

ном пламени с добавками свинца и висмута наблюдается возрастание концентрации положительных ионов [11]. В случае добавления небольших количеств солей щелочных металлов, когда концентрация металла такова, что концентрация ионов, обязанных термической ионизации добавки, меньше концентрации ионов невозмущенного пламени, также наблюдается возрастание концентрации положительных ионов [10].

Так как скорость ионизации и энергия активации процесса ионообразования в пламени без добавок и с ними сохраняют свои значения, то, по-видимому, добавки не влияют на механизм образования ионов в пламени. Увеличение концентрации положительных ионов в случае введения добавки объясняется тем, что образовавшиеся в процессе перезарядки атомные ионы рекомбинируют со скоростью, значительно меньшей скорости рекомбинации молекулярных ионов. Такое положение будет наблюдаться до тех пор, пока концентрация вводимого металла не достигнет значения, при котором термическая ионизация металла станет сравнимой с хемионизацией.

Поступила в редакцию  
20/III 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Calcote. 8-th Symposium (International) on Combustion, 1962.
2. H. F. Calcote, S. C. Kurzins, W. J. Miller. 10-th Symposium (International) on Combustion. 1965.
3. J. A. Green, T. M. Sugden. 9-th Symposium (International) on Combustion, 1963.
4. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, 38, 1784.
5. С. А. McCummings, E. Hutton. Combustion and Flame, 1966, 10, 306.
6. J. Lawton, F. J. Weinberg. Proc. Roy. Soc., 1964, A277, 468.
7. В. С. Россихин, Н. А. Нестерко. ЖФХ, 1957, 31, 2663.
8. В. С. Россихин, Н. А. Нестерко. ЖФХ, 1959, 33, 665.
9. H. F. Calcote. Combustion and Flame, 1957, 1, 385.
10. Э. Н. Таран, В. И. Твердохлебов. Теплофиз. высоких температур, 1966, 4, 160.
11. Э. Н. Таран, В. И. Твердохлебов. Теплофиз. высоких температур, 1968, 6, 14.

УДК 536.468

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПЛАМЕН

Е. С. Семенов, А. С. Соколик

(Москва)

В пламенах наблюдаются два основных вида ионизации: химическая и термическая. Термическая ионизация возникает за счет энергии теплового движения частиц и определяется температурой газа и потенциалами ионизации его компонент. Химическая же ионизация связана с протеканием специфических реакций между атомами и радикалами и обнаруживается лишь в зоне реакции пламени. В настоящей работе изучались некоторые особенности специфических пламен в условиях бомбы постоянного объема.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ

Термическая ионизация изучалась как ионизация солей калия в пламенах смесей  $H_2/O_2/ (Ar, He)$  при начальном давлении  $0,5 \text{ атм}$ . Некоторая часть опытов проделана со смесями  $H_2/воздух$ . Исследования велись в области  $p = \text{const}$ , которая сохранялась при распространении пламени до радиуса  $R = 40 \text{ мм}$  с хорошим приближением. Здесь излагаются предварительные результаты исследования некоторых сторон этой проблемы. Исследования проводились в бомбе из нержавеющей стали по форме, близкой к сфере диаметром  $160 \text{ мм}$ . Она имела центральное зажигание разрядом конденсатора емкостью  $1500\text{--}3500 \text{ мкмкф}$  при напряжении  $8,5 \text{ кв}$ . В бомбу вводился на расстоянии  $20 \text{ мм}$  от центра ионизационный зонд с диаметром электрода  $0,4 \text{ мм}$ , на который подавалось напряжение  $5 \text{ в}$ , немного превышающее потенциал пламенной плазмы. Это позволяло определять величину тока зонда  $i_0$  при потенциале плазмы с некоторым приближением без снятия зондовых характеристик. В качестве добавок использовались соли калия, в основном  $KNO_3$ .

Добавка вводилась в виде  $0,001$  нормального водного раствора соли при пропускании стандартной дозы свежей смеси через специальный распылитель во время впуска ее в бомбу. Качество распыла было проведено снятием кривой распределения капель по диаметрам (рис. 1), по методике, обычно применяемой при исследовании впрыска топлива в дизелях. Струя распыла направлялась на пластину с нанесенными слоями сажи и окиси магния. Каждая капелька оставляла на покрытии след, который мог быть измерен под микроскопом. Элементарный расчет показывает, что крупные капли должны оседать в бомбе в течение короткого времени, тогда как мелкие долго остаются во взвешенном состоянии. В табл. 1 приведены скорость  $v$  и время оседания  $t = \frac{H}{v}$  каплей различного диаметра, рассчитанного по формуле Стокса для  $p = 0,5 \text{ атм}$ , причем высота  $H$  принималась равной радиусу бомбы  $80 \text{ мм}$ .

Поскольку интервал между наполнением бомбы и поджиганием смеси обычно не превышает  $10 \text{ сек}$ , капельки до  $5 \text{ мк}$  и, вероятно, часть каплей  $10 \text{ мк}$  заведомо остаются в объеме смеси. Можно ориентировочно оценить время испарения капель различного диаметра. Так, время нагрева капли  $d = 20 \text{ мк}$  до  $100^\circ \text{C}$  при перепаде температур  $1000^\circ$ , когда капля не движется относительно газа, по расчету составляет около

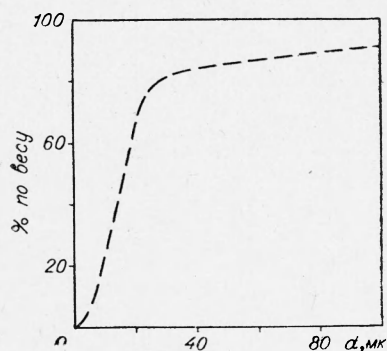


Рис. 1. Распыл воды распылителем. Перепад давления  $1,1 \text{ атм}$ .

Таблица 1

$d, \text{ мк}$	$v, \text{ мм/сек}$	$t, \text{ сек}$
10	6,3	12,7
4	1,0	80,0
2	0,25	315,0
1	0,063	1270,0

$0,5 \text{ мсек}$ . Поскольку для испарения требуется в  $6\text{--}7$  раз больше тепла, чем для нагревания на  $80^\circ$ , можно принять время испарения такой капли  $3,5 \text{ мсек}$ . В действительности это время должно быть меньше, так как с уменьшением радиуса скорость испарения возрастает. Известно, что теплоотдача шара пропорциональна квадрату диаметра. Это позволяет

составить таблицу приближенных времен испарения капель воды (табл. 2). После испарения капля образуется твердый аэрозоль, линейные размеры которого на порядок меньше размера капель.

Если полагать время пребывания частиц во фронте пламени равным 20 мксек, то окажется, что капельки диаметром менее 1 мк успевают за это время испариться и создать концентрацию калия несколько менее 1% от введенного его количества. Приблизительно такая концентрация с точностью до полупорядка наблюдается в пламени сразу за зоной реакции.

Таблица 2

$d, \text{ мк}$	$t_{\text{нагр}} \cdot 10^{-6}, \text{ сек}$	$t_{\text{испар}}, \text{ сек}$	$t_{\text{общее}}, \text{ сек}$
20	500	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
10	125	$0,88 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
4	20	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-3}$
2	5	$35 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
1	1,25	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$
0,5	0,3	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$

**Константы скорости ионизации калия.** Ионизация щелочных металлов представляет собой процесс первого порядка по отношению к атомам металла. В работе [1] показано, что различные молекулы пламенного газа приблизительно одинаково эффективны в процессе ионизации щелочных металлов; это позволяет предположить механизм ионизации щелочного металла в виде



где  $M$  — любая молекула.

Однако при рассмотрении термической ионизации в виде



константа скорости ионизации  $K_i$  может быть выражена как

$$K_i = \frac{dn/dt}{[A]}, \quad (3)$$

где  $dn/dt = q$  — скорость ионообразования и  $[A]$  — концентрация щелочного металла.

Скорость ионообразования может быть определена из уравнения баланса ионов во фронте пламени [2]. При этом в нашем случае горения водородных смесей, когда ширина зоны реакции составляет доли миллиметра, пламя можно рассматривать как плоское.

Поскольку термическая ионизация имеет экспоненциальную зависимость от температуры с потенциалом ионизации, соответствующим для щелочных металлов энергии активации около 100 ккал, можно принять, что все ионообразование протекает вблизи максимальной температуры  $T_{\text{max}}$ . В этом случае поток можно считать изотермическим и уравнение баланса ионов будет иметь вид

$$q = \alpha n^2 + u_b \frac{dn}{dx} - D \frac{d^2 n}{dx^2}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент рекомбинации,  $\text{см}^3/\text{сек}$ ,  $u_b$  — видимая скорость фронта пламени,  $\text{см}/\text{сек}$ ;  $D$  — коэффициент амбиполярной диффузии,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $n$  — концентрация электронов,  $1/\text{см}^3$ ;  $x = u_b t$  — расстояние по нормали к фронту горячих продуктов. Более строгое написание этого

напряжения должно было бы учитывать, подобно уравнению диффузии во фронте пламени [3], переменные величины скорости и плотности газа.

Рассмотрим профиль концентрации ионов (или тока зонда) во фронте пламени и горючих продуктах (рис. 2). Область левее точки *B* соответствует зоне реакции, и к ней применимо уравнение (4). Вводя некоторые упрощения, можно приближенно определить *q* в этой области. Вблизи точки перегиба *A* член  $D = d^2n/dx^2$  равен нулю вследствие малой кривизны, а член  $an^2$  мал, так как *n* мало. Следовательно в этой части фронта

$$g \approx u_b \frac{dn}{dx}. \quad (5)$$

Область правее точки *B* соответствует покоящимся продуктам горения с постоянной (на некотором отрезке времени) температурой  $T_r$ . Из уравнения баланса ионов в этой области

$$dn/dt = q - an^2 \quad (6)$$

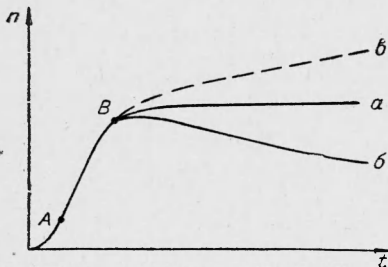


Рис. 2. Профили концентрации ионов при термической ионизации.

следует, что возможны три разных хода кривой  $n(t)$ . Кривая *a* отвечает равенству скорости термического ионообразования и рекомбинации, кривая *b* — преобладанию рекомбинации и *c* — преобладанию ионообразования. Все эти случаи наблюдаются в эксперименте. Из (6) получаем

$$q = dn/dt + an^2. \quad (7)$$

Таким образом, определив  $u_b$  и  $a$ , можно найти  $q$  из выражений (5) и (7) как в зоне реакции, так и в горючих продуктах пламени.

Величины  $n$  определялись по плотности тока зонда  $j_0$  при потенциале плазмы

$$n = \frac{j_0 r / \lambda}{e} \sqrt{\frac{2\pi m}{k T_e}} \quad (8)$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $r/\lambda$  — отношение радиуса зонда к длине свободного пробега электронов в газе.

Вводя поверхность зонда с площадью  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$  и множитель 2,5, учитывающий превышение регистрируемого тока  $i_p$  (в  $\text{мкА}$ ) при потенциале зонда  $u_3 = 5\text{ в}$  над током  $i_0$  при нулевом потенциале зонда, получим окончательно

$$n = 0,64 \cdot 10^{10} \frac{i_p r / \lambda}{\sqrt{T}} \quad (9)$$

Величина  $\lambda$  определялась из выражения

$$1/\lambda = \sum_i n_i Q_i \quad (10)$$

где  $n_i$  и  $Q_i$  — концентрация и электронное сечение столкновений нейтральных частиц в продуктах горения. Величины  $Q_i$  разных газов взяты из [4]. Зависимость  $r/\lambda$  от состава смесей представлена на рис. 3.

Концентрация присадки определялась следующим образом. Расчет по уравнению Саха, модифицированному для случая ионизации газа с легко ионизируемой присадкой [5]

$$n/N = (p/p_A \sqrt{p_A/K + 1})^{-1} \quad (11)$$

( $N$  — концентрация газа,  $1/\text{см}^3$ ,  $p$  — общее давление,  $\text{атм}$ ,  $p_A$  — парциальное давление паров металла,  $\text{атм}$ ), показал, что концентрация калия в объеме соответствует приблизительно 1% введенной соли. Такая пропорция и была принята для определения  $[A]$  в опытах. Константа  $K$  ионизированного равновесия определяется

$$\lg K = 2,5 \lg T - \frac{5040}{T} V_i - 6,50, \quad (12)$$

где  $V_i$  — потенциал ионизации, эв.

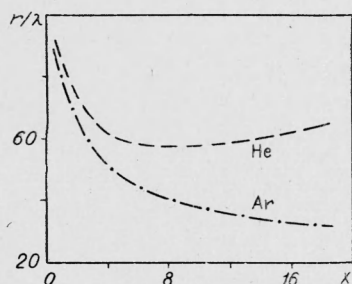


Рис. 3. Кривые  $r/\lambda = f(x)$  для смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$  (Ar, He).

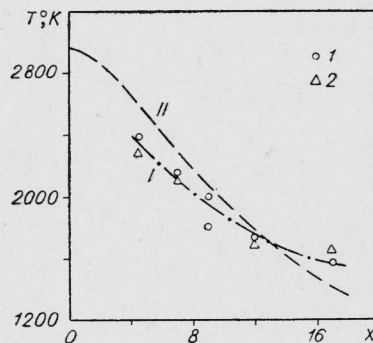


Рис. 4. Температура горения смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$  (Ar (1), He (2)). I — эксперимент в условиях горелки [7], II — расчет.

Измерения  $K_i$  проводились в стехиометрических смесях  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$  (Ar, He) с различным количеством разбавителя.

Данные о температурах сгорания таких смесей брались из термодинамического расчета адиабатической температуры горения  $T_r$  по методу, изложенному в [6], и из работы [7] (рис. 4).

**Рекомбинация и захват электронов.** Для определения  $q$  из выражения (7) необходимо знать  $\alpha$  в условиях экспериментов. В случае термической ионизации  $\alpha$  можно определить по спаду тока ионизации после пика, наблюдающегося при избытке  $\text{O}_2$  в смеси в присутствии щелочных добавок. Пик свидетельствует, что скорость ионообразования во фронте значительно больше, чем в горячих продуктах. Причины появления пика в случае ионизации будут обсуждены ниже.

Если считать концентрации электронов и положительных ионов одинаковыми и обозначить их равновесную концентрацию при данной  $T$  через  $n_\infty$ , то получим скорость термического ионообразования  $q_T = \alpha n_\infty^2$  и  $\alpha$  из уравнения (6):

$$\alpha = \frac{dn/dt}{n_\infty^2 - n^2}. \quad (13)$$

Величина  $n_\infty$  определяется по минимуму тока на осциллограммах.

Эффективные значения  $\alpha_{\text{эфф}}$ , подсчитанные по выражению (13), как оказалось, растут во времени. Так, в случае большого избытка  $\text{O}_2$  в смеси (рис. 5, а) при  $t=2, 3$  и  $4$  мсек, после максимума  $\alpha_{\text{эфф}}$  составило соответственно  $4 \cdot 10^{-7}$ ,  $8 \cdot 10^{-7}$  и  $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ . При небольшом избытке  $\text{O}_2$  (рис. 5, б) при  $t=2, 4$  и  $6$  мсек величины  $\alpha_{\text{эфф}}$  составляли  $7 \cdot 10^{-8}$ ,  $1,1 \cdot 10^{-7}$  и  $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ . Рост  $\alpha_{\text{эфф}}$  во времени означает, что кроме рекомбинации действуют и другие причины убыли электронов. Ими могут быть амбиполярная диффузия и захват электро-



нов. Как было отмечено, амбиполярная диффузия при давлениях порядка 1 атм мала. Следовательно, существенную роль играет захват электронов нейтральными молекулами, благодаря которому концентрация электронов  $n_e$  становится значительно ниже концентрации положительных ионов  $n_+$ . В этом случае в уравнение (6) надо добавить член  $\nu_a n_e$ ,

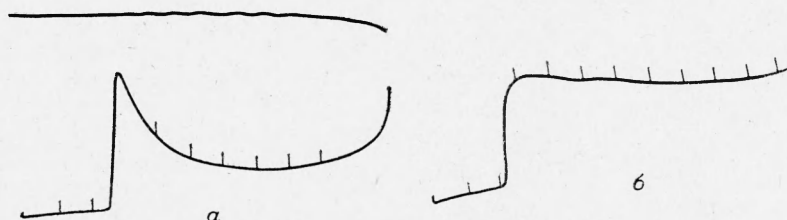


Рис. 5. Ток ионизации в пламени  $2\text{H}_2+2\text{O}_2+12\text{He}$  с присадкой калия ( $T \approx 1700^\circ\text{K}$ ) (а) и в пламени  $2\text{H}_2+1,5\text{O}_2+12\text{He}$  (б). Отметки через 1 мсек.

где  $\nu_a$  — частота захвата электронов. В области распада плазмы получим

$$dn_e/dt = q_T - \alpha_e n_e n_+ - \nu_a n_e. \quad (14)$$

В данной работе измерения  $n_+$  не производились. Однако зондовые измерения обычно показывают  $n_+/n_e > 10$ , например в работе [28]  $n_+/n_e \approx 50$ . Эти авторы полагают, что зондовые измерения завышают  $n_+/n_e$ , поэтому действительная величина лежит в пределах  $1 < n_+/n_e < 50$ .

Материалы настоящих опытов не дают возможности однозначно определить  $\alpha_e$  и  $\nu_a$ . Однако не лишены интереса полученные из них сведения о возможных комбинациях  $\alpha_e$  и  $\nu_a$  при различных  $n_+/n_e$  (табл. 3).

Согласно данным таблицы, имеют место либо небольшие отношения  $n_+/n_e$  при значительных  $\alpha_e$  и  $\nu_a$ , либо значительные  $n_+/n_e$  при сравнительно небольших  $\alpha_e$ . Разумными величинами, по-видимому, можно считать  $n_+/n_e \approx 10$ ,  $\alpha_e \approx 3 \cdot 10^{-8}$  и  $\nu_a \approx 400 - 600$ . Величина  $\nu_a$  превышает аналогичную величину  $\nu_{n_+} = 200$  у Калькота. Это естественно, так как давление в описываемых опытах было в 10 раз выше. Значения  $\alpha_e$  также выше, чем у Сагдена [8] ( $7,9 \cdot 10^{-9}$  при  $T = 2005^\circ\text{K}$  и  $3,5 \cdot 10^{-9}$  при  $2270^\circ\text{K}$ ) и Кинга [9] ( $0,7 \cdot 10^{-9}$  при  $1970^\circ\text{K}$ ). Однако и по Кингу и по Сагдену  $\alpha_e$  с понижением  $T$  быстро растет и зависит от концентрации раствора соли. Экстраполяция данных Сагдена к  $1700^\circ\text{K}$  дает  $\alpha_e = 2,2 \cdot 10^{-8}$ , а данных Кинга к миллинормальному раствору и  $T = 1700^\circ\text{K}$  дает  $\alpha_e = 1 \cdot 10^{-8}$ .

Разницу в эффективных значениях  $\alpha_e$  при большом и малом избытках  $\text{O}_2$  можно объяснить тем, что концентрация атомов щелочного металла  $n_A$  при избытке  $\text{O}_2$ , согласно Каскану [29], достигает максимума в зоне реакции, а затем снижается тем быстрее, чем больше избыток  $\text{O}_2$ . При большом избытке кислорода  $n_A$  падает быстрее, чем  $n_e$ , поэтому лимитируют убыль  $n_e$  процессы рекомбинации и захвата электронов и измеренные значения  $\alpha_e$  и  $\nu_a$  должны быть близки к действительным. При небольшом же избытке  $\text{O}_2$  скорость убыли может лимитироваться также и скоростью снижения  $n_A$ .

**Скорость ионизации в продуктах горения.** В соответствии с выражениями (3), (5) и (7) определялись две константы скорости ионизации:  $K_{i_1}$  — по скорости рекомбинации в продуктах горения и  $K_{i_2}$  — по нарастанию  $n_e$  в зоне реакции. В расчетах  $K_{i_1}$  принято, что  $\alpha_e$  изменяется с  $T$ , как у Сагдена [8]. Результаты этих измерений, приведенные к атмосфер-

ному давлению, даны в виде кривых *I* и *II* на рис. 6 по температурам, взятым из работы [7].

Кривая *I*, представляющая  $K_i$ , в области  $T=1500-2500^\circ\text{K}$ , довольно близко примыкает к кривой *III*, отвечающей данным [1], полученным в диапазоне  $2000-2500^\circ\text{K}$ . Наклон кривой *III* точно соответствует потенциалу ионизации калия (4,34 эв или 100 ккал), а кривой *I* отвечает  $E=88$  ккал. Разброс точек на низких температурах обусловлен, по-видимому, трудностями в правильном определении  $q$  из выражения (7) вследствие малой величины обоих правых членов и связанных с этим ошибок в их определении.

Обработка тех же данных по температурам, полученным из термодинамического расчета, дает  $E$  около 75 ккал. Вероятно, это связано не с точностью расчетов  $T$ , а с недостаточной чувствительностью регистрирующей аппаратуры, приводящей к ошибкам на низких температурах.

**Скорость ионизации во фронте пламени.** Точки константы  $K_{i_2}$  (рис. 6) расположены выше  $K_{i_1}$ , что свидетельствует о большей скорости ионизации в зоне реакции, чем в продуктах горения. Это превышение

Таблица 3

$n_+/n_e$	$\alpha_e$	$\gamma_a$
2	$1 \cdot 10^{-7}$	600
	$2 \cdot 10^{-7}$	230
5	$1 \cdot 10^{-8}$	900
	$2 \cdot 10^{-8}$	800
	$5 \cdot 10^{-8}$	500
	$8 \cdot 10^{-8}$	230
10	$1 \cdot 10^{-8}$	800
	$2 \cdot 10^{-8}$	600
	$3 \cdot 10^{-8}$	400
	$4 \cdot 10^{-8}$	200

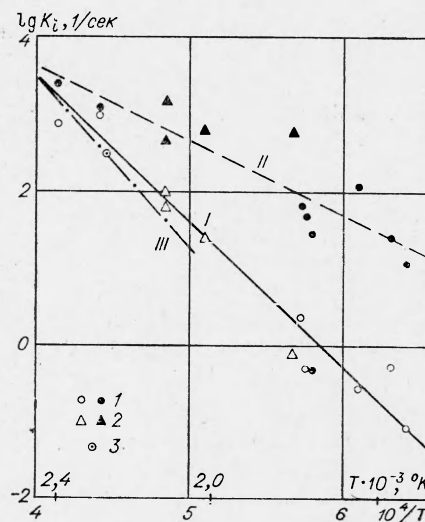


Рис. 6. Константы скорости ионизации калия в смеси  $2\text{H}_2+\text{O}_2+\text{X}$  (Ar, He,  $\text{N}_2$ ).  
*I* —  $K_{i_1}$ ; *II* —  $K_{i_2}$ ; *III* —  $K_i$  по [1]. Примененные разбавители: 1 — Ar; 2 — He; 3 —  $\text{N}_2$ .

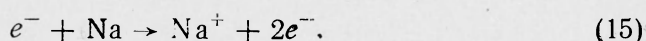
особенно велико на низких  $T$ , где оно достигает двух порядков. Ход кривой *II* соответствует  $E \approx 45$  ккал, что значительно ниже, чем в горячих продуктах.

Причина такого ускоренного ионообразования пока не ясна. Известное из работ [9, 10] влияние примесей углеводородов в  $\text{H}_2$  на скорость ионизации не должно иметь здесь места по ряду причин. Во-первых, возможные примеси углеводородов вымораживались жидким азотом. Во-вторых, замечено возрастание  $q$  при введении раствора соли. Наконец, возрастание  $q$  с увеличением доли кислорода в смеси также противоречит такому предположению. Это иллюстрирует табл. 4 с данными о концентрациях электронов — пиковой во фронте пламени  $n_m$  и равновесной в продуктах горения  $n_\infty$ , о скорости ионизации  $q$  во фронте пламени для

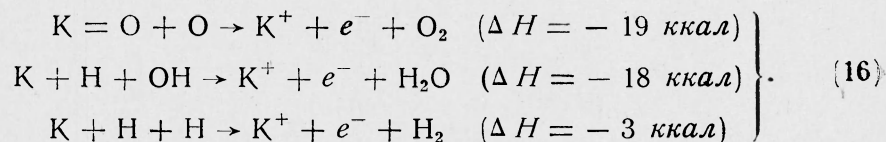
смесей с разным избытком  $O_2$  и разными  $T$ . Величины  $\alpha$  подсчитаны в предположении, что захват электронов отсутствует, поэтому они оказались завышенными. В таблице они лишь характеризуют различную скорость спада ионизации при профилях типа б (см. рис. 2).

Сравнение опытов 1, 4 и 5 подтверждает влияние  $O_2$  в смеси на скорость ионизации в водородных пламенах со щелочными присадками. Это можно трактовать как подтверждение роли атомарного кислорода, поскольку, согласно работе [11] в пламени бедной смеси  $1,5H_2 + O_2 + 4N_2$  с  $T_r = 1810^\circ K$  концентрация  $O$  составляет  $3,0 \cdot 10^{15}$ , тогда как при стехиометрии  $2H_2 + O_2 + 5N_2$  с  $T_r = 1895^\circ K$  она равна  $2,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Возможным механизмом ускоренной ионизации во фронте пламен  $H_2$  со щелочными присадками Сагден и Хейсхорст [8] считают ионизацию «горячими» электронами:



Такой процесс мог бы протекать при электронной температуре значительно выше  $(10-15) \cdot 10^3^\circ K$ , однако обычно наблюдается  $T_e$  не выше  $(5-6) \cdot 10^3^\circ K$ . Авторы настоящей работы полагают вероятным механизм так называемой «рекомбинационной» ионизации в тройных столкновениях атома щелочного металла с двумя богатыми энергией частицами, имеющимися в зоне реакции в сверхравновесных концентрациях, например:



Данные опыта 8 (табл. 4) свидетельствуют о значительной скорости ионизации также и в богатой смеси  $H_2$  с воздухом. Это согласуется с предполагаемым механизмом ионизации атомов  $K$  в тройных столкновениях как с частицами  $O$ , так и  $H$  и  $OH$ .

Ход кривой  $II$  (см. рис. 6), видимо, отражает энергию активации процесса хемионизации (значительно более слабого, чем в углеводородных пламенах, с неустановленным пока механизмом), а не термической ионизации. Не следует придавать величине  $E$  глубокий смысл, поскольку точки кривой получены из выражения  $K_i = q/[A]$ , справедливого для термической ионизации. Сама же кривая  $II$  иллюстрирует коренное различие в механизме ионизации в зоне реакции и в продуктах горения водородных пламен с присадками.

Таблица 4

№ опыта	Смесь	$T, ^\circ K$	$\tilde{n}_\infty, \text{ з/см}$	$n_t, \text{ з/см}$	$q, \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$	$\alpha, \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$
1	$2H_2 + O_2 + 12He$	1750	$2,5 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{12}$	—
2	$2H_2 + O_2 + 10He$	1880	$5,8 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^{12}$	—
3	$2H_2 + O_2 + 9He$	1950	$1,7 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^{12}$	—
4	$2H_2 + 2O_2 + 12He$	1680	$5,5 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{-7}$
5	$2H_2 + 1,5O_2 + 12He$	1700	$1,3 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^9$	$6,3 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{-8}$
6	16% $H_2$ + воздух	1580	$6,0 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{-7}$
7	17,3% $H_2$ + воздух	1670	$1,2 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
8	62% $H_2$ + воздух	1500	$9,0 \cdot 10^8$	$9,0 \cdot 10^8$	$9,8 \cdot 10^{12}$	—

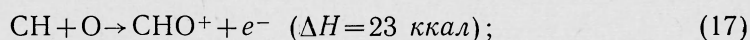


## ХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ

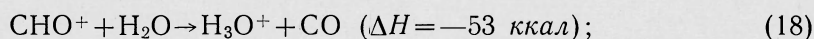
Хемионизация пламен является характерной особенностью углеводородных пламен. В проблеме хемионизации наибольший интерес представляет механизм ионообразования и условия, способствующие его осуществлению.

Масс-спектрометрические исследования пламен, выполненные в работах [13—17], показали присутствие в пламенах углеводородов большого количества ионов различных массовых чисел. Обилие разных ионов дает возможность строить различные вероятные механизмы первичной ионизации. Одно из главных условий осуществления того или иного механизма состоит в том, что суммарная энергия, выделяющаяся в первичной реакции, должна быть близка к энергии, потребной для ионизации образующихся частиц. Опыты [18] показывают, что ионообразование происходит в той части пламени, где наблюдаются максимальные концентрации радикала СН и значительные концентрации его предшественника С<sub>2</sub>. Сопоставляя эти наблюдения с профилями концентрации ионов различных масс, Калькот предложил следующий механизм ионообразования в углеводородных пламенах:

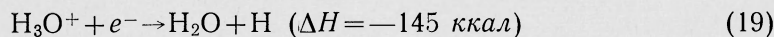
а) первичная реакция ионообразования



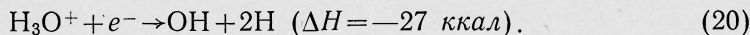
б) вторая ступень — быстрая реакция протонного обмена



в) третья ступень — рекомбинация заряженных частиц



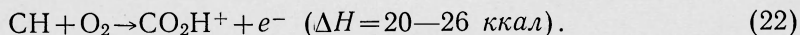
или



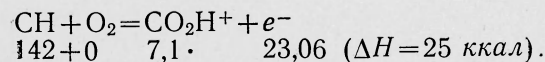
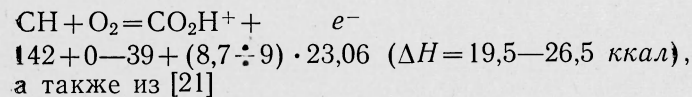
Этот механизм позволил объяснить появление в пламени углеводородов ионов при довольно высоких потенциалах ионизации продуктов, а также высокую концентрацию преобладающего иона Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> и получил широкое признание. Однако несколько позже были предложены другие варианты первичных реакций ионизации, одинаково возможные, как и (17). Среди них можно назвать варианты:



Ван-Тиггелена [19]



В реакции (22) взято  $\Delta H = 20-26$ , а не  $\pm 15$  ккал, о которых упоминает Ван-Тиггелен, исходя из расчета: по [20]



Реакция (21), с нашей точки зрения, не менее вероятна, чем (17). Присутствие в начале зоны реакции частиц Н и О<sub>2</sub> обеспечивает как

появление радикалов OH и CH по реакциям  $H + O_2 \rightarrow OH + O$  и  $C_2 + OH \rightarrow CO + CH$ , так и  $HO_2$  по реакции  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ . Таким образом, появление электронов в начале зоны реакции с равным основанием (пока нет более прямых доказательств) может быть приписано реакциям (17) и (21). С энергетической стороны реакция (21) идет легче, чем (17). К сожалению, присутствие радикалов  $HO_2$  не обнаруживается в видимом спектре и это очень затрудняет их определение. Однако масс-спектроскопия показывает присутствие радикалов  $HO_2$  в реакции атомарного водорода с кислородом [22]. Что касается реакции (22), то она требует энергии не больше, чем (17), а последующая стадия образования иона  $H_3O^+$  должна идти также с выделением энергии



Работы последнего времени, направленные на уточнение первичной реакции ионизации, не принесли определенности. Булевиц [23] из того, что ионизация в пламени на одну молекулу пропорциональна числу атомов C в молекуле, заключает, что в ионизации участвуют частицы с единичными атомами C. Это согласуется с реакцией (17). Но, с другой стороны, добавка в пламя  $H_2$  некоторых соединений, не содержащих водорода ( $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $CS_2$ ), также вызывает ионизацию; отсюда следует, что для ионизации нет необходимости в C—H-связи в первоначальной молекуле. Клемм и Блэйдс [24] также пришли к выводу, что ионообразование идет не только по механизму (17).

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные позволяют представить энергетически возможный ряд вариантов элементарных реакций с участием атомов и радикалов, существующих в зоне реакции углеводородных пламен и приводящих в итоге к образованию ионов.

**Роль массопереноса в хемиионизации пламен.** Исследования структуры пламен [25] показали, что максимальные концентрации различных атомов и радикалов находятся в различных частях зоны реакции. Радикалы  $C_2$  сосредоточены в начале зоны, CH и атомы H и O — в более горячей части. Обращаясь к реакциям (17) и (21), (22), можно отметить, что максимумы концентраций исходных компонент также находятся в различных частях зоны реакции, следовательно, взаимный перенос этих компонент необходим для осуществления реакции хемиионизации по любому из предложенных механизмов. Впервые на это было обращено внимание в работе [26], показавшей на примере турбулентных пламен связь хемиионизации с массопереносом.

Однако чтобы сделать доказательство более основательным, необходимо показать, что турбулентность не влияет на термическую ионизацию. С этой целью была проведена серия регистраций ионизационного тока в турбулентных и ламинарных пламенах одинаковых смесей в условиях термической ионизации. Работа велась на смесях  $H_2$ —воздух и  $H_2$ —O—Ag. Для удаления возможных следов углеводородов водород при составлении смеси пропускался через ловушку с жидким азотом. Турбулизирующее устройство бомбы аналогично описанному в [27].

На рис. 7. приведены осциллограммы тока термической ионизации в ламинарном и турбулентном пламенах смеси  $2H_2 + O_2 + 12Ag$  с добавкой  $KNO_3$ . Осциллограммы показывают, что термическая ионизация в турбулентном пламени сразу за зоной реакции остается такой же, как и в ламинарном. Напротив, при хемиионизации [26] турбулентные пульсации скорости вызывают интенсивные пульсации ионизированного тока, значительно превышающие ток во фронте ламинарного пламени. Таким образом, представленные здесь опыты с термической ионизацией турбулентных пламен подтверждают, что массоперенос играет важную роль

именно в химической ионизации. Более быстрое нарастание тока термической ионизации в продуктах сгорания соответствует повышению температуры от поджата продукта более быстрому в турбулентном пламени, чем в ламинарном, вследствие увеличения скорости сгорания.

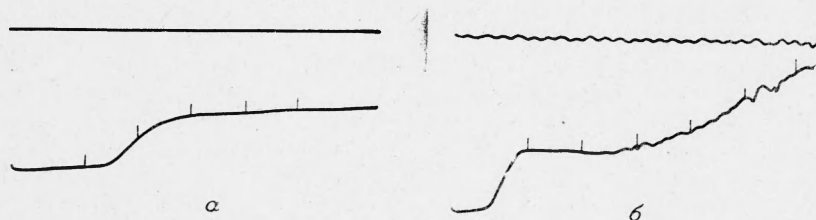


Рис. 7. Осциллограммы тока термической ионизации в пламенах смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 12\text{Ar}$  с добавкой  $\text{KNO}_3$ . Отметки через 0,5 мсек.  
а) ламинарное пламя; б) турбулентное пламя.

Определены константы скорости процесса ионизации калия  $\text{A} \rightarrow \text{A}^+ + e^-$  в пламенах смесей  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$  (Ar, He) в области температур  $1500\text{--}2500^\circ\text{K}$ . Энергия активации этого процесса близка к потенциалу ионизации калия (100 ккал).

Скорость ионообразования во фронте водородного пламени с присадками калия превышала в наших опытах на 0,5—2 порядка скорость чисто термического ионообразования. Предполагаемая причина этого — «рекомбинационная» ионизация калия во фронте пламени, например  $\text{K} + \text{O} + \text{O} \rightarrow \text{K}^+ + \text{O}_2 + e^-$ . Это подтверждается усилением ионизации в зоне реакции при избытке кислорода в гомогенных смесях  $\text{H}_2$  — воздух и  $\text{H}_2$  —  $\text{O}_2$  — (He, Ar) со щелочными присадками.

Коэффициент рекомбинации электронов с ионами калия при  $T = 1700^\circ\text{K}$  близок к  $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ сек}^{-1}$ . Для более точного определения необходимо знать частоту захвата электронов молекулами и атомами в условиях опытов.

Опыты с термической ионизацией турбулентных пламен подтверждают прежний вывод о важной роли массопереноса в химионизации углеводородных пламен.

Поступила в редакцию  
20/III 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Jensen, P. J. Padley. Trans. Farad. Soc. 1966, 62, 8, 2140.
2. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖТФ, 1962, 32, 9, 1074.
3. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. Г. С. Аравин, В. П. Шевелев. ПМТФ, 1962, 2, 20.
5. Э. П. Зимин, В. А. Попов. ПМТФ, 1962, 3, 10.
6. А. М. Гурвич, Ю. Х. Шаулов. Термодинамические исследования методом взрыва. М., изд. МГУ, 1955.
7. Г. Морган, В. Кан. 4-й симпозиум по горению. М., 1958.
8. А. Хейсхорт, Т. Сагден. Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967.
9. J. R. King. Ionization in High Temp Gases. Acad. Press, N. Y.—London, 1963.
10. P. J. Padley, T. M. Sugden. 8-th. Symposium on Combustion, 1962.
11. M. J. Mciwan, L. F. Phillips. Combustion and Flame, 1967, 11, 1, 63.
12. A. N. Hayhurst, N. R. Telford. Nature, 1966, 212, 5064, 813.
13. H. F. Calcote. 9-th Symposium on Combustion, N. Y., 1963.
14. H. F. Calcote, I. L. Rueter. J. Chem. Phys., 1963, 38, 310.
15. J. A. Green, T. M. Sugden. 9-th Symposium on Combustion, 1963.
16. K. N. Vascombe, J. A. Green, T. M. Sugden. Advances in Mass Spectrometry. V. 2, Pergamon Press, Oxford, Lohd. N. Y., Paris, 1963, p. 66.

17. A. Van Tiggelen. Ionization in High Temperature Gases. N. Y.— London, 1963.
18. T. Kinbara, I. Nakamura. 5-th Symposium on Combustion. 1955.
19. A. Van Tiggelen. 9-th Symposium on Combustion. 1963.
20. В. И. Веденеев и др. Энергия взрыва химических связей. Справочник. Под ред. В. Н. Кондратьева. М., 1962.
21. H. F. Calcote. Ionization in High Temperature Gases. Acad. Press, N. Y.— London, 1963, p. 107.
22. S. N. Foner, R. L. Hudson. J. Chem. Phys., 1953, **21**, 1608.
23. E. M. Bulewicz. Nature, 1966, **211**, 5052, 961.
24. R. F. Klemm, A. T. Blades. Nature, 1966, **212**, 5065, 920.
25. А. Гейдон. Спектроскопия и теория горения. М., ИЛ, 1950.
26. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, **38**, 7, 1784.
27. А. С. Соколик, В. П. Карпов, Е. С. Семенов. ФГВ, 1967, **3**, 1, 61.

УДК 532.693

## КОНДЕНСАЦИЯ НА СТЕНКЕ УДАРНОЙ ТРУБЫ ПРИ ДВИЖЕНИИ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ПАРЕ

К. И. Серяков

(Москва)

В последнее время многообразие веществ, теплофизические и иные свойства которых изучаются с помощью техники ударных труб, начинает пополняться за счет таких, которые в обычных условиях находятся в конденсированном состоянии. Для этого их испаряют в объем камеры низкого давления, причем обычно температура ее стенок лишь немного выше точки росы. Прохождение через пар ударной волны приводит к мгновенному увеличению его давления, вследствие чего точка росы может стать выше температуры трубы и на ее стенках начнется выпадение конденсата. Такие условия, когда наблюдалась или должна была происходить конденсация, имели место в экспериментах на ударных трубах, заполненных парами воды [1], ртути [2—4], йода [5, 6], калия [7] и цезия [8].

Уход газа на стенку эквивалентен в некотором смысле его уходу в пограничный слой и так же, как во втором случае, приводит к замедлению роста длины пробки ударно сжатого газа. Достаточно быстрая конденсация может разрушить однородность пробки, состояние газа в которой станет переменным как по длине, так и по радиусу. Но даже в случае слабой конденсации образующаяся на окнах пленка жидкости будет изменять их прозрачность во время выстрела, искажая тем самым результаты оптических (и некоторых иных) исследований.

В случае заполнения ударной волны чистым, без примеси неконденсирующегося газа, паром первоначально скорость конденсации будет определяться частотой столкновения молекул со стенкой, т. е. их средней тепловой скоростью. По мере утолщения жидкой пленки температура ее поверхности увеличивается и когда она сравняется с точкой росы, дальнейший рост будет определяться скоростью отвода тепла в глубь стенки.

Будем считать, что именно второй процесс определяет в основном рост жидкой пленки на стенке. Если это не так, то заведомо имеем случай вырождения пробки в узкий ударный слой, образующийся перед контактной поверхностью. Рассмотрим квазиодномерную задачу, принимая давление газа за ударной волной постоянным по радиусу. Это допущение справедливо при малости радиальной скорости движения газа в сравнении с продольной и означает, что искривление фронта ударной