

трации  $O_2$  и максимума для концентрации  $NO_2$ . Можно отметить первую узкую зону изменения концентраций  $NH_3$ ,  $HClO_4$ ,  $ClO_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_2$  (ширина  $\sim 0,1$  мм) и следующую за ней широкую зону уменьшения концентрации  $NO_2$  с одновременным увеличением концентраций  $NO$  и  $O_2$  ( $\sim 1,5$  мм). Как следует из температурного профиля, максимальный темп роста температуры наблюдается лишь в первой узкой зоне.

Заметим, что разбаланс по элементам N, H, Cl, O, вычисленный по составу продуктов горения в сечении, отстоящем от поверхности горения на 0,3 мм (т. е. в зоне, где практически отсутствуют градиенты концентрации), мал и составляет  $\pm 3\%$ . Это служит доказательством достаточной точности проведенных анализов.

Авторы выражают благодарность Т. Н. Воробьевой за помощь в проведении количественного анализа.

Поступила в редакцию 14/1 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Hall, G. S. Pearson. Oxidation and Combustion Rev. 1968, 3, 129.
2. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Сб. переводов. Новосибирск: Наука, 1970.
3. Гайрао, Вильямс. РТК, 1971, 9, 7.
4. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.
5. О. П. Коробейничев, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян. ФГВ, 1972, 8, 3, 378.
6. E. E. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Comb. Flame, 1962, 6, 21.
7. J. B. Levy, R. Friedman. 8-th Symp. (International) on Comb. Baltimore, 1962, 663.
8. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
9. О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида. ФГВ, 1981, 17, 2.
10. P. W. M. Jacobs, G. S. Pearson. Comb. Flame, 1969, 13, 4, 419.

УДК 537.56

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

*Г. С. Аравин, П. А. Власов, Ю. К. Карасевич, Е. В. Маколкин  
М. Г. Нейгауз  
(Москва)*

Горение углеводородных топлив характеризуется сверхравновесной ионизацией нетермического происхождения [1, 2]. Исследование ее кинетики в условиях пламен представляет большие трудности вследствие обычно малой протяженности зоны химического превращения и значительных градиентов концентраций и температур. Поэтому представляется целесообразным изучать ионизацию в гомогенных условиях, за фронтом относительно слабой ударной волны, где концентрация частиц и температура практически постоянны в сравнительно большом объеме и интервале времени. Это и составляет цель настоящего исследования.

Имеющиеся в этом направлении работы с химически реагирующими смесями, включая и исследования по кинетике ионизации в периоде индукции, немногочисленны [3] и относятся, насколько нам известно, в основном к ацетилено-кислородным смесям. В данном случае в качестве объекта исследования выбран метан, для которого надежнее, чем для других, более сложных углеводородов, установлен механизм окисления и горения [4].

## Методика измерений

Исследование проводилось на ударной трубе, описанной в [5], за отраженными ударными волнами в интервале температур 2250—2750 К при давлении 1013,25 гПа с использованием смесей 0,75%  $\text{CH}_4 + 3\% \text{O}_2$ , 0,5%  $\text{CH}_4 + 2\% \text{O}_2$  и 0,2%  $\text{CH}_4 + 0,8\% \text{O}_2$ , разбавленных аргоном; толкающий газ — гелий. Камера низкого давления перед опытом откачивалась масляным насосом ВН-2 до остаточного давления 6,7 Па. Момент прихода отраженной ударной волны в измерительное сечение, отстоящее от торца трубы на расстоянии 10 мм, фиксировался осциллографом с помощью датчика давления, изготовленного на основе керамики ЦТС-19, диаметром 3 мм.

Сильное разбавление реагентов аргоном и достаточно высокая начальная температура позволяют считать, что реакции происходят при условиях, близких к изотермическим, которые определяются термодинамическими параметрами смесей за фронтом ударной волны. Последние рассчитывались на ЭЦВМ «Мир» в приближении одномерной теории ударной трубы, необходимые данные взяты из [6]. Исследуемые смеси нагревались так, чтобы не происходило существенных реакций за падающими ударными волнами и очень быстрых реакций за отраженными волнами.

Для измерения параметров плазмы разработан радиоинтерферометр (рис. 1) на длине волны 1,6 см, измерительное плечо которого содержит в качестве зондирующего устройства двухпроводную линию, обеспечивающую хорошее (порядка нескольких миллиметров) пространственное разрешение и четко определенную связь между параметрами плазмы и волны [7]. Упомянутая линия состоит из двух проволочек диаметром 0,3 мм из нержавеющей стали, присоединенных с помощью плоских конусных пластинок к волноводам на расстоянии 4,5 мм одна от другой и натянутых перпендикулярно направлению скорости распространения ударной волны в секции наблюдения. Последняя выполнена из фторопласта в виде полого цилиндра (толщина стенок ~15 мм) с внутренним диаметром, как и трубы, 80 и длиной 115 мм. Модулированный прямоугольными импульсами СВЧ-сигнал от клистронного генератора через вентили и направленный ответвитель подавался в измерительное и опорное плечи, образующие мостовой фазочувствительный интерферометр.

Сигналы, несущие информацию о фазе и затухании СВЧ-волны, снимались с двух детекторов, включенных в измерительный тракт через подвижные зонды двухзондовой волноводной секции. Первоначальная калибровка системы сводилась к балансировке моста с помощью аттенюатора и фазовращателя и установке зондов на середины линейных

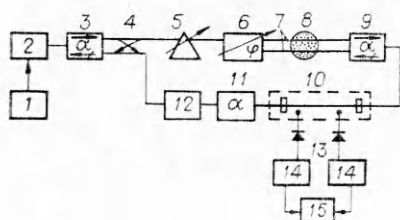


Рис. 1. Схема интерферометра. 1 — модулятор (генератор Г5-6А); 2 — клистронный генератор; 3, 9, 11 — ферритовые вентили; 4 — направленный ответвитель; 5 — калиброванный аттенюатор; 6 — фазовращатель; 7 — двухпроводная линия; 8 — исследуемая плазма; 10 — двухзондовая волноводная секция; 12 — компенсатор электрической длины; 13 — зонды с детектором; 14 — усилитель; 15 — индикатор (осциллограф С8-11).

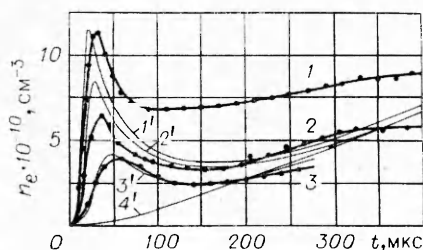


Рис. 2. Экспериментальные (1, 2, 3) и расчетные (1', 2', 3') профили концентрации электронов  $n_e$  и ионов  $n_{\text{Na}^+}$  (4') за отраженными ударными волнами при 2750 К и  $p = 1013,25$  гПа.

1, 1' — 0,75%  $\text{CH}_4 + 3\% \text{O}_2$ ; 2, 2' — 0,5%  $\text{CH}_4 + 2\% \text{O}_2$ ; 3, 3' — 0,2%  $\text{CH}_4 + 0,8\% \text{O}_2$ ; 4' — расчетный профиль концентрации положительных ионов натрия  $n_{\text{Na}^+}$ .

участков кривой распределения амплитуд поля в тракте. Измерительная система позволяет одновременно осуществить электромагнитное и электростатическое зондирование плазмы совмещением двухпроводной линии с электростатическим зондом [8].

Погрешность измерительной системы оценивалась экспериментально в статических условиях по измерениям на диэлектрических образцах (жидких и твердых) с известными параметрами и составила 3—5%. С целью минимизации динамической погрешности приемно-усилительная часть каждого из зондов выполнялась полностью идентичной и с полостью пропускания, обеспечивающей неискаженное воспроизведение перепадов сигналов микросекундной длительности.

Концентрация электронов  $n_e$  и эффективная частота их соударений с другими частицами  $\nu_{эф}$  определялись из измеренных значений модуля и фазы коэффициента передачи по данным градуировки тракта и рабочим осциллограммам сигналов с зондов [9].

### Результаты экспериментов

На рис. 2 приведены экспериментальные профили ионизации за отраженными ударными волнами для различных метано-кислородных смесей, разбавленных аргоном. Видно, что концентрация электронов  $n_e$  возрастает от нуля до максимума за 30—60 мкс, затем спадает до минимума к моменту времени 100—150 мкс, после чего вновь возрастает в пределах наблюдения 260—400 мкс. При этом максимум концентрации электронов для смесей 1—3, составляя величину  $1,15 \cdot 10^{11}$ ;  $6,5 \cdot 10^{10}$  и  $4 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, с уменьшением содержания метано-кислородной смеси в аргоне уменьшается и наступает несколько позднее. Это указывает на то, что в данных опытах ионизируется непосредственно рабочая смесь и что обычные неконтролируемые загрязнения из атмосферного воздуха, со стенок трубы и от масляных насосов в этой неравновесной области не играют существенной роли в процессах ионизации.

Значения максимальных скоростей изменения концентрации электронов  $w_{e \max}$ , полученных из экспериментальных профилей, с уменьшением содержания смеси в аргоне уменьшаются от  $1,2 \cdot 10^{16}$  до  $1,4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>, а выход электронов  $\eta$ , определяемый как отношение максимальной концентрации электронов к начальной концентрации ме-

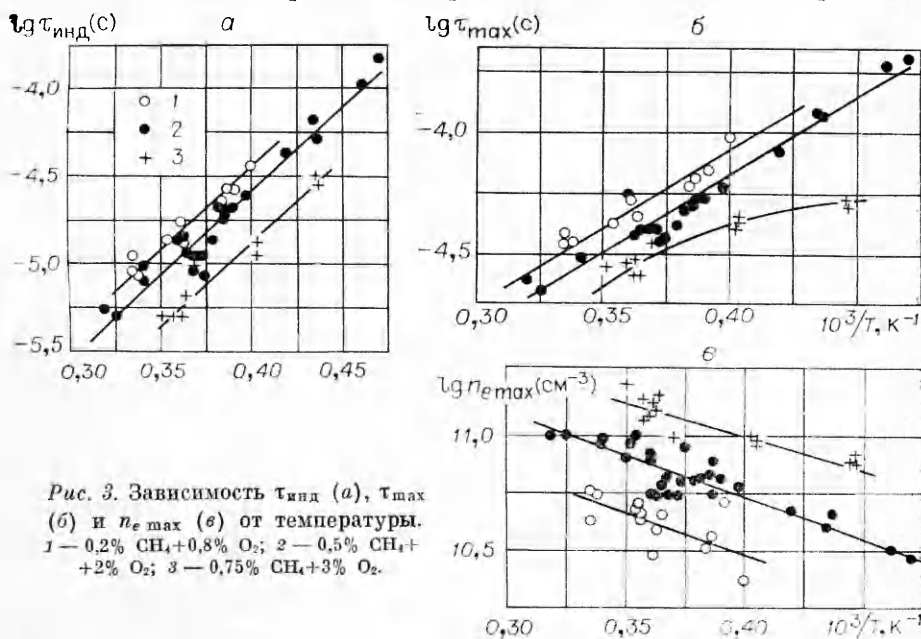


Рис. 3. Зависимость  $\tau_{инд}$  (а),  $\tau_{max}$  (б) и  $n_{e \max}$  (в) от температуры. 1 — 0,2%  $CH_4$ +0,8%  $O_2$ ; 2 — 0,5%  $CH_4$ +2%  $O_2$ ; 3 — 0,75%  $CH_4$ +3%  $O_2$ .

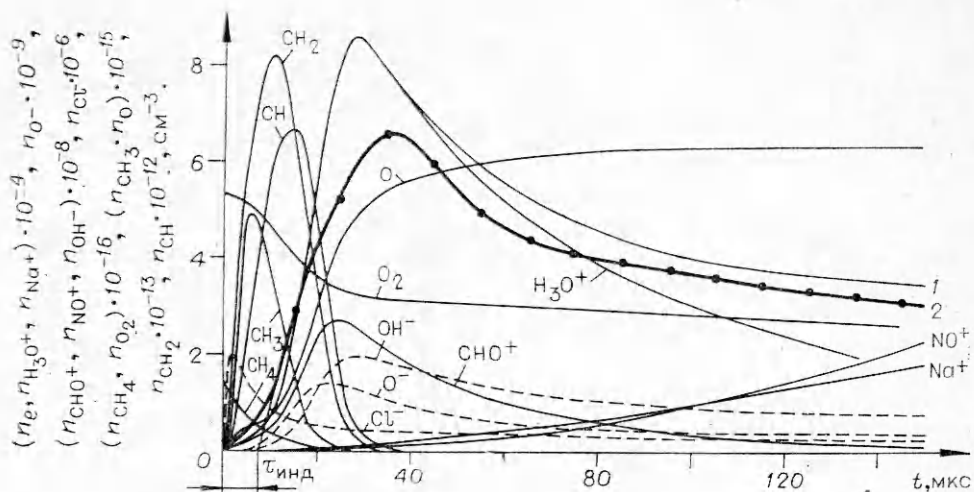


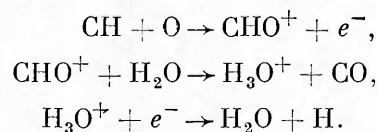
Рис. 4. Расчетный (1) и экспериментальный (2) профили концентрации электронов, а также расчетные профили других наиболее важных частиц, участвующих в процессе ионизации смеси 0,5%  $\text{CH}_4 + 2\%$   $\text{O}_2$  с аргоном, при 2750 К.

тана  $n_{\text{CH}_4}^0$  возрастает в пределах  $(5 \div 7,5) \cdot 10^{-6}$  молек $^{-1}$ ,  $v_{\text{эфф}} = (3 \div 6) \cdot 10^{10}$  с $^{-1}$ .

На рис. 3 для рассматриваемых смесей с аргоном представлена экспериментальная температурная зависимость различных величин, характеризующих профили ионизации за ударной волной, — времени индукции для электронов  $\tau_{\text{инд}}$ , определяемого, как показано на рис. 4, времени достижения максимальной концентрации электронов  $\tau_{\text{max}}$  и абсолютной величины этой концентрации  $n_{e \text{ max}}$ .

### Кинетический расчет процесса ионизации

**Исходные положения и данные.** В настоящее время механизм химической ионизации и последующей рекомбинации представляется в виде следующих основных стадий [11]:



Этот механизм наряду с механизмом окисления метана [10] положен в основу кинетического расчета, в котором одновременно с химическими превращениями нейтральных частиц включены и процессы с участием электронов и однозарядных положительных и отрицательных ионов, т. е. рассмотрена наиболее полная кинетическая модель окисления метана. Дополнительно учтена ионизация и неизбежных естественных загрязнений исследуемых смесей в условиях опытов. При этом принято, что относительный суммарный уровень загрязнений, равный  $10^{-3}$ , состоит из 40%  $\text{H}_2\text{O}$ , 35%  $\text{N}_2$ , 15%  $\text{O}_2$ , 5%  $\text{CH}_4$ , 4,9%  $\text{CO}_2$  и 0,1%  $\text{NaCl}$  [11].

Имея в виду, что время пребывания сжатого газа при постоянных условиях давления и температуры (рабочее время) в опытах составляет около 600 мкс, медленные прямые процессы механизма [10], а также многие обратные процессы в рассчитываемой неравновесной области не учитывались. Особое внимание обращено на возможные процессы, ведущие к возникновению и расходованию радикала метина  $\text{CH}$  и атомарного кислорода  $\text{O}$ , необходимых для производства первичного акта химической ионизации. Поэтому дополнительно включен ряд реакций, существ-

венных для ионизации, но второстепенных по отношению к процессу окисления метана в целом.

Далее внесены элементарные процессы, связанные с участием заряженных частиц — электронов и различного рода однозарядных положительных и отрицательных ионов. Сюда включены процессы ионизации нейтральных компонентов при ударе тяжелых частиц (атомов и молекул) и электронном ударе, ассоциативной ионизации, диссоциативной и обычной рекомбинации, перезарядки ионов с атомами и молекулами образования и распада отрицательных ионов. Наконец, учтены элементарные процессы, связанные с нейтральными компонентами загрязнений. В итоге рассмотрено 157 процессов с участием 38 частиц: 29 нейтральных частиц ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{N}(2^2D)$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5 положительных ионов ( $\text{CHO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ), 3 отрицательных ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) и электронов.

Численное решение соответствующих уравнений химической кинетики проводилось на ЭВМ БЭСМ-6 по стандартной программе. Основные идеи метода расчета данной задачи изложены в [10, 12].

При использовании ЭВМ учет большого числа процессов особых затруднений не представляет, однако и в этом случае остается трудность выделения среди них основных, определяющих ионизацию. Поэтому разработана подпрограмма, облегчающая анализ явлений в сложной кинетической схеме для различных условий. С ее помощью по заданным (ведущим) частицам, например электронам, радикалам  $\text{CH}$ ,  $\text{O}$  и т. д. проводится выделение из множества реакций основных, определяющих текущие концентрации этих частиц.

Отбор ведется на каждом шаге печати в следующей последовательности: 1) для первой из заданных (ведущих) частиц выбираются все реакции ее образования и исчезновения и располагаются в порядке убывания абсолютных значений скоростей; 2) из полученного массива реакций последовательно отбираются те, которые имеют абсолютную скорость не ниже задаваемой доли ( $0 < \epsilon < 1$ ) от абсолютной величины алгебраической суммы скоростей предыдущих реакций и включаются в массив основных (ведущих) реакций; 3) далее выбираются частицы, определяющие протекание ведущих реакций, и включаются дополнительно в массив ведущих частиц; 4) те же действия (1—3) проводятся со всеми последующими ведущими частицами, заданными и выделенными в п. 3, до тех пор, пока массив этих частиц не будет исчерпан; 5) выделенные таким образом на каждом шаге печати реакции в конце счета объединяются в общий массив, который представляет собой укороченный вариант исходной полной кинетической задачи. Подбор максимального значения параметра  $\epsilon$ , обеспечивающего необходимую точность укороченной задачи по отношению к полной, осуществляется экспериментом.

Заметим, что такой способ отбора ведущих реакций, в отличие от предложенного в [13], позволяет выделить цепочку реакций, ведущих к образованию частиц, не оказывающих существенного влияния на кинетику основного превращения, как это имеет место в рассматриваемом случае. Таким образом, для области преимущественно химической ионизации от 0 до 150 мкс отобраны 42 процесса, ответственные в основном за ионизацию. Перечень этих элементарных реакций и соответствующих констант скоростей  $k$  приведен в таблице, где указаны предэкспоненциальный множитель  $A$  в выражении  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ , показатель степени  $n$  и энергия активации  $E$ . Заметим, что процессы 10—12 впервые введены в расчет химической ионизации при горении в [30]. Значение константы скорости реакции 10 соответствует наилучшему совпадению расчетного и экспериментального профилей концентрации электронов.

Расчет по приведенной в таблице упрощенной схеме реакций дает завышение концентрации электронов против расчета по принятой вначале наиболее полной схеме всего лишь на 10—15% (параметр  $\epsilon = 0,2$ ).

Номер	Реакция	A (см, моль, с)	n	E, ккал/моль	Литерату- ра
1, 2	$\text{CH}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	$1,99 \cdot 10^{17}$ $5,3 \cdot 10^{18}$	0 0	88 0	[10] [14]
3	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$2,05 \cdot 10^{13}$	0	7,8	[10]
4	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,05 \cdot 10^{13}$	0	7,8	[10]
5	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1,99 \cdot 10^{14}$	0	11,5	[10]
6	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6,02 \cdot 10^{13}$	0	8,5	[10]
7	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2,6 \cdot 10^{14}$	0	2	[15]
8	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CHO}$	$6,02 \cdot 10^{13}$	0	4,5	[10]
9	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6,02 \cdot 10^{12}$	0	2,75	[10]
10	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH} + \text{OH}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	0	—
11	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	0	[15]
12	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	0	[15]
13	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}$	$6,02 \cdot 10^{12}$	0	0	[10]
14	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	[15]
15	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	[15,16]
16	$\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{14}$	0	0	[15]
17	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	[15]
18	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{O}$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	[15]
19	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$	$8,44 \cdot 10^{14}$	0	5,5	[10]
20	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2$	$6,02 \cdot 10^{13}$	0	1,5	[10]
21	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,62 \cdot 10^{14}$	0	1,5	[10]
22	$\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	$1,63 \cdot 10^{14}$	0	14,7	[10]
23	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$2,89 \cdot 10^{12}$	0	5,7	[10]
24,25	$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1,445 \cdot 10^{13}$ $1,625 \cdot 10^{14}$	0 0	0 18,2	[10] [17]
26, 27	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,41 \cdot 10^{13}$ $1,9 \cdot 10^{13}$	0 0	5,2 17,5	[10] [6, 18]*
28	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	$6,02 \cdot 10^{12}$	0	7,45	[17]
29, 30	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$7,84 \cdot 10^{13}$ $3,01 \cdot 10^{13}$	0 0	15,9 1,2	[10] [17]
31	$\text{NaCl} + \text{Ar} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl} + \text{Ar}$	$5 \cdot 10^{14}$	0	80	[19]
32	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + e^-$	$3,4 \cdot 10^{11}$	0	0	[15]
33	$\text{Na} + \text{Ar} \rightarrow \text{Na}^+ + e^- + \text{Ar}$	$1,89 \cdot 10^{15}$	0,5	118	[20,21]
34, 35	$\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^+ + \text{CO}$	$9,03 \cdot 10^{15}$ $2,7 \cdot 10^{16}$	0 0	0 35,5	[22] [6, 18]*
36	$\text{NaCl} + \text{Ar} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ar}$	$4,93 \cdot 10^{22}$	-2	134	[11]
37	$\text{O} + e^- + \text{M} \rightarrow \text{O}^- + \text{M}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	-1,0	0	[23]
38, 39	$\text{OH}^- + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + e^- + \text{M}$	$3,3 \cdot 10^{10}$ $1,09 \cdot 10^{13}$	1,5 0	41 0	[24] [24]
40	$\text{OH}^- + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + e^-$	$1,08 \cdot 10^{15}$	0	0	[25]
41	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$6,63 \cdot 10^{15}$	0	0	[26, 27]
42	$\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$4,56 \cdot 10^{22}$	-1,6	0	[28, 29]

\* Константа скорости определена с использованием константы равновесия [6, 18].

Тем не менее для более детального выявления кинетических особенностей расчет исследуемых смесей проведен по схеме со всеми 157 реакциями, которые здесь полностью из-за недостатка места не могут быть приведены. Результаты такого расчета представлены на рис. 2 и 4.

**Результаты численного расчета и сопоставления с экспериментальными данными.** На рис. 2 и 4 видно, что расчетные профили концентрации электронов при 2750 К и давлении 1013,25 гПа за ударной волной достаточно хорошо отражают характер экспериментальных профилей ионизации для метано-кислородных смесей с содержанием 0,2 и 0,5%  $\text{CH}_4$  в аргоне и несколько хуже (с точностью до множителя 2) —

при временах более 100 мкс для смеси с 0,75%  $\text{CH}_4$ . Видно также, что с течением времени начинает медленно возрастать концентрация  $\text{Na}^+$ , так что после 300 мкс расчетный профиль  $\text{Na}^+$ , по существу, совпадает с расчетным профилем концентрации электронов для смеси с содержанием 0,5%  $\text{CH}_4$  в аргоне, причем оба профиля неплохо согласуются с экспериментальным профилем электронов. Расчетная скорость термической ионизации натрия для этой смеси, постепенно увеличиваясь, достигает к исходу 500 мкс  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Все это означает, что с течением времени возрастает роль ионизации натрия, и при достаточно больших временах ответственным за ионизацию смеси, по-видимому, становится в основном натрий. Увеличение или уменьшение загрязнения смеси следами  $\text{NaCl}$ , естественно, должно вести к соответствующему изменению профиля концентрации положительных ионов натрия и скорости его ионизации.

Расчетные профили концентраций других наиболее важных нейтральных и заряженных частиц представлены на рис. 4 на примере смеси 0,5%  $\text{CH}_4 + 2\% \text{ O}_2$  с аргоном при тех же условиях. Видно, что по мере расходования (в течение 30 мкс) метана последовательно появляются радикалы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ , максимумы концентраций которых  $5 \cdot 10^{15}$ ,  $8,2 \cdot 10^{13}$  и  $6,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  отвечают соответственно временам 6, 10 и 15 мкс. Одновременное появление по ходу процесса возрастающей концентрации атомов  $\text{O}$  ведет к образованию по реакции 32 первичного иона  $\text{CHO}^+$ , концентрация которого через 25 мкс достигает максимальной величины  $\sim 2,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$  и затем спадает вследствие быстрого превращения этого иона по реакции 34 в ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Последнее обуславливает малую концентрацию  $\text{CHO}^+$  по сравнению с концентрацией вторичного иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , величина которой вначале, при возрастании от нуля до максимума  $8,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  при 30 мкс, практически следует за концентрацией электронов, а затем вскоре начинает отставать от нее, постепенно спадая в результате рекомбинации в основном за счет процесса 42. На этом же рисунке приведены также профили концентраций и менее многочисленных ионов — положительного иона  $\text{NO}^+$  и отрицательных ионов  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  (штриховые кривые).

Максимальная скорость образования  $\text{CHO}^+$  по процессу 32 составляет  $w_{\text{max}} = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  при 18 мкс, а  $\text{H}_3\text{O}^+$  —  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . При этом максимум скорости образования  $\text{H}_3\text{O}^+$  совпадает по времени с упомянутым выше максимумом концентрации ионов  $\text{CHO}^+$ .

Средний за время  $t = 500$  мкс выход  $\text{CHO}^+$  на одну молекулу метана

$$\text{оказывается равным } \eta_u = \frac{\int_0^t w(t) dt}{n_{\text{CH}_4}^0} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ молек}^{-1}, \quad \text{где } w(t) \text{ — текущее значение скорости нонообразования по процессу 32. Согласно рас-$$

чету, при упомянутых выше условиях с увеличением разбавления смеси аргоном  $w_{\text{max}}$  уменьшается с  $1,4 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , а  $\eta_u$  несколько возрастает, что хорошо согласуется с приведенными выше опытными данными для электронов.

Расчеты при температурах 2250, 2500 и 2750 К для смеси 0,5%  $\text{CH}_4 + 2\% \text{ O}_2$  с аргоном показали, что  $\eta_u$  обнаруживает экспоненциальную зависимость от температуры с энергией активации  $\sim 30$  ккал/моль, что, однако, примерно в полтора раза больше полученного значения из экспериментальной зависимости  $\eta = j(1/T)$  в данных опытах. Вычисленное для этой же смеси время индукции ионизации для электронов при температуре 2500 К равно 40 мкс и хорошо совпадает с экспериментальным значением (см. рис. 3, а), но при 2250 К  $\tau_{\text{инд}} = 160$  мкс, что примерно в 2 раза больше наблюдаемого.

## Обсуждение результатов

Весьма существенно, что большая скорость химической ионизации в исследуемых смесях быстро приводит к появлению в неравновесной области максимума концентрации заряженных частиц, за которым следует спад до минимума, определяемого двумя одновременно протекающими противоположными процессами — исчезновением электронов в основном за счет рекомбинации их с ионом  $\text{H}_3\text{O}^+$  (процесс 42) и образованием их за счет термической ионизации натрия преимущественно путем соударений с аргоном (процесс 33). Последний процесс, становясь с течением времени доминирующим, приводит далее к вторичному повышению концентрации электронов в зоне ионизационной релаксации. В итоге за волной химической ионизации следует волна термической ионизации. На основании проведенного анализа последовательность стадий превращения метана, приводящая к химической ионизации, может быть представлена в виде  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow e^-$  в отличие от предложенной в [31] последовательности  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH} \rightarrow e^-$ .

Следует отметить, что экспериментальное значение выхода электронов при атмосферном давлении за ударной волной и температуре 2250 К, близкой к температуре пламени, незначительно изменяясь для различных смесей в интервале  $(2,3 \div 2,7) \cdot 10^{-6}$  молек $^{-1}$ , практически согласуется с расчетной величиной выхода ионов и обычно наблюдаемым значением выхода ионов в углеводородных пламенах  $2,5 \cdot 10^{-8}$  1/атом С [32]. Несмотря на гомогенность среды за отраженной ударной волной, в данном исследовании не обнаружено в отличие от [31] значительного превышения выхода заряженных частиц по сравнению с пламенем в сопоставимых термодинамических условиях. Отмеченное выше различие в температурном ходе между теоретической зависимостью выхода ионов  $\eta_+$  и экспериментальной зависимостью выхода электронов  $\eta_-$ , а также температурная зависимость времени индукции требуют дополнительного, более обстоятельного исследования.

## Выводы

Экспериментально исследована ионизация метано-кислородной смеси за отраженными ударными волнами и определены ее кинетические параметры: скорость ионизации, концентрация электронов и их выход на одну израсходованную молекулу метана.

Результаты проведенного численного кинетического расчета профиля концентрации электронов во времени, а также их выхода удовлетворительно описывают экспериментальные данные, полученные с помощью СВЧ-интерферометра высокого пространственного разрешения.

Установлено, что скорость химической ионизации метано-кислородной смеси на много порядков превышает скорость ионизации примесных следов натрия. Это дает возможность изучать ее в углеводородных системах в присутствии неизбежных щелочных загрязнений в условиях опытов.

Авторы выражают благодарность В. Я. Басевичу за полезные обсуждения.

*Поступила в редакцию 26/XI 1980*

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Дж. Лаутон, Ф. Вайнберг. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
3. S. Matsuda, D. Gutman. J. Chem. Phys., 1970, 53, 3324; 1971, 54, 453.
4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 6, 1404.
5. Г. С. Аравин, Ю. К. Карасевич, А. Н. Шумейко. ФГВ, 1977, 13, 5, 721.



6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. акад. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
7. Д. Г. Заварин, В. В. Рождественский, Г. К. Тумакаев.— В сб.: Диагностика низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1979.
8. Е. В. Маколкин, П. А. Евграфов и др. Авт. свид. СССР № 386327. Бюллетень изобретений, 1973, 26.
9. М. Хилд, С. Уортон. Микроволновая диагностика плазмы. М.: Атомиздат, 1968.
10. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1, 42.
11. К. Р. Schneider, C. Park. Phys. Fluids, 1975, 18, 969.
12. В. В. Азатян, М. Г. Нейгауз и др. Кинетика и катализ, 1975, 16, 577.
13. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, П. И. Озерковская.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка, 1977.
14. G. Pratt, I. Velman. J. Chem. Soc. Far. Trans., 1974, 1, 1841.
15. J. Peters, C. Vinckier. 15-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1974.
16. C. P. Fenimore. 12-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1969.
17. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 7, 1406.
18. JANAF Thermochemical Tables. 2-nd Edition, Washington, NSRDS — NBS 37, 1971.
19. R. Hartig, H. A. Olschevski et al. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 1968, 72, 1016.
20. R. Kelly, P. J. Padley. Proc. Roy. Soc., 1972, A327, 345.
21. D. R. Bates. Roc. Roy. Soc., 1976, A348, 427.
22. W. J. Miller. 14-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1973.
23. Уэбб, Ромас. ПТХ, 1965, 3, 5, 38.
24. D. E. Jensen. Comb. and Flame, 1972, 18, 2, 217.
25. Л. П. Вирин, Р. В. Джагацянцян и др. Ионномолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979.
26. A. N. Hayhurst, N. R. Telford. Nature, 1966, 212, 813.
27. A. N. Hayhurst, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1966, A293, 36.
28. R. Kelly, P. J. Padley. Trans. Far. Soc., 1970, 66, 1127.
29. A. N. Hayhurst, N. R. Telford. J. Chem. Soc. Faradav Trans., 1974, part I, 70, 1999.
30. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1, 197.
31. D. M. Zallen, E. D. Hirleman, S. L. K. Wittig. 15-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1974.
32. W. J. Miller. Oxidation and Combustion Reviews, 1968, 3, 397.

УДК 536.46

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ИХ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ

*Я. Ю. Степанский, Г. С. Яблонский, В. И. Быков*

*(Красноярск)*

Одним из основных показателей качества бензинов является их детонационная стойкость, определяемая сравнением испытуемого образца топлива с эталонным на одноцилиндровом двигателе, работающем при стандартных условиях испытания. В качестве эталонных топлив используют два индивидуальных углеводорода: изооктан слабодетонирующий и *n*-гептан сильнодетонирующий. Детонационная стойкость изооктана условно принята за 100 единиц, а *n*-гептана — за нуль.

Для успешного осуществления современных процессов производства бензинов необходимы экспресс-методы определения их октанового числа. Использование моторных методов, основанных на применении двигателя внутреннего сгорания [1], не может обеспечить необходимую оперативность и точность определения октанового числа бензинов.

В настоящее время известны попытки повышения точности и оперативности измерений октановых чисел с помощью косвенных методов, основанных на корреляции между октановым числом и такими физиче-