

Переходя к сравнению с экспериментом, необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, развитая в данной работе модель не учитывает вращение молекул и влияние дополнительных каналов диссоциации из-за наличия возбужденных электронных термов молекулы. Учет этих факторов, как известно [6], приводит к увеличению K_g^* (поправочные множители $g_{вр} g_{эл}$). В связи с этим измеренные в опытах значения K_g^* следует при подстановке в (9), (12), (13) уменьшить путем деления на $g_{вр} g_{эл}$. В случае O_2 при $T \leq 10\,000^\circ K$ $g_{вр} g_{эл} \approx 7$. Во-вторых, будем иметь в виду, что D^* отличается от энергии диссоциации D примерно на величину kT ($D^* = D - kT$) [6].

Сравнение экспериментальных и расчетных кривых разверток поглощательной способности в газе за фронтом ударной волны указывает на удовлетворительное согласие во всей неравновесной области течения (рис. 2,а). Здесь же показано полученное из расчета изменение со временем поступательной и колебательной температуры (рис. 2,б), а также концентрации атомов кислорода (рис. 2,в) в этой области. Отметим, что учет множителей $g_{вр} g_{эл}$ оказался при этом необходим, поскольку без этого достигнуть согласия не удается (штрих-пунктирные линии на рис. 2).

Поступила в редакцию
20/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. Е. В. Ступоченко, М. Н. Сафарян. Теор. и эксп. химия, 1966, 2, 783.
3. А. И. Осипов, Н. А. Генералов. ФГВ, 1966, 2, 2, 83.
4. А. И. Осипов. Теор. и эксп. химия, 1966, 2, 649.
5. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 1097.
6. Е. Е. Никитин. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. М., «Наука», 1964.

УДК 536.463+533.9.07

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИОНООБРАЗОВАНИЯ В АЦЕТИЛЕНО-ВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ

В. И. Твердохлебов, Н. Н. Чиркин
(Днепропетровск)

В области давлений от 30 до 85 мм рт. ст. найдено, что зависимость скорости ионизации от давления имеет вид $q \sim p^{0,56}$. Определена эффективная энергия активации процесса ионообразования невозмущенного ацетилено-воздушного пламени ($E_u = 17,9 \pm 1,8$ ккал/моль) и пламени с добавками некоторых углеводородов и солей щелочных металлов, свинца и окиси висмута.

Механизм образования ионов в углеводородных пламенах и роль ионов в процессе горения имеют первостепенное значение в изучении низкотемпературной плазмы пламен. В работах [1—3 и др.] был предло-

жен ряд механизмов ионообразования, в основе которых лежит химионизация. Многие авторы [4, 5] указывали на тесную связь химионизации и химовозбуждения.

Для исследования процесса ионообразования в ацетилено-воздушном пламени низкого давления был использован метод тока насыщения. Измерения проводились в барокамере прямоугольной формы ($400 \times 400 \times 600$ мм), изготовленной из стального листа толщиной 4 мм. В верхней ее части была установлена горелка плоского пламени цилиндрической формы диаметром $d=80$ мм. Скорость потока предварительно приготовленной горючей смеси регулировалась игольчатым вентилем.

Температура пламени измерялась платина-платинородиевой (90% Pt+10% Rh) термопарой с диаметром королька 60 мк. Применялись покрытые кварцем и непокрытые термопары. Во всех случаях вводилась радиационная поправка.

Плоскопараллельные электроды с охранными кольцами служили датчиком тока насыщения. Чтобы предупредить разогрев электродов и возникновение термоэлектродной эмиссии, датчик тока насыщения с определенной скоростью проносился через исследуемую область пламени. Ток в цепи датчика предварительно усиливался, а затем регистрировался осциллографом $H=700$.

С помощью соотношения

$$q = \frac{I_n}{lS} \quad (1)$$

легко определить скорость ионизации q , если известна сила тока насыщения I_n (l — расстояние между электродами, S — рабочая поверхность электрода).

На рис. 1 показан график зависимости $\lg I_n = f(\lg p)$, который построен при неизменном составе горючей смеси (стехиометрический состав) и постоянной температуре, равной $T=1650^\circ \text{K}$. График представлен хорошо выраженной прямой с наклоном $n=0,56 \pm 0,05$. Полученный результат говорит о том, что скорость ионизации возрастает с увеличением давления по закону

$$q \sim p^{0,56} \quad (2)$$

Если предположить, что зависимость (2) сохраняется и в области давлений от 100 мм рт. ст. до 1 ат, то значение скорости ионизации, экстраполированное к атмосферному давлению, будет равно $q \approx 2 \cdot 10^{14}$ 1/см³·сек. Полученное значение q хорошо согласуется с данными [6] на порядок меньше значений, приведенных в [7, 8] для ацетилено-воздушного пламени и в [1, 9] для пропанно-воздушного пламени.

Ионы в пламени образуются в результате химионизации, поэтому зависимость $q=f(T)$ должна иметь вид закона Аррениуса. Учитывая, что скорость ионизации и сила тока насыщения связаны соотношением (1), получим

$$I_n = Z \exp(-E_u/RT), \quad (3)$$

где E_u — эффективная энергия активации; T — абсолютная температура; Z — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная.

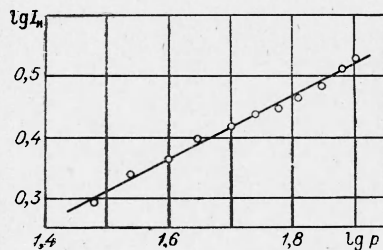


Рис. 1. График зависимости $\lg I_n$ от $\lg p$.

Графическая зависимость $\lg I_n$ от $1/T$ для ацетилено-воздушного пламени с добавками некоторых углеводородов представлена на рис. 2. Во всех случаях все точки хорошо укладываются на прямой, наклон которой дает значение энергии активации процесса ионообразования. Результаты измерения величины E_u в ацетилено-воздушном пламени (стехиометрический состав) без добавок и с добавками некоторых углеводородов даны в табл. 1. Концентрация добавляемых углеводородов составляла около 1% ($P=30$ мм рт. ст.). Приведенные в таблице значения энергии активации являются средними, не меньше десятка измерения; ошибка измерений 10%.

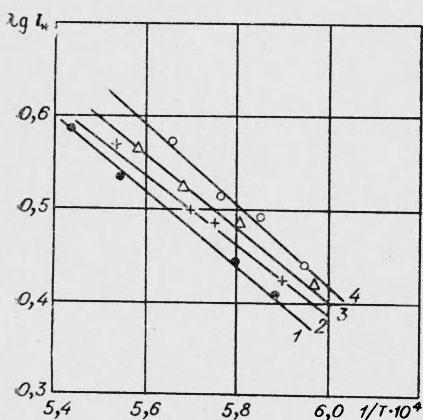


Рис. 2. График зависимости $\lg I_n$ от $1/T$ для ацетилено-воздушного пламени.

1 — метанол; 2 — метан; 3 — муравьиная кислота; 4 — изоамиловый спирт.

Анализ табл. 1 показывает, что E_u в пределах ошибок измерения остается одинаковой как в пламени без добавки, так и в пламени с добавками. Значение E_u на порядок меньше значений потенциалов ионизации тех молекул, из которых могут возникать ионы. Это является прямым доказательством образования в пламени в результате химионизации. То, что добавка в ацетилено-воздушное пламя некоторых углеводородов не сказывается на величине E_u , подтверждает известное мнение [1, 2] о том, что для всех углеводородных топлив действует единый механизм ионообразования.

Для выяснения механизма ионизации в пламенах с добавками солей щелочных металлов и некоторых других элементов важное значение приобретают сведения об энергии активации процесса ионообразования.

Таблица 1

Добавка	E_u , ккал/моль
Без добавки	17,9
Метан	17,5
Метанол	18,4
Изоамиловый спирт	19,2
Муравьиная кислота	18,0

Таблица 2

Добавка	Молекулярная концентрация металла C , %	E_u , ккал/моль
Na_2CO_3	0,08	18,5
$CsNO_3$	0,086	18,4
$PbCO_3$	0,13	19,1
Bi_2O_3	0,19	17,5

В табл. 2 приведены сведения об энергии активации процесса ионизации пламени, содержащем некоторые добавки. Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что E_u в пределах ошибок измерения имеет одно и то же значение как в пламени с добавками, так и без них.

С помощью метода тока насыщения найдено, что скорость ионизации ацетилено-воздушного пламени без добавок и с добавлением небольшого количества щелочных металлов ($C < 0,1\%$) и некоторых других элементов остается одинаковой. В то же время в ацетилено-воздуш-

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.