

10. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. Методические указания к использованию Пакета прикладных термодинамических расчетов (ПППТР) для лабораторных и практических работ.— М.: МИФИ, 1986.
11. JANAF Thermochemical Tables.— Midlen: Dav. Chem. CO., 1960—1970.
12. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике.— М.: Наука, 1977.

Поступила в редакцию 21/1 1988

УДК 536.46

МЕХАНИЗМ ПЕРВИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ХЕМИИОНИЗАЦИИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

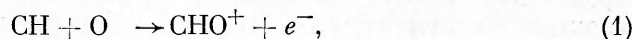
Н. Д. Щербаков, Г. И. Кабичев, В. В. Серов

(Караганда)

Известно, что процесс горения углеводородных топлив сопровождается появлением заряженных частиц. Изучению механизма этого явления уделяется большое внимание. Широкая номенклатура и сверхравновесные концентрации обнаруженных ионов, их пространственное распределение, эффекты влияния на горение внешних электрических и магнитных полей говорят о том, что в пламени одновременно существует несколько механизмов ионообразования [4—5].

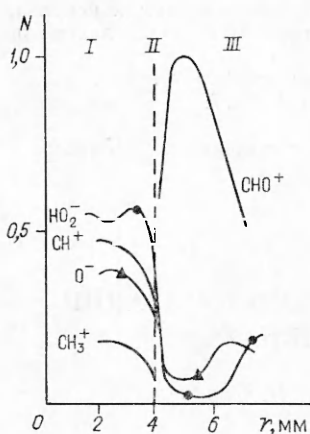
Для удобства дальнейших рассуждений уточним терминологию структуры пламени. Низкотемпературную область пламени со стороны свежей смеси до зоны хемилюминесценции условимся называть зоной подготовки, высокотемпературную область — зоной догорания. В данной статье на основе термодинамических расчетов и анализа пространственного распределения концентраций положительных и отрицательных ионов рассматривается механизм ионообразования в зоне подготовки при горении углеводородных топлив. Выявление этого механизма важно не только с точки зрения исследования дальнейших стадий ионообразования, но и для понимания всего процесса горения.

Обычно предполагается, что источник первичных положительных ионов и свободных электронов — высокотемпературная зона пламени, в которой идут реакции.



Появление положительных ионов в других областях пламени объясняется дрейфом и последующими реакциями ионов CHO^+ и (или) C_3H_3^+ с нейтральными молекулами [1], отрицательных — реакциями диссоциативного прилипания электронов [4, 6].

Рассмотрим возможные процессы ионообразования в зоне подготовки. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что пространственное распределение концентраций положительных ионов в углеводородных пламенах подчиняется следующим общим закономерностям. Для большинства идентифицированных положительных ионов максимумы их концентрации лежат в зонах подготовки или догорания. Пространственное распределение концентраций относительно малой группы положительных ионов характеризуется наличием двух максимумов, находящихся по обе стороны от фронта горения. Однако для тех и для других концентрации резко падают в толще фронта горения (см. рисунок). Это говорит об отсутствии диффузионного переноса ионов через границы фронта горения [2] и, следовательно, процессы ионообразования по разные стороны фронта взаимонезависимы. Установлено, что углеводородно-кислородные ионы, в том числе и CHO^+ , наблюдаются только в зоне догорания [1, 2, 4, 5]. Ион C_3H_3^+ присутствует не во всех



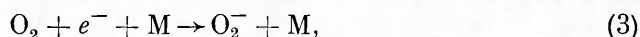
Распределение ионов в пламени пропан-бутана, горящего при атмосферном давлении, на расстоянии 5 мм от устья горелки.

I — зона подготовки; II — фронт горения; III — зона догорания; N — концентрация ионов; r — расстояние от оси горелки.

углеводородных пламенах. В тех случаях, когда он есть, его распределение аналогично распределению CNO^+ [4]. Это означает, что CNO^+ и $C_3H_3^+$, а вместе с ними и реакции (1) и (2) не могут быть первичными в процессах ионообразования в зоне подготовки.

Согласно термодинамическим расчетам [1], средние энергии электронов, появляющихся в реакциях (1) или (2), должны лежать в интервале 0,2—1,2 эВ. Присутствие электронов

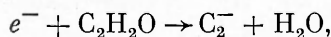
таких энергий должно приводить к существованию в пламени отрицательно заряженных молекул кислорода [7], образующихся в реакции



где M — любая третья частица. Наиболее эффективно реакция идет, если в качестве M выступают молекулы воды. Даже очень малые ее концентрации вызывают значительное увеличение скорости. Так как вода — один из продуктов горения и ион O_2^- обладают низкой подвижностью [7], то реакция (3) должна приводить к заметному росту концентрации O_2^- в зонах подготовки и догорания. В работах [4, 5] приведены данные по наблюдению O_2^- : процесс (3) рассматривается в качестве первичного для образования отрицательных ионов. Однако этот факт не получил подтверждения; ионы O_2^- в пламенах пропан-бутана и метана не обнаружены [3], т. е. существование электронов с энергиями 0—3,7 эВ, при которых идет реакция (3), в зоне подготовки проблематично и соответственно роль O_2^- как первичного маловероятна.

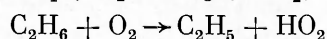
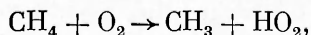
В зоне подготовки появление O^- , OH^- , HO_2^- , CNO^- или хотя бы какого-либо одного из них в реакции диссоциативного прилипания электронов практически невозможно, так как для этого необходимо иметь электроны с энергиями 3,5—10 эВ [7]. Даже если электроны с высокими энергиями появляются в высокотемпературной области пламени, то при дрейфе в зону подготовки из-за столкновений с молекулами они быстро ее теряют, т. е. такие реакции не могут служить причиной появления первичных отрицательных ионов.

По аналогичной причине реакция



приведенная в [8], также не может претендовать на эту роль. Таким образом, традиционная точка зрения, основанная на предположении, что появлению отрицательных ионов предшествует образование в высокотемпературной зоне положительных ионов и свободных электронов по реакции (1) и (или) (2), не позволяет объяснить процессы ионообразования в зоне подготовки.

Присутствие ионов в области подготовки при горении и на очень ранних стадиях процесса медленного окисления [9] можно объяснить тем, что параллельно с первыми шагами цепей химических реакций этих процессов, в частности



и т. д. или в общем виде



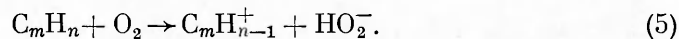
Т а б л и ц а 1

Молекула	I , эВ	I_1 , эВ	I_2 , эВ	$I - I_1$, эВ
CH_4	12,7	9,84	10,4	2,86
C_2H_6	11,5	8,38	10,5	3,12
C_3H_8	11,07	8,10	8,15	2,97
C_4H_{10}	10,63	7,41	7,8	3,22
C_2H_4	10,57	9,5	11,4	1,07
C_3H_6	10,06	8,15	10,2	1,91
C_4H_8	10,6	7,8	9,59	2,8
C_2H_2	11,4	12,2	11,89	-0,8

идут реакции с образованием положительных и отрицательных ионов. Это возможно, если с соответствующими вероятностями химические превращения идут по двум каналам: радикальному и ионному. Очевидно, что ионный канал существенно эндотермический. Наиболее вероятным источником первичных ионов будет реакция, в которой этот канал реализуется с минимальным поглощением энергии. Основная доля последней расходуется на образование положительных ионов, следовательно, с такой точки зрения процессом, ответственным за образование первичного положительного иона в зоне подготовки, будет реакция с образованием частиц с минимально возможным потенциалом ионизации.

Известно [2], что в зоне подготовки присутствуют только углеводородные положительные ионы (см. рисунок). Это говорит о том, что в реакциях первичной хемионизации обязательно должен образовываться какой-либо из них. В связи с этим рассмотрим углеводородные фрагменты с точки зрения определения частиц с минимальным потенциалом ионизации. В табл. 1 приведены потенциалы ионизации I молекул некоторых углеводородных топлив [10], I_1 — этих молекул после отрыва одного атома водорода, I_2 — после отрыва двух атомов водорода и значения $I - I_1$. Для всех веществ потенциалы ионизации после отрыва одного атома водорода минимальны. Таким образом, реакции, в которых из молекул C_mH_n получаются ионы $\text{C}_m\text{H}_{n-1}^+$, энергетически наиболее выгодны. Исключение составляет ацетилен.

Пространственное распределение (см. рисунок) говорит о том, что вероятные претенденты на роль первичного отрицательного иона — HO_2^- и O^- , так как они присутствуют в самых низкотемпературных областях пламени. Однако из термодинамических расчетов следует, что реакции с образованием $\text{C}_m\text{H}_{n-1}^+$ и O^- более эндотермичны, чем реакции с образованием $\text{C}_m\text{H}_{n-1}^+$ и HO_2^- . Таким образом, с точки зрения энергетизатрат реакция хемионизации в зоне подготовки выглядит так:



В пользу этого механизма говорит и то, что для всех исследованных топлив пространственное распределение (см. рисунок) HO_2^- «сопровождается» распределением $\text{C}_m\text{H}_{n-1}^+$ [2, 5, 6].

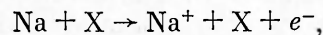
В табл. 2 приведены рассчитанные теплоты реакций ΔH радикального (4) и ионного (5) каналов для некоторых углеводородов. Разность энергий между ионным и радикальным каналами все еще остается достаточно высокой, но уже сравнима с потенциалами ионизации щелочных металлов ($\text{Li} - 5,39$ эВ, $\text{Na} - 5,14$ эВ, $\text{K} - 4,34$ эВ и т. д.).

Известно, что небольшие добавки этих металлов в углеводородные пламена резко повышают степень его ионизации; в пламени появляются значительные концентрации ионов этих металлов [11]. Установлено, что ионизация происходит по реакции первого порядка и зависит только от концентрации атомов щелочного металла. Это свидетельствует о том, что

Т а б л и ц а 2

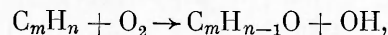
Вещество	ΔH (4), ккал/ моль	ΔH (5), ккал/моль	ΔH (5)– ΔH (4), эВ
CH ₄	55	210	6,8
C ₂ H ₆	51	175	5,4
C ₃ H ₈	51	168	5,1
C ₄ H ₁₀	48	163	5,0
C ₂ H ₄	51	197	6,4
C ₃ H ₆	36	152	5,1
C ₄ H ₈	73	180	4,7

наиболее вероятно, что ответственна за образование этих ионов термическая ионизация [1], например



где X — в принципе любая частица, присутствующая в пламени и имеющая необходимый запас энергии. Также установлено, что введение небольших количеств углеводородов в водородно-воздушное пламя сильно повышает скорость ионизации присадок щелочных металлов [1]. Эти факты говорят о том, что роль частицы X, вероятнее всего, играют молекулы C_mH_n, находящиеся в долгоживущих возбужденных состояниях с энергией ~4,6 эВ. Какой из каналов реализуется, определяется, по-видимому, состоянием вступающих в реакцию частиц C_mH_n; если они находятся в основном состоянии, то реализуется радикальный канал (4), если в возбужденном, то его энергии вполне достаточно для открытия ионного канала (5).

Наряду с предложенными реакциями (4) и (5) в более «горячей» области зоны подготовки представляется возможным существование следующих конкурирующих реакций:



Относительное увеличение затрат на протекание реакций по этим каналам по сравнению с (4) и (5) не превышает 15 %, т. е. этот механизм образования первичных ионов также возможен.

Таким образом, анализ пространственного распределения ионов и данные расчета теплот ионных каналов химических реакций свидетельствуют, по-видимому, о том, что в первичных элементарных актах окисления могут одновременно образовываться положительные и отрицательные ионы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Файнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.
2. Фиалков Б. С., Щербаков И. Д. ЖФХ, 1980, IV, 10.
3. Щербаков И. Д., Оспанов Б. С. // Тез. докл. семинара по электрофизике горения.— Караганда, 1986.
4. Goodings J. M., De Brou G. V., Bohme D. K. Can. J. Chem., 1981, 59, 12.
5. Tanner S. D., Goodings J. M., Bohme D. K. Ibid.
6. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения.— М.: Химия, 1977.
7. Месси Г. Отрицательные ионы.— М.: Мир, 1979.
8. Хвостенко В. И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии.— М.: Наука, 1981.
9. Фиалков Б. С., Шебеко Ю. П., Щербаков И. Д. и др. Хим. физика, 1983, 8.
10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону/Под общ. ред. В. Н. Кондратьева.— М.: Наука, 1977.
11. Степанов Е. М., Дьяченко Б. Г. Ионизация в пламени и электрическое поле.— М.: Металлургия, 1968.

Поступила в редакцию 1/X 1987,
после доработки — 23/V 1988