 1$ мкс, $T_0 = 700$ К и $P_0 = 1$ атм без учёта (а) и с учётом (б) химических реакций; сплошные линии – результаты уровневой модели, штриховые линии – результаты модовой модели

Одно из отличий в представленных результатах уровневой и модовой моделей – разные значения максимумов колебательной температуры CO, достигаемых за время воздействия лазера. В расчетах без учёта химических реакций (рис. 4, а) модовая модель предсказывает большее значение максимума температуры T_v (CO) (17200 К), чем уровневая модель (11850 К). Отчасти данное отличие обусловлено разницей в теплоёмкостях гармонического и ангармонического осцилляторов, но также и итоговая поглощенная энергия лазерного излучения оказывается больше, если не учитывать нарушение больцмановского распределения

молекул CO по колебательным уровням. Суммарная поглощённая энергия лазерного излучения на молекулу CO в результатах модовой и уровневой моделей достигает значений $E_s = 1.31$ эВ и 1.01 эВ соответственно.

При включении химических реакций (рис. 4, б) профиль колебательной температуры T_V (CO) в результатах модовой модели резко изменяется: максимум температуры T_V (CO) оказывается меньше (8650 К), чем предсказывает уровневая модель; при этом в результатах уровневой модели изменение данной не существенно. Анализ показал, что росту T_V (CO) при использовании модовой модели препятствует расход молекул CO в реакциях R1–R3, скорости которых оказываются завышенными из-за отсутствия учёта нарушения распределений Больцмана, а именно резкого снижения заселённости верхних колебательных уровней молекул CO, представленного на рис. 3. Из-за большей поглощённой энергии лазерного излучения, а также завышения скоростей химических реакций в модовом приближении, времена индукции, предсказываемые уровневой и модовой моделями при $I = 9.0$ МВт/см² заметно отличаются, принимая значения $\tau_I = 9.23 \times 10^{-5}$ с и 2.36×10^{-5} с соответственно.

Интересно сопоставить предсказания рассматриваемых моделей при одинаковом значении энергии, переданной в колебания молекул CO. В таком случае расхождения результатов расчетов будут объясняться исключительно различиями в функциях распределений молекул по колебательным уровням в уровневом и модовом приближениях. На рис. 5 представлено сравнение результатов уровневой и модовой модели при значении суммарной поглощённой энергии лазерного излучения на молекулу CO $E_s = 0.86$ эВ. При данных условиях уровневая и модовая модели предсказывают времена индукции соответственно $\tau_I = 4.37 \times 10^{-4}$ с и 4.39×10^{-5} с, отличающиеся практически на порядок.

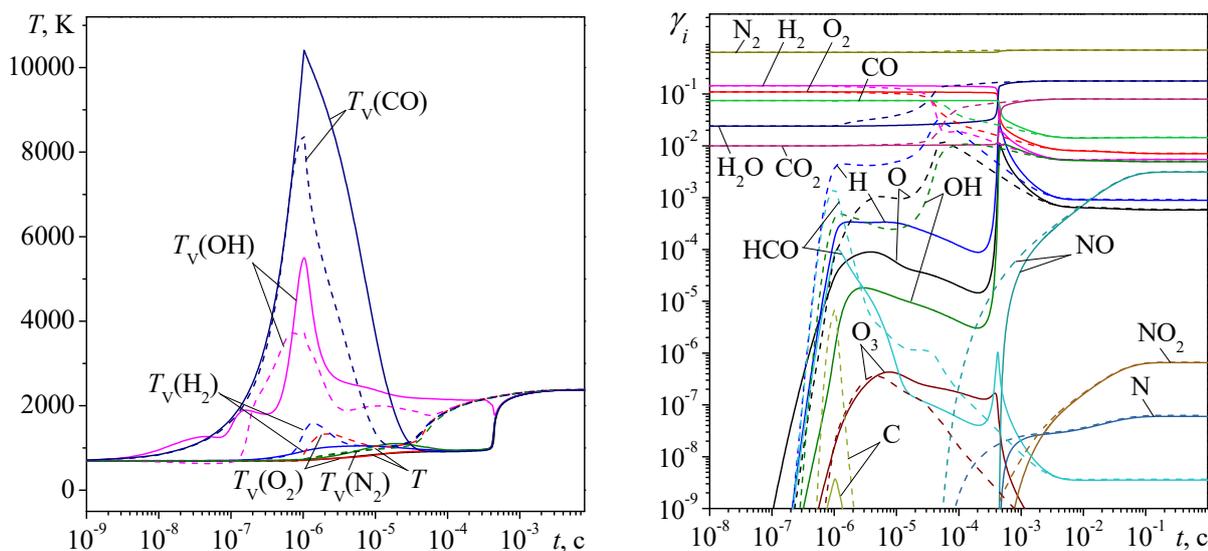
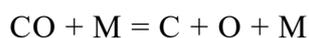


Рис. 5. Изменение поступательной температуры T и колебательных температур T_V молекул CO, N₂, O₂, H₂ и OH, а также состава смеси синтез-газ/воздух при $E_s = 0.86$ эВ, $\tau_p = 1$ мкс, $T_0 = 700$ К и $P_0 = 1$ атм; сплошные и штриховые линии – результаты уровневой и модовой моделей соответственно

Из сопоставления профилей мольных долей компонентов смеси видно, что к моменту прекращения воздействия CO-лазера модовая модель предсказывает в десять раз большие значения концентраций радикалов Н и HCO относительно результатов, полученных с использованием уровневой модели, что и обуславливает такую разницу во временах воспламенения. Также отметим отличия в профилях молекулярной доли атомарного углерода С. Анализ показал, что в расчётах, выполненных с использованием модовой модели, основной вклад в скорость формирования атомов С вносит реакция диссоциации молекул CO



R10

Но в уровневом приближении из-за низкой заселённости верхних колебательных уровней молекул CO (см. рис. 3) влияние диссоциации на кинетику образования атомов С пренебрежимо мало (несмотря на высокую среднюю колебательную энергию молекул CO), и появление в смеси атомов С обусловлено протеканием реакции R3. Таким образом, при описании лазерно-индуцированного горения синтез-газа без учёта формирования небольшиемановских функций распределения молекул по колебательным уровням ошибка при определении кинетики химических реакций может иметь качественный характер.

4. Заключение

В данной работе с использованием оригинальной уровневой модели для смеси синтез-газ/воздух были рассмотрены физико-химические процессы, протекающие в элементе объёма в центре пятна СО-лазера. Было показано, что поглощение молекулами СО фотонов резонансного лазерного излучения приводит к неравновесному возбуждению колебаний молекул СО, что в свою очередь позволяет запустить цепные реакции окисления синтез-газа в воздухе. При этом воспламенение может быть инициировано при относительно низкой начальной температуре смеси (700 К), и время воспламенения оказывается на три порядка меньше, чем в случае эквивалентного нагрева. Однако для передачи в колебательную степень свободы молекул СО энергии, достаточной для лазерно-индуцированного горения, требуется высокая интенсивность излучения СО-лазера $I > 7.74$ МВт/см².

Выводы об эффективности инициирования горения синтез-газа при возбуждении колебаний молекул СО качественно согласуются с результатами работы [8], в которой возбуждение молекулярных колебаний описывалось в модовом приближении. Но в данном исследовании с использованием уровневой модели было показано, что формирующиеся при воздействии СО-лазера и вследствие протекания химических реакций функции распределений молекул СО по колебательным уровням оказываются существенно небольшиемановскими. Было показано, что в рассматриваемой задаче необходимо использование уровневой модели, так как при сильном колебательном возбуждении реагирующих молекул учёт особенностей неравновесных функций распределения молекул по колебательным уровням важен для правильного определения скоростей химических реакций. Так, время индукции при лазерном инициировании воспламенения синтез-газа в воздухе, полученное в уровневом и модовом приближениях, может отличаться в несколько раз.

Благодарности и ссылки на гранты

Автор выражает благодарность коллегам А.С. Шарипову и И.В. Арсентьеву за их внимание к данной работе, плодотворное обсуждение её результатов и за ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-38-70014.

Литература

1. Starik, A.M., Titova, N.S. Effects of thermal nonequilibrium in combustion // 33rd Thermophysics Conference, AIAA Paper 1999-3637 (1999). <https://doi.org/10.2514/6.1999-3637>
2. Voelkel, S., Masselot, D., Varghese, P.L., Raman, V. Analysis of hydrogen–air detonation waves with vibrational nonequilibrium//*AIP Conf. Proc.* 2016. Vol. 1786. P. 070015 (9pp). <https://doi.org/10.1063/1.4967591>
3. Shi, L., Shen, H., Zhang, P., Zhang, D., Wen, C. Assessment of vibrational non-equilibrium effect on detonation cell size // *Combust. Sci. Technol.* 2017. Vol. 189. Pp. 841–853. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1260561>
4. Kadochnikov, I.N., Arsentiev, I.V. Modelling of vibrational nonequilibrium effects on the H₂–air mixture ignition under shock wave conditions in the state-to-state and mode approximations // *Shock Waves*. 2020. Vol. 30. Pp. 491–504. <https://doi.org/10.1007/s00193-020-00961-0>

5. Starik, A.M., Loukhovitski, B.I., Sharipov, A.S., Titova, N.S. Intensification of shock-induced combustion by electric-discharge-excited oxygen molecules: numerical study // *Combust. Theory Model.* 2010. Vol. 14, Pp. 653–679. <https://doi.org/10.1080/13647830.2010.499966>
6. Starikovskiy, A., Aleksandrov, N. Plasma-assisted ignition and combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2013. Vol. 39. Pp. 61–110. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2012.05.003>
7. Synthesis Gas Combustion: Fundamentals and Applications ed. by Lieuwen, T.C., Yang, V., Yetter, R.A. (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2009)
8. Starik, A.M., Sharipov, A.S., Titova, N.S. Intensification of syngas ignition through the excitation of CO molecule vibrations: a numerical study // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. Vol. 43. P. 245501 (14pp). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/24/245501>
9. Арсентьев, И.В. О влиянии параметров разряда на кинетику плазменно-стимулированного воспламенения синтез-газа в воздухе // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2021. Т.22, вып. 5. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-5/articles/953/>
10. Лосев, С.А. Физико-химические процессы в термически неравновесном газе // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2012. Т. 12. №. 1. <https://chemphys.edu.ru/pdf/2012-03-22-001.pdf>
11. Lament, C., George, T., Meister, K.A., Tufts, J.C., Rich, J.W., Subramaniam, V.V., Martin, J.-P., Piar, B., Perrin, M.-Y. Nonequilibrium vibrational kinetics of carbon monoxide at high translational mode temperatures // *Chem. Phys.* 1992. Vol. 163. Pp. 241-262. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87106-J](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87106-J)
12. Plonjes, E., Palm, P., Chernukho, A.P., Adamovich, I.V., Rich, J.W. Time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy of optically pumped carbon monoxide // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 256. Pp. 315–331. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00096-3)
13. Lee, W., Adamovich, I.V., Lempert, W.R. Optical pumping studies of vibrational energy transfer in high-pressure diatomic gases // *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 114. Pp. 1178-1186. <https://doi.org/10.1063/1.1332400>
14. Plonjes, E., Palm, P., Lee, W., Chidley, M.D., Adamovich, I.V., Lempert, W.R., Rich, J.W. Vibrational energy storage in high pressure mixtures of diatomic molecules // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 260. Pp. 353–366. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00257-3)
15. Huber K.P., Herzberg. G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules (Van Nostrand, New York, 1979). P. 716.
16. Кустова, Е.В., Савельев, А.С., Лукашева, А.А. Уточнение поуровневых моделей химической кинетики с помощью данных траекторных расчетов // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2018. Т. 19. №. 3. <https://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-3/articles/767/>
17. Adamovich, I.V., Macheret, S.O., Rich, W.J., Treanor, C.E. Vibrational energy transfer rate using force harmonic oscillator model // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 1998. Vol. 12. Pp. 57–65. <https://doi.org/10.2514/2.6302>
18. Millikan, R.C., White, D.R. Systematics of Vibrational Relaxation // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 3209. <https://doi.org/10.1063/1.1734182>
19. Kadochnikov, I.N., Loukhovitski, B.I., Starik, A.M. Thermally non-equilibrium effects in shock-induced nitrogen plasma: modelling study // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2013. Vol. 22. P. 035013. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/3/035013>
20. Langhoff, S.R., Bauschlicher, C.W. Global dipole moment function for the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 102. Pp. 5220-5225. <https://doi.org/10.1063/1.469247>
21. Ionin, A.A. Electric discharge CO lasers // in *Gas Lasers* ed. by Endo, M., Walter, R.F. (CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, Florida, USA, 2007). Pp. 201–237.
22. Glass, G.P., Klronde, S. Vibrational Relaxation of Carbon Monoxide in Collisions with Atomic Hydrogen // *J. Phys. Chem.* 1982. Vol. 86. Pp. 908-913. <https://doi.org/10.1021/j100395a014>

23. Blauer, J.A., Nickerson, G.R. A survey of vibrational relaxation rate data for processes important to CO₂-N₂-H₂O infrared plume radiation // 7th Fluid and PlasmaDynamics Conference, AIAA Paper 1974-536 (1974). <https://doi.org/10.2514/6.1974-536>

References

1. Starik, A. M., Titova, N. S., "Effects of thermal nonequilibrium in combustion," *33rd Thermophysics Conference*, AIAA Paper 1999-3637, 1999. <https://doi.org/10.2514/6.1999-3637>
2. Voelkel, S., Masselot, D., Varghese, P. L., Raman, V., "Analysis of hydrogen-air detonation waves with vibrational nonequilibrium," *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1786, 2016, P. 070015 (9 pp). <https://doi.org/10.1063/1.4967591>
3. Shi, L., Shen, H., Zhang, P., Zhang, D., Wen, C., "Assessment of vibrational non-equilibrium effect on detonation cell size," *Combust. Sci. Technol.*, Vol. 189, 2017, pp. 841–853. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1260561>
4. Kadochnikov, I. N., Arsentiev, I. V., "Modelling of vibrational nonequilibrium effects on the H₂-air mixture ignition under shock wave conditions in the state-to-state and mode approximations," *Shock Waves*, Vol. 30, 2020, pp. 491–504. <https://doi.org/10.1007/s00193-020-00961-0>
5. Starik, A. M., Loukhovitski, B. I., Sharipov, A. S., Titova, N. S., "Intensification of shock-induced combustion by electric-discharge-excited oxygen molecules: numerical study," *Combust. Theory Model*, Vol. 14, 2010, pp. 653–679. <https://doi.org/10.1080/13647830.2010.499966>
6. Starikovskiy, A., Aleksandrov, N., "Plasma-assisted ignition and combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 39, 2013, pp. 61–110. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2012.05.003>
7. *Synthesis Gas Combustion: Fundamentals and Applications* ed. by Lieuwen, T.C., Yang, V., Yetter, R.A. (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2009)
8. Starik, A. M., Sharipov, A. S., Titova, N. S., "Intensification of syngas ignition through the excitation of CO molecule vibrations: a numerical study," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 43, 2010, P. 245501 (14pp). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/24/245501>
9. Arsentiev, I. V., "On the influence of discharge parameters on the kinetics of plasma-assisted combustion of synthesis gas in air," *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 22, No. 5, 2021. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-5/articles/953/>
10. Losev, S. A., "Physical-chemical processes in thermal nonequilibrium gases," *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 12, No. 1, 2012. <https://chemphys.edu.ru/pdf/2012-03-22-001.pdf>
11. Lament, C., George, T., Meister, K. A., Tufts, J. C., Rich, J. W., Subramaniam, V. V., Martin, J.-P., Piar, B., Perrin, M.-Y., "Nonequilibrium vibrational kinetics of carbon monoxide at high translational mode temperatures," *Chem. Phys.*, Vol. 163, 1992, pp. 241–262. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87106-J](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87106-J)
12. Plonjes, E., Palm, P., Chernukho, A. P., Adamovich, I. V., Rich, J. W., "Time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy of optically pumped carbon monoxide," *Chem. Phys.*, Vol. 256, 2000, pp. 315–331. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00096-3)
13. Lee, W., Adamovich, I. V., Lempert, W. R., "Optical pumping studies of vibrational energy transfer in high-pressure diatomic gases," *J. Chem. Phys.*, Vol. 114, 2001, pp. 1178–1186. <https://doi.org/10.1063/1.1332400>
14. Plonjes, E., Palm, P., Lee, W., Chidley, M. D., Adamovich, I. V., Lempert, W. R., Rich, J. W., "Vibrational energy storage in high pressure mixtures of diatomic molecules," *Chem. Phys.*, Vol. 260, 2000, pp. 353–366. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00257-3)
15. Huber, K. P., Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1979). P. 716.

16. Kustova, E. V., Savelev, A. S., Lukasheva, A. A., “Refinement of state-resolved models for chemical kinetics using the data of trajectory calculations,” *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, Vol. 12, No. 1, 2012. <https://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-3/articles/767/>
17. Adamovich, I. V., Macheret, S. O., Rich, W. J., Treanor, C. E., “Vibrational energy transfer rate using force harmonic oscillator model,” *J. Thermophys. Heat Transfer*, Vol. 12, 1998, pp. 57–65. <https://doi.org/10.2514/2.6302>
18. Millikan, R. C., White, D. R., “Systematics of Vibrational Relaxation,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, 1963, P. 3209. <https://doi.org/10.1063/1.1734182>
19. Kadochnikov, I. N., Loukhovitski, B. I., Starik, A. M., “Thermally non-equilibrium effects in shock-induced nitrogen plasma: modelling study,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 22, 2013, P. 035013. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/3/035013>
20. Langhoff, S. R., Bauschlicher, C. W., “Global dipole moment function for the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 102, 1995, pp. 5220–5225. <https://doi.org/10.1063/1.469247>
21. Ionin, A. A., “*Electric discharge CO lasers*” in *Gas Lasers* ed. by Endo. M., Walter, R.F. (CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, Florida, USA, 2007), pp. 201–237.
22. Glass, G. P., Klronde, S., “Vibrational Relaxation of Carbon Monoxide in Collisions with Atomic Hydrogen,” *J. Phys. Chem.*, Vol. 86, 1982, pp. 908–913. <https://doi.org/10.1021/j100395a014>
23. Blauer, J. A., Nickerson, G. R., “A survey of vibrational relaxation rate data for processes important to CO₂-N₂-H₂O infrared plume radiation,” *7th Fluid and PlasmaDynamics Conference*, AIAA Paper 1974-536, 1974. <https://doi.org/10.2514/6.1974-536>

Статья поступила в редакцию 27 октября 2021 г.