

**ИЗМЕРЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА  
ИОНООБРАЗОВАНИЯ В ПЛАМЕНИ  
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

*Н. А. Нестерко, В. С. Россихин*

*(Днепропетровск)*

Процессы ионообразования в пламенах представляют большой интерес в новых научно-технических направлениях. В одних случаях желательны повысить степень ионизации, например, в магнитогазодинамических генераторах, в других, наоборот, — необходимо подавить ионизацию, например, в выхлопных газах ракетных двигателей. К сожалению, до сих пор отсутствуют достоверные сведения о механизме ионообразования в пламенах. Важной характеристикой процесса ионообразования в пламенах является энергия активации.

Энергию активации  $E$  можно определить экспериментально из графика зависимости логарифма константы скорости реакции  $k$  от обратной величины абсолютной температуры. Использование этих координат позволяет функциональную зависимость  $\ln k = f(1/T)$  представить в виде прямой линии с тангенсом угла наклона —  $E/R$ , откуда определяется  $E$ . Поскольку концентрации реагирующих веществ не зависят от температуры, то аналогичная функциональная зависимость будет иметь место и непосредственно для скорости процесса — скорости химической реакции. Скорость химической реакции, в свою очередь, связана пропорциональной зависимостью с током ионизации во фронте ламинарного пламени. Такой вывод был сделан в работе [1] на основании анализа зависимостей параметров ионизации во фронте пламени и нормальной скорости распространения пламени от начальных параметров смеси.

В работе [2] рассмотрена роль диффузионного массообмена внутри реакционной зоны в обеспечении специфических реакций ионообразования в пламенах. Авторы этой работы указали на существование непосредственной зависимости скорости ионообразования и создаваемой в пламени максимальной концентрации ионов от интенсивности внутреннего массообмена в реакционной зоне пламени. Внутренний массообмен определяет скорость ионообразования, а внешний — скорость сгорания. Скорость ионообразования будет определять максимально возможный ток в пламени (ток насыщения).

Ток насыщения в пламени получен впервые в работе [3]. Там же описаны метод и схема его измерения в углеводородном пламени при атмосферном давлении. Условия, при которых можно ожидать получение тока насыщения в пламени, обсуждались в [4]. Получить ток насыщения легче в пламенах с низкой степенью ионизации. Это происходит при условии, когда электрические заряды движутся к электродам с настолько большими скоростями, что не вступают в процесс рекомбинации электрических зарядов. Тогда величина тока насыщения будет

однозначно определяться только скоростью ионизации и не будет зависеть от скорости рекомбинации и процесса перезарядки.

По измеренным значениям тока насыщения можно определить [3] одну из важнейших электрических характеристик пламени — скорость ионизации. Ток насыщения, таким образом, может служить мерой непосредственного измерения скорости образования ионов в пламенах. По нашим измерениям, скорость ионизации в зоне реакции ацетилено-воздушного пламени достаточно велика и равна  $10^{15}$ – $10^{16}$   $\text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$  в зависимости от состава смеси. Еще большее значение скорости ионизации в зоне реакции ацетилено-кислородного пламени, по порядку величины она равна  $10^{18}$   $\text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Эти значения заметно превосходят возможную термическую ионизацию продуктов сгорания при температуре, соответствующей температуре газов пламени. Ток насыщения является важным средством изучения кинетики процесса ионообразования в пламенах.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Высокая скорость образования ионов в зоне реакции углеводородного пламени вызвана процессами, связанными с происходящими в ней химическими реакциями.

Работами многих авторов [2 — 6] установлено, что образование ионов в зоне реакции углеводородных пламен связано с химионизацией.

Измерение тока насыщения в различных зонах пламени позволяет наряду с определением скорости ионизации определить другую важную характеристику процесса ионообразования — его эффективную энергию активации. Энергия активации  $E$  находилась с помощью соотношения, связывающего ее с плотностью тока насыщения  $j_n$  и температурой  $T$  газов той области пламени, в которой происходит процесс ионообразования [7]:

$$j_n = K T^n e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где  $n$  — порядок реакции;  $K$  — частота эффективных соударений, зависящая от температуры. Поскольку концентрации реагентов в реакциях ионообразования не известны, то точное определение порядка реакции  $n$  представляет значительное затруднение, однако разумную оценку  $n$  произвести можно. Относительное изменение плотности тока насыщения с температурой характеризуется логарифмической производной  $j_n$  от  $T$ , т. е. величиной

$$\frac{d(\ln j_n)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\left(\frac{E}{R} + nT\right).$$

При  $n=0$  графическая зависимость  $\lg j_n$  от  $\frac{1}{T}$  даст прямую линию с тангенсом угла наклона  $2,3 \operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$ , откуда

$$E = -2,3 R \operatorname{tg} \alpha. \quad (3)$$

Если зависимость  $\lg j_n$  от  $\frac{1}{T}$  линейна, то ошибка в определении  $E$

будет определяться произведением  $nRT$ , которое составит  $\sim 4n$  ккал/моль при температуре пламени  $2000^\circ\text{K}$ . Оценка величины эффективного порядка реакции  $n$  производилась в работе [7] из графической зависимости  $\lg j_n$  от логарифма концентрации углеводорода при постоянных температурах соответствующих пламен. При этом оказалось, что  $n$  изменяется в зависимости от температуры для пропана, метана и этилена. Все результаты лежат в интервале от 0,4 до 0,85. Наличие дробных значений  $n$  указывает на сложный характер реакций, происходящих в углеводородных пламенах. В работе [7] сделано заключение, что эффективный порядок мал и в первом приближении можно принимать его равным нулю.

Авторами также была сделана оценка величины  $n$  по известным значениям плотности тока насыщения для 10- и 15%-ной смеси ацетилено-воздушного пламени, имеющих примерно одинаковую температуру ( $2180^\circ\text{K}$ ). Полученное значение  $n$  было близким к единице ( $n=1,25$ ). Равное единице значение  $n$  было получено по известным значениям скорости распространения пламени для 36- и  $\sim 48\%$ -ной смеси ацетилена с кислородом [8]. Пламена этих смесей имеют примерно одну и ту же температуру —  $3380^\circ\text{K}$ .

Проведенный в работе [9] обзор опытных данных показывает, что в углеводородных пламенах эффективный порядок реакции содержится в пределах  $1 < n < 2$ . Графическая зависимость  $\ln j_n$  от  $\left(n \ln T - \frac{E}{RT}\right)$  не является линейной при  $n$ , отличающемся от нуля. Поскольку  $n$  мало, а отклонения от линейности при его изменении в пределах  $\pm 1$  не очень заметны [7], то в расчетах энергии активации ионообразования порядок реакции  $n$  можно принимать равным нулю, не допуская при этом большой ошибки.

Известные работы по измерению эффективной энергии активации процесса горения углеводородных пламен относятся в основном к области сгоревших газов пламени и не имеют прямого отношения к энергии активации ионообразования в пламенах. Возможные механизмы химических реакций, которые могут вести к ионообразованию в пламенах, обсуждались во многих работах [2, 10], но нигде нет указаний на то, что этот механизм реакций может быть различным для прозрачных пламен различных по количественному составу углеводородно-воздушных смесей. В работе [7] показано также, что эффективная энергия активации процесса образования ионов в пламенах не зависит от состава компонент горючих смесей пропана, метана и этилена с воздухом. В связи с этим представляется, что определение  $E$  можно производить по измеренным значениям плотности тока насыщения в зависи-

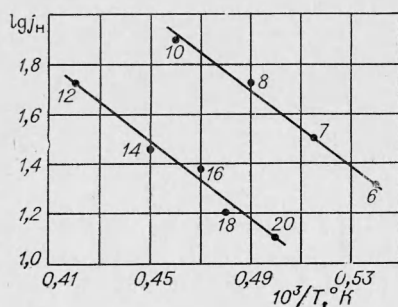


Рис. 1.

мости от температуры газов пламени, варьируя последнюю путем изменения в небольших пределах состава горючих смесей.

Измерение температуры газов пламени производилось методом обращения резонансной линии Na в области максимальной температуры пламени, расположенной несколько выше зоны реакции. На рис. 1 приведены графики зависимости  $\lg j_n$  от  $\frac{1}{T}$  для зоны реакции чистого ацетилено-воздушного пламени отдельно для ин-

тервала изменений состава ацетилено-воздушной смеси от 6 до 10% и от 12 до 20%. Как видно из графиков, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые линии, по тангенсам углов наклона которых были определены энергии активации ионообразования:  $E_1 = 35,65$  ккал/моль (для нижней прямой) и  $E_2 = 34,64$  ккал/моль (для верхней прямой). Среднее значение  $E \approx 35$  ккал/моль. Аналогичная зависимость  $\lg j_n$  от температуры для зоны реакции чистого ацетилено-кислородного пламени в интервале изменения горючих компонент

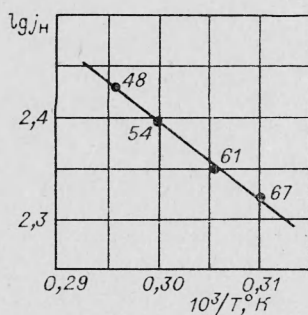


Рис. 2.

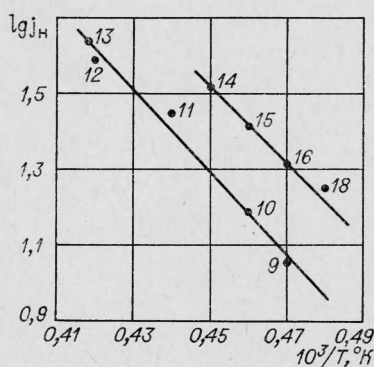


Рис. 3.

от 48 до 67% (рис. 2) позволила определить для зоны реакции этого пламени  $E = 38$  ккал/моль. Графики рис. 3 относятся к зоне сгоревших газов солевого пламени с постоянной добавкой атомов Na. Верхняя прямая соответствует интервалу концентрации ацетилена от 14 до 18% и нижняя — от 9 до 13%. С учетом наклона прямых для зоны сгоревших газов солевого пламени было определено  $E_1 = 46,7$  ккал/моль (верхняя прямая) и  $E_2 = 50$  ккал/моль (нижняя прямая), тогда среднее значение  $E \approx 48$  ккал/моль.

Расчет  $E$  для зоны сгоревших газов чистого 12%-ного ацетилено-воздушного пламени ( $j_n = 2,5$  мка/см<sup>2</sup> и  $T = 2400^\circ K$ ) можно было произвести по формуле (1), если бы была известна постоянная  $K$ ; оценка величины  $K$  была произведена по известным значениям  $E$  и  $j_n$  для зоны реакции этого пламени. Тогда из соотношения

$$E = \frac{(\lg K + n \lg T - \lg j_n) RT}{0,4343} \quad (2)$$

при  $n = 0,6$  [7], было получено  $E = 51$  ккал/моль.

По формуле (2) была подсчитана  $E$  для внешнего конуса 12%-ного ацетилено-воздушного пламени, содержащего большую добавку атомов  $K$  (в пламени  $3,46 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>), которая дает плотность тока насыщения  $j_n = 70,83$  мка/см<sup>2</sup>. Энергия активации оказалась равной 47,6 ккал/моль. При расчете  $E$  здесь принималось во внимание значение  $K$ , вычисленное для зоны сгоревших газов 12%-ного ацетилено-воздушного пламени с присадкой натрия.

Для определения эффективной энергии активации  $E$  в зоне сгоревших газов ацетилено-кислородного пламени были использованы данные нормальных скоростей  $v_n$  пламени для кислородных смесей в зависимости от процентного содержания горючего компонента [8] и

соответствующие им температуры пламени. Графическая зависимость  $\lg v_n$  от  $1/T$  представлена на рис. 4, из которого была определена энергия активации  $E=54$  ккал/моль.

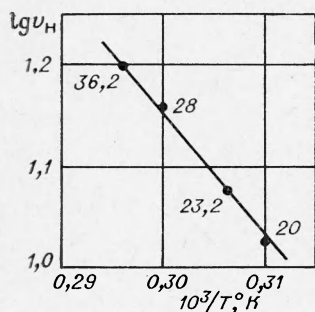


Рис. 4.

Эффективные энергии активации процессов образования ионов в пламенах, полученные из наклонов прямых и вычисленные аналитически, сведены в таблицу.

Каждое значение  $E$  является средним значением из десяти измерений. Возможные ошибки в определении  $E$  обуславливаются в основном ошибками, возникающими при измерении плотности тока насыщения и температуры газов пламени. Оценочный расчет показывает, что ошибка в определении  $E$  не превосходит 10% от измеряемой величины.

Лаутон и Вайнберг [7] производили измерение энергии активации ионообразования в пламенах при атмосферном давлении не под-

разделяя, однако, измерения отдельно для зоны реакции и для зоны сгоревших газов пламени. По-видимому, их результаты следует рассматривать как относящиеся к зоне сгоревших газов пламени. По их измерениям для углеводородно-воздушных пламен  $E$  равна 42 ккал/моль для этилена, 50 ккал/моль для пропана и 54 ккал/моль для метана. Несколько большие значения  $E$  были получены для водородно-воздуш-

#### Эффективная энергия активации процесса ионообразования в пламенах

Пламя	Зона	Присадки металлов	$E$ , ккал/моль
Ацетилено-воздушное	Реакции	—	35,0
	Сгоревших газов	—	51,0
	То же	Na	48,0
	"	K	47,6
Ацетилено-кислородное	Реакции	—	38,0
	Сгоревших газов	—	54,0

ных пламен с добавками (до 1%) углеводородов: этилена (56 ккал/моль), пропана (58 ккал/моль) и метана (57,5 ккал/моль). Сопоставление полученных значений  $E$  с данными этих авторов можно привести только для зоны сгоревших газов ацетилено-воздушного пламени без присадок щелочных металлов. Нетрудно заметить их удовлетворительное согласие. Однако определенные значения  $E$  для зоны реакции не только ацетилено-воздушного, но и более высокотемпературного ацетилено-кислородного пламени намного ниже значений  $E$ , приведенных в работе [7]. Сами авторы этой работы несколько удивлены тем, что полученные ими значения  $E$  намного больше энергии активации реакций, в которых участвуют радикалы.

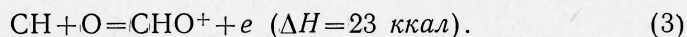
Переход от зоны реакции к зоне сгоревших газов пламени сопровождается резким изменением энергии активации. Это может служить указанием на то, что механизм ионообразования в этих зонах пламени различный. Поскольку в пламени без присадок процесс ионизации происходит в зоне реакции, то значения  $E$ , непосредственно относящиеся к зоне реакции, очевидно, имеют наибольшую ценность для характеристики процесса ионообразования в пламени.

Из формулы (2) следует, что при неизменном  $T$  с ростом  $j_n$   $E$  должно убывать. Это в общем согласуется с нашими результатами определения  $E$ , поскольку в пламенах с присадками щелочных металлов Na и K значение  $E$  меньше, чем в соответствующей зоне чистого пламени. В ацетилено-воздушном пламени энергия активации несколько ниже значения  $E$  для ацетилено-кислородного пламени с более высокой температурой.

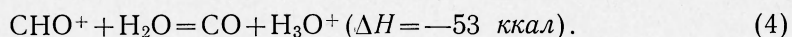
В работе [11] производилось сравнительное исследование ионизации в пламенах  $C_2H_2$  с кислородом и  $C_2H_2$  с закисью азота. Была определена концентрация ионов в зоне реакции. Эта величина была использована для определения энергии активации реакции разветвления цепи с помощью полуэмпирических уравнений, включающих скорость распространения пламени, среднюю температуру в зоне реакции, концентрацию реагирующей смеси и порядок реакции разветвления. Вычисленные таким способом значения  $E$  равны (39,6–49 ккал/моль) для смеси  $C_2H_2 - O_2 - N_2$  и  $52 \div 77$  ккал/моль для смеси  $C_2H_2 - N_2O - N_2$ . Если рассматривать эти величины как относящиеся к зоне реакции пламени, то они также несколько выше определенного авторами значения  $E$  для зоны реакции ацетилено-воздушного пламени.

Радикалы CN, OH и  $C_2$  часто относят к числу возможных реагирующих компонент в процессах, которые ведут к образованию ионов в пламенах. В связи с этим представляет интерес произвести сопоставление полученных значений  $E$  с энергиями активации, определенными в [12] из температурной зависимости излучения возбужденных радикалов. Для OH, CN и  $C_2$  были получены [7] значения  $E$ , равные  $68 \pm 10\%$ ,  $65 \pm 10\%$  и  $64 \pm 10\%$  ккал/моль соответственно, в метано-кислородноазотных смесях и в ацетилено-кислородном пламени: для CN ( $\lambda$  4315 Å) — 40 ккал/моль,  $C_2$  ( $\lambda$  4737 Å) — 45 ккал/моль и OH ( $\lambda$  3064 Å) — 22 ккал/моль [12]. Как видно, определенное в настоящей работе значение  $E$  для зоны реакции ацетилено-кислородного пламени в пределах ошибки опыта совпадает с энергией активации, полученной на основе спектроскопических данных излучения возбужденного радикала CN в этом же пламени.

В литературе неоднократно обсуждались возможные механизмы реакции хемиионизации в пламенах. Масс-спектрометрические отождествления ионов [13, 14] в реакционной зоне углеводородного пламени показали, что они в основном состоят из ионов  $H_3O^+$  и его гидрата  $H_5O^+$  и в меньшем количестве из ионов  $CHO^+$ . Была предложена реакция [15], которая является возможным источником первичного ионообразования в пламенах:



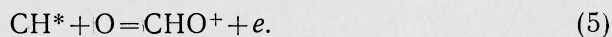
Вторичный ион  $H_3O^+$  возникает в результате перезарядки



Согласно реакции (3), невозбужденный радикал CN и атомарный кислород реагируют с образованием ионизованного радикала. Известно [16], что энергия ассоциации радикала CN и O приблизительно равна потенциалу ионизации радикала CHO. Освобождаемый при реакции (3) электрон имеет очень малую энергию, поэтому он не может внести существенный вклад в увеличение ионизации газов пламени. Тепловые эффекты реакций (4) и (6) были определены в работе [2] с использо-

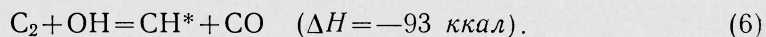
ванием современных данных по энергиям связи. Энергетически реакция (3) является приемлемым механизмом химионизации, однако она не может служить основным поставщиком ионов в пламенах.

К числу возможных ионообразующих реакций относится реакция с участием возбужденного радикала  $\text{CH}^*$  [17]



С нашей точки зрения реакция (5) является более вероятным механизмом первичного ионообразования в зоне реакции пламени. Это мнение подтверждается прежде всего тем, что численные значения энергии активации образования возбужденного радикала  $\text{CH}$  и энергии активации процесса образования ионов в зоне реакции ацетилено-кислородного пламени примерно одинаковы. Подтверждением такого вывода служит и тот экспериментальный факт [18], что максимальная концентрация ионов в зоне реакции углеводородного пламени соответствует той ее части, где наблюдается наиболее интенсивное излучение радикалов  $\text{CH}$ .

Участвующие в первичной реакции ионообразования радикалы  $\text{CH}$  возникают в зоне реакции углеводородного пламени в ходе реакции [19, 20]:



В углеводородном пламени концентрация радикалов  $\text{CH}^*$  высока и они образуются в ходе реакции (6) непосредственно в возбужденном электронном состоянии [21, 22]. В частности, в работах [20, 21] было показано, что дополнительный подвод энергии в зону реакции ацетилено-воздушного пламени с помощью высокочастотного разряда не вызывает смещения радиационного равновесия радикалов  $\text{CH}$  и изменения интенсивности испускания соответствующих им полос. Для сравнительно бедных горючим смесей интенсивность полос  $\text{CH}$  с разрядом и без разряда оставалась неизменной. Это свидетельствует о ничтожно малой концентрации радикалов  $\text{CH}$  в невозбужденном состоянии. Очевидно их концентрация настолько мала, что они не проявляются в спектрах поглощения стационарных углеводородных пламен. По этой причине реакцию (3) нельзя считать основной в числе возможных механизмов первичного ионообразования в пламенах. Только сравнительно высокие концентрации возбужденных радикалов  $\text{CH}$  в ходе реакции (5) в состоянии обеспечить высокую ионизацию, характерную для зоны реакции углеводородного пламени.

## ВЫВОДЫ

1. Ток насыщения служит мерой непосредственного определения энергии активации ионообразования в пламени. Знание энергии активации ионообразования необходимо для установления реакций, ведущих к первичному образованию ионов в пламенах.

2. Измерены энергии активации процессов образования ионов в зоне реакции и в зоне сгоревших газов ацетилено-воздушного и ацетилено-кислородного пламен. Механизм ионообразования в этих пламенах является единым, поскольку численные значения  $E$  для соответствующих зон этих пламен мало отличаются между собой, несмотря на заметное различие в их температурах.

3. Переход от зоны реакции к зоне сгоревших газов пламени сопровождается резким изменением энергии активации ионообразования. Это служит указанием на то, что механизм образования ионов в этих частях пламени различный.

4. Присадки щелочных металлов (Na, K) понижают энергию активации в зоне сгоревших газов ацетилено-воздушного пламени, очевидно, за счет появления нового механизма образования ионов, отличного от механизма ионообразования, происходящего в этой зоне пламени в отсутствие присадок металлов.

5. Близость значения энергии активации образования возбужденного радикала  $\text{CN}$  со значением энергии активации ионообразования в зоне реакции ацетилено-кислородного пламени указывает на возможную связь процесса ионизации с процессом возбуждения  $\text{CN}$ . Возбужденный радикал  $\text{CN}$  является наиболее вероятным источником ионообразования в зоне реакции пламени.

Поступила в редакцию  
12/VII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Иноземцев. Изв. АН СССР. ОТН. Энергетика и автоматика, 1960, 2, 59.
2. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, 38, 7.
3. В. С. Россихин, Н. А. Нестерко. ЖФХ, 1957, 31, 12, 2663.
4. Н. А. Нестерко, В. С. Россихин. Тр. Одесского гос. ун-та им. И. И. Мечникова, сер. физич., 1960, 150, 7, 193.
5. В. С. Россихин, А. К. Протопопов, И. Л. Цикора. Научн. зап. Днепропетровского гос. ун-та, 1948, 34, 19.
6. H. Calcote. Combustion and Flame, 1957, 1, 4, 385.
7. J. Lawton, F. J. Weinberg. Proc. Roy. Soc., 1964, A277, 468.
8. А. А. Алиев, А. И. Розловский, Ю. Х. Шаулов. Докл. АН СССР, 1954, 99, 4, 559.
9. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 188.
10. H. F. Calcote. 8-th Symposium on Combustion, Baltimore, 1962, 184.
11. J. Poncelet, R. Berendson, A. Van Tiggelen. 7-th Symposium on Combustion, London, 1959, 256.
12. A. Van Tiggelen, A. Fengier. Rev. de l'institut Frans. Petrobe, 1965, 1135.
13. P. F. Knewstubb, T. M. Sugden. 7-th Symposium (International) on Combustion, London, 1959, 247.
14. J. Deckers, A. Van Tiggelen. 7-th Symposium (International) on Combustion, London, 1959, 254.
15. H. F. Calcote. 9-th Symposium (International) on Combustion, N. Y. and London, 1963, 622.
16. М. Аттард. Магнитогидродинамическое преобразование энергии. Тр. международного симпозиума. Париж, 1964. Под ред. В. А. Попова. Ч. 1, М., 1966.
17. A. Fontijn, W. J. Miller, J. M. Hogan. 10-th Symposium (International) on Combustion, 1965, 605.
18. T. Kinbara, J. Nakamura, H. Ikegami. 7-th Symposium (International) on Combustion, London, 1959, 263.
19. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. ИЛ, 1959.
20. В. С. Россихин, И. Л. Цикора. ЖФХ, 1955, 29, 6, 1080.
21. В. С. Россихин. Научн. зап. Днепропетровского гос. ун-та, 1957, 72, 8, 33.
22. N. R. Mukherjee, T. Fueno, H. Eyring, T. Ree. 8-th Symposium (International) on Combustion, Baltimore, 1962, 1.