

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПРИ ОБЪЕМНОЙ РЕАКЦИИ МЕТАНА С ВОЗДУХОМ

А. М. Старик, Н. С. Титова

Государственный научный центр РФ, Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111250 Москва, star@ciam.ru

Анализируются особенности образования ионов при объемной реакции метана и водорода с воздухом. Показано, что в метановоздушных смесях наиболее велики концентрации ионов NO^+ , NO_3^- , CO_3^- , CO_4^- , OH^- , NO_2^- . В водородовоздушных смесях наибольшие концентрации характерны для ионов NO^+ , OH^- , H_3O^+ , O^- , O_2^- . Как в богатых, так и в бедных смесях после воспламенения существует достаточно большой промежуток времени, в течение которого концентрации ионов весьма далеки от равновесных. Длительность этого промежутка и значения концентраций ионов в нем зависят от начальных параметров смеси и коэффициента избытка воздуха.

Ключевые слова: объемная реакция метана с воздухом, ион-молекулярные реакции, кинетика, ионы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования процессов образования ионов при горении углеводородных топлив ведутся в течение уже нескольких десятков лет. В основном работы были посвящены измерению плотности заряженных частиц и анализу отдельных каналов их образования при различных условиях горения [1–4]. Анализировалось также влияние образования углеводородных ионов на формирование сажевых частиц [5]. В последние годы проблема изучения кинетики процессов с участием заряженных частиц при горении углеводородных топлив в воздухе приобрела особую актуальность в связи с интенсивно ведущимися исследованиями по управлению процессами горения путем использования холодной плазмы [6–8] и влияния ионов, образующихся в тракте реактивных двигателей, на процессы формирования аэрозолей в выхлопных струях до- и сверхзвуковых самолетов [9, 10]. И в том и в другом случае необходима детальная информация о механизмах образования ионов и об изменении их концентрации в процессе горения (при инициировании и во фронте пламени). Однако вплоть до настоящего времени не существует моделей, позволяющих получать указанную информацию.

Целью данной работы как раз и является

создание детальной модели и изучение механизмов образования ионов при горении углеводородных топлив в смеси с воздухом.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Простейшим углеводородным топливом является метан. И хотя динамические характеристики горения метана и других предельных углеводородов (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) могут существенно отличаться, тем не менее механизмы образования радикалов CH в основном и возбужденном ($\text{CH}(a^4\Sigma^-)$) состояниях, которые ответственны за образование ионов при горении смесей $\text{C}_n\text{H}_m + \text{O}_2$, для всех углеводородов похожи. Поэтому для простоты будем рассматривать реакцию метана с воздухом в замкнутом адиабатическом реакторе с начальной температурой смеси $T_0 = 1000 \div 1500$ К и давлением $p_0 = 0,1 \div 1$ МПа при различных значениях коэффициента избытка воздуха α , полагая, как обычно, что между вращательными, колебательными и поступательными степенями свободы молекул существует термодинамическое равновесие. В этом случае система уравнений, описывающая изменение температуры и состава смеси во времени, включает в себя уравнение энергии, уравнения изменения плотности нейтральных и заряженных частиц данного сорта, участвующих в химических реакциях, и уравнение состояния [11]. Газ при этом считается вязким и нетеплопроводным,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-02-18494) и Европейского сообщества (контракт № ENV4-СТ97-0620-CHEMICON).

Таблица 1

Кинетическая схема образования ионов при горении метана в воздухе

№ п/п	Реакция	$k_{+q}, (\text{см}^3/\text{моль})^{m-1} \cdot \text{с}^{-1}$			$k_{-q}, (\text{см}^3/\text{моль})^{m-1} \cdot \text{с}^{-1}$			Источник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Реакции с участием возбужденной молекулы $\text{CH}(a^4\Sigma^-)$								
1	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CO}_2$	4,5(15)	0	12635	2,75(16)	0	20934	[3]
2	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CO}$	7,1(11)	0	0	3,55(11)	0	4756	[3]
3	$\text{C}_2 + \text{OH} = \text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CO}$	3,39(12)	0	0	1,2(13)	0	22885	[3]
4	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{M} = \text{CH} + \text{M}$	4(10)	0,5	0	4(10)	0,5	25018	[3]
5	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O}_2 = \text{CH} + \text{O}_2$	2,4(12)	0,5	0	—	—	—	[4]
6	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) = \text{CH}$	1,95(6)	0	0	1,95(6)	0	25018	[3]
7	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{H} = \text{C} + \text{H}_2$	1,51(14)	0	0	5,25(14)	0	36678	[3]
8	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	5,75(13)	0	0	3,98(-15)	3	35136	[3]
9	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{OH} = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	3,02(13)	0	0	4,9(14)	0	44340	[3]
10	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	3,02(13)	0	0	7,41(3)	3	48697	[3]
11	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH}$	1,35(14)	0,67	12989	2,75(-11)	3	50344	[3]
12	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	1(16)	0	0	1,66(3)	3	49884	[3]
Ассоциативная ионизация								
13	$\text{CH} + \text{O} = \text{HCO}^+ + e^-$	2,5(11)	0	854,4	5,75(24)	-2,3	3240	[3]
14	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O} = \text{HCO}^+ + e^-$	5,01(14)	0	859	9,55(19)	0	25771	[3]
15	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + e^-$	2(11)	0	0	3,47(25)	-2,7	-3351	[3]
16	$\text{C}_2 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + e^-$	1(10)	0	0	4,37(25)	-3	-8723	[3]
17	$\text{N} + \text{O} = \text{NO}^+ + e^-$	1,56(7)	1,43	31143	1,38(18)	-0,45	59	[13]
18	$\text{N} + \text{N} = \text{N}_2^+ + e^-$	1,57(8)	1,38	66300	1,82(20)	-0,93	196	[13]
19	$\text{O} + \text{O} = \text{O}_2^+ + e^-$	2,42(9)	0,87	79214	3,89(22)	-1,62	40	[13]
Диссоциативная ионизация								
20	$\text{O}_3 + e^- = \text{O}_2^- + \text{O}$	6(14)	0	0	9(13)	0	0	[17]
21	$\text{N}_2\text{O} + e^- = \text{N}_2 + \text{O}^-$	1,2(14)	0	0	1,2(5)	0	0	[22]
22	$\text{HNO}_3 + e^- = \text{NO}_2^- + \text{OH}$	3(16)	0	0	—	—	—	[21]
23	$\text{CO} + e^- = \text{C} + \text{O}^-$	1,8(10)	0	0	0	0	0	[22]
Ионизация атомов и молекул при взаимодействии с электроном								
24	$\text{N}_2 + e^- = \text{N}_2^+ + e^- + e^-$	2,19(-8)	5,04	180840	1,5(5)	2,56	2446	[13]
25	$\text{N} + e^- = \text{N}^+ + e^- + e^-$	1,8(13)	0,6	168772	2,61(19)	-0,5	-6663	[13]
26	$\text{NO} + e^- = \text{NO}^+ + e^- + e^-$	6,46(23)	-1,68	107367	1,96(33)	-3,34	418	[13]
27	$\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^+ + e^- + e^-$	1(-13)	6,02	140150	9,4(-3)	3,84	3478	[13]
28	$\text{O} + e^- = \text{O}^+ + e^- + e^-$	5,2(12)	0,68	157981	1(22)	-1,04	-4544	[13]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ассоциативное прилипание электрона								
29	$\text{NO}_2 + e^- = \text{NO}_2^-$	1,8(13)	0	0	—	—	—	[17]
30	$\text{NO} + e^- + \text{M} = \text{NO}^- + \text{M}$	3,6(17)	0	0	0	0	0	[17]
31	$\text{O}_2 + e^- + \text{O} = \text{O}_2^- + \text{O}$	3,6(16)	0	0	—	—	—	[17]
32	$\text{O}_2 + e^- + \text{O}_2 = \text{O}_2^- + \text{O}_2$	1,51(21)	-1	600	9,35(12)	0,5	5590	[17]
33	$\text{O}_2 + e^- + \text{N}_2 = \text{O}_2^- + \text{N}_2$	3,47(21)	-2	70	6,58(10)	0,5	4990	[17]
34	$\text{O} + e^- + \text{N}_2 = \text{O}^- + \text{N}_2$	3,6(16)	0	0	—	—	—	[22]
35	$\text{O} + e^- + \text{O}_2 = \text{O}^- + \text{O}_2$	3,6(16)	0	0	—	—	—	[17]
Нерезонансная перезарядка. Положительные ионы								
36	$\text{N}_2^+ + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^+ + \text{N}_2$	1,8(14)	0	0	—	—	—	[20]
37	$\text{N}^+ + \text{N}_2 = \text{N}_2^+ + \text{N}$	1(12)	0,5	12199	1,37(17)	-0,83	3048	[13]
38	$\text{N}^+ + \text{NO} = \text{N} + \text{NO}^+$	5,4(14)	0	0	—	—	—	[20]
39	$\text{N}^+ + \text{O} = \text{O}^+ + \text{N}$	3,39(5)	1,58	0	4,65(8)	0,96	12185	[13]
40	$\text{NO}^+ + \text{N}_2 = \text{NO} + \text{N}_2^+$	3,8(15)	0	73231	1,47(17)	-0,72	765	[13]
41	$\text{NO}^+ + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}_2^+$	2,4(13)	0,41	32600	6,44(13)	0,13	456	[13]
42	$\text{NO}^+ + \text{O} = \text{NO} + \text{O}^+$	1,82(13)	0	50129	1,21(13)	-0,06	-460	[13]
43	$\text{NO}_2^+ + \text{NO} = \text{NO}^+ + \text{NO}_2$	1,74(14)	0	0	—	—	—	[17, 20]
44	$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 = \text{O}_2 + \text{N}_2^+$	9,91(12)	0	40700	1,44(14)	-0,44	379	[13]
45	$\text{O}_2^+ + \text{N} = \text{O}_2 + \text{N}^+$	8,71(13)	0,14	28599	1,57(10)	0,98	-2030	[13]
46	$\text{O}_2^+ + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^+ + \text{O}_2$	5,28(14)	0	0	—	—	—	[20]
47	$\text{O}_2^+ + \text{O} = \text{O}_2 + \text{O}^+$	4(12)	-0,09	18000	9,84(11)	0,13	-424	[13]
48	$\text{O}^+ + \text{N}_2 = \text{O} + \text{N}_2^+$	9(11)	0,36	22799	5,18(13)	-0,3	926	[13]
49	$\text{O}^+ + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^+ + \text{O}$	9,6(14)	0	0	—	—	—	[17, 20]
50	$\text{O}_4^+ + \text{NO} = \text{NO}^+ + \text{O}_2 + \text{O}_2$	6(13)	0	0	0	0	0	[17]
51	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 = \text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,2(14)	0	0	—	—	—	[15]
52	$\text{N}_2^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_3^+ + \text{N}_2$	1,14(15)	0	0	0	0	0	[20]
53	$\text{N}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_3^+ + \text{N}$	1,44(15)	0	0	0	0	0	[20]
54	$\text{O}_2^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_3^+ + \text{O}_2$	6(14)	0	0	0	0	0	[20]
55	$\text{N}_2^+ + \text{CO} = \text{CO}^+ + \text{N}_2$	4,2(13)	0	0	—	—	—	[15]
56	$\text{N}_2^+ + \text{CO}_2 = \text{CO}_2^+ + \text{N}_2$	5,4(14)	0	0	—	—	—	[15]
57	$\text{N}^+ + \text{CO} = \text{CO}^+ + \text{N}$	3(14)	0	0	—	—	—	[15]
58	$\text{N}^+ + \text{CO}_2 = \text{CO}_2^+ + \text{N}$	7,8(14)	0	0	—	—	—	[15]
59	$\text{CO}^+ + \text{O}_2 = \text{O}_2^+ + \text{CO}$	1,2(14)	0	0	—	—	—	[15]
60	$\text{CO}^+ + \text{CO}_2 = \text{CO}_2^+ + \text{CO}$	6,6(14)	0	0	—	—	—	[15]
61	$\text{CO}_2^+ + \text{NO} = \text{NO}^+ + \text{CO}_2$	7,2(13)	0	0	—	—	—	[20]
62	$\text{CO}_2^+ + \text{O}_2 = \text{O}_2^+ + \text{CO}_2$	3,36(13)	0	0	—	—	—	[20]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Нерезонансная перезарядка. Отрицательные ионы								
63	$\text{NO}^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{NO}$	4,44(14)	0	0	0	0	0	[21]
64	$\text{NO}^- + \text{O}_2 = \text{O}_2^- + \text{NO}$	5,4(14)	0	0	0	0	0	[15]
65	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$	3(14)	0	0	—	—	—	[17]
66	$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	4,2(14)	0	0	—	—	—	[20, 21]
67	$\text{O}_2^- + \text{NO}_3 = \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	3(14)	0	0	—	—	—	[17]
68	$\text{O}_2^- + \text{O}=\text{O}^- + \text{O}_2$	1,98(14)	0	0	—	—	—	[17]
69	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{O}_2$	1,8(14)	0	0	0	0	0	[15]
70	$\text{O}^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{O}$	7,2(14)	0	0	0	0	0	[15, 17]
71	$\text{O}^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{O}$	4,2(14)	0	0	0	0	0	[15]
72	$\text{O}^- + \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}^- + \text{O}$	1,2(12)	0	0	0	0	0	[17]
73	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{O}_3$	4,2(14)	0	0	0	0	0	[15, 17]
74	$\text{O}_3^- + \text{NO}_3 = \text{O}_3 + \text{NO}_3^-$	3(14)	0	0	0	0	0	[17]
75	$\text{H}^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{H}$	3(14)	0	0	—	—	—	[15]
76	$\text{OH}^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{OH}$	6(14)	0	0	—	—	—	[15]
77	$\text{OH}^- + \text{O}_3 = \text{O}_3^- + \text{OH}$	5,4(14)	0	0	0	0	0	[21]
Бинарные ион-молекулярные реакции. Положительные ионы								
78	$\text{N}_2^+ + \text{NO}_2 = \text{NO}^+ + \text{N}_2\text{O}$	3(13)	0	0	—	—	—	[20]
79	$\text{N}_2^+ + \text{O}=\text{NO} + \text{N}^+$	1,82(14)	0	25761	6,71(9)	1	-1994	[13]
80	$\text{N}^+ + \text{NO} = \text{O}^+ + \text{N}_2$	6(11)	0	0	—	—	—	[17]
81	$\text{N}^+ + \text{O}_2 = \text{O}^+ + \text{NO}$	2,16(13)	0	0	—	—	—	[20]
82	$\text{N}^+ + \text{O}_3 = \text{NO}^+ + \text{O}_2$	3(14)	0	0	—	—	—	[17]
83	$\text{N}^+ + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}^+ + \text{N}_2$	3,3(14)	0	0	—	—	—	[17]
84	$\text{NO}^+ + \text{N} = \text{N}_2 + \text{O}^+$	3,39(13)	-1,08	12800	6,81(12)	-0,85	-346	[13]
85	$\text{NO}^+ + \text{N} = \text{N}_2^+ + \text{O}$	7,24(13)	0	35500	9,51(14)	-0,43	478	[13]
86	$\text{NO}^+ + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2^+$	3,24(8)	0	11947	3,6(10)	-0,37	1885	[13]
87	$\text{NO}^+ + \text{NO} = \text{O}_2 + \text{N}_2^+$	1,1(11)	0	51529	1,76(14)	-0,81	1148	[13]
88	$\text{NO}^+ + \text{O} = \text{N}^+ + \text{O}_2$	1(12)	0,5	77201	5,9(10)	0,68	-935	[13]
89	$\text{NO}^+ + \text{O} = \text{O}_2^+ + \text{N}$	7,76(12)	0,29	48599	2,54(15)	-0,37	1095	[13]
90	$\text{NO}^+ + \text{O}_3 = \text{NO}_2^+ + \text{O}_2$	6(8)	0	0	—	—	—	[17]
91	$\text{O}_2^+ + \text{NO}_2 = \text{NO}^+ + \text{O}_3$	6(12)	0	0	—	—	—	[17]
92	$\text{O}^+ + \text{NO} = \text{O}_2^+ + \text{N}$	1,8(12)	0	0	—	—	—	[17]
93	$\text{O}^+ + \text{O}_3 = \text{O}_2^+ + \text{O}_2$	3(14)	0	0	—	—	—	[17]
94	$\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}^+ + \text{NO}$	1,38(14)	0	0	—	—	—	[17]
95	$\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O} = \text{O}_2^+ + \text{N}_2$	1,2(13)	0	0	—	—	—	[17]
96	$\text{HCO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}$	1(16)	-0,0897	0	3,09(16)	-0,0897	15021	[3]
97	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	5,1(14)	0	0	—	—	—	[15]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
98	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,32(15)	0	0	4,38(14)	0	2626	[23]
99	$\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$	1,32(15)	0	0	0	0	0	[20]
100	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,5(15)	0	0	—	—	—	[20]
101	$\text{CH}_4 + \text{N}_2^+ = \text{CH}_3^+ + \text{N}_2\text{H}$	7,2(14)	0	0	—	—	—	[19]
102	$\text{CH}_4 + \text{N}^+ = \text{CH}_3^+ + \text{NH}$	3,3(14)	0	0	—	—	—	[19]
103	$\text{CH}_4 + \text{O}^+ = \text{CH}_3^+ + \text{OH}$	3(14)	0	0	—	—	—	[19]
104	$\text{O}^+ + \text{CO}_2 = \text{O}_2^+ + \text{CO}$	7,2(14)	0	0	—	—	—	[15]
105	$\text{C}^+ + \text{O}_2 = \text{CO}^+ + \text{O}$	6(14)	0	0	—	—	—	[15]
106	$\text{C}^+ + \text{CO}_2 = \text{CO}^+ + \text{CO}$	1,14(15)	0	0	—	—	—	[15]
107	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2 = \text{CH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	6,17(14)	-0,006	0	7,41(14)	-0,006	14591	[3]
108	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2$	8,39(15)	0	0	—	—	—	[4]
109	$\text{HCO}^+ + \text{CH}_2 = \text{CH}_3^+ + \text{CO}$	5,62(14)	-0,006	0	2,09(15)	-0,006	29612	[3]
110	$\text{HCO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CO}$	7,08(14)	0	0	1,95(14)	0	8122	[3]
111	$\text{HCO}^+ + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{OH}$	7,59(14)	-0,074	0	3,39(3)	3	-1931	[3]
112	$\text{CH}_3^+ + \text{CO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}$	7,24(14)	0	0	—	—	—	[4]
113	$\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{H}_2$	7,24(14)	0	0	1,66(15)	0	29471	[3]
114	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	6,92(15)	0	0	7,76(16)	0	6894	[3]
115	$\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2$	7,24(14)	0	0	—	—	—	[4]
116	$\text{C}^+ + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}^+ + \text{CN}$	5,46(14)	0	0	—	—	—	[22]
117	$\text{N}^+ + \text{CO}_2 = \text{NO}^+ + \text{CO}$	1,08(13)	0	0	—	—	—	[22]
118	$\text{CO}^+ + \text{H}_2 = \text{HCO}^+ + \text{H}$	1,2(15)	0	0	—	—	—	[22]
119	$\text{N}_2^+ + \text{O}_3 = \text{O}_2^+ + \text{O} + \text{N}_2$	6(13)	0	0	—	—	—	[17]
120	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}^+ + \text{N}_2 + \text{N}$	2,4(14)	0	0	—	—	—	[17]
121	$\text{O}_4^+ + \text{O} = \text{O}_2^+ + \text{O}_3$	1,8(14)	0	0	0	0	0	[17]

Бинарные ион-молекулярные реакции. Отрицательные ионы

122	$\text{NO}^- + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{N}_2$	1,68(10)	0	0	0	0	0	[17]
123	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_3^- + \text{NO}$	6(10)	0	0	3(11)	0	0	[20]
124	$\text{NO}_2^- + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{N}_2$	3(11)	0	0	—	—	—	[20]
125	$\text{NO}_2^- + \text{HNO}_3 = \text{NO}_3^- + \text{HNO}_2$	9,6(14)	0	0	—	—	—	[20, 21]
126	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 = \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	7,2(13)	0	0	—	—	—	[20]
127	$\text{N}_2\text{O}^- + \text{O}_2 = \text{O}_3^- + \text{N}_2$	6(14)	0	0	0	0	0	[15]
128	$\text{O}_2^- + \text{NO} = \text{NO}_2^- + \text{O}$	6(11)	0	0	—	—	—	[22]
129	$\text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{NO}$	1,2(10)	0	0	—	—	—	[21]
130	$\text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O} = \text{O}_3^- + \text{N}_2$	6(12)	0	0	0	0	0	[22]
131	$\text{O}^- + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{NO}$	1,08(13)	0	0	—	—	—	[15]
132	$\text{O}^- + \text{N}_2\text{O} = \text{O}_2^- + \text{N}_2$	1,32(14)	0	0	—	—	—	[21]
133	$\text{O}^- + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}^- + \text{NO}$	1,2(14)	0	0	0	0	0	[17, 22]
134	$\text{O}_3^- + \text{N}_2 = \text{NO}_2^- + \text{NO}$	3(10)	0	0	0	0	0	[22]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
135	$O_3^- + NO = NO_2^- + O_2$	1,56(12)	0	0	0	0	0	[17]
136	$O_3^- + NO = NO_3^- + O$	6(12)	0	0	0	0	0	[15, 17]
137	$O_3^- + NO_2 = NO_3^- + O_2$	1,68(14)	0	0	0	0	0	[21]
138	$O_3^- + O = O_2^- + O_2$	1,92(14)	0	0	0	0	0	[17]
139	$O^- + H_2 = OH^- + H$	3,6(13)	0	0	—	—	—	[21]
140	$O^- + H_2O = OH^- + OH$	3,6(11)	0	0	—	—	—	[21]
141	$O^- + CH_4 = CH_3 + OH^-$	9,15(14)	-0,5	0	—	—	—	[19, 24]
142	$O^- + C_2H_6 = C_2H_5 + OH^-$	6,13(15)	-0,5	0	—	—	—	[19, 24]
143	$O^- + HCN = CN^- + OH$	2,22(15)	0	0	—	—	—	[21]
144	$OH^- + HCN = CN^- + H_2O$	2,46(15)	0	0	—	—	—	[21]
145	$O_3^- + CO_2 = CO_3^- + O_2$	3,3(14)	0	0	3,6(9)	0	0	[21]
146	$O_4^- + NO = NO_3^- + O_2$	1,5(14)	0	0	0	0	0	[21]
147	$O_4^- + O = O_3^- + O_2$	2,4(14)	0	0	0	0	0	[17]
148	$O_4^- + CO = CO_3^- + O_2$	1,2(13)	0	0	0	0	0	[21]
149	$O_4^- + CO_2 = CO_4^- + O_2$	2,58(14)	0	0	0	0	0	[21]
150	$CO_3^- + NO = NO_2^- + CO_2$	5,4(12)	0	0	0	0	0	[15]
151	$CO_3^- + NO_2 = NO_3^- + CO_2$	4,8(13)	0	0	0	0	0	[15]
152	$CO_3^- + O = O_2^- + CO_2$	4,8(13)	0	0	0	0	0	[15]
153	$CO_3^- + N_2O = CO_4^- + N_2$	3(11)	0	0	0	0	0	[21]
154	$CO_4^- + NO = NO_3^- + CO_2$	2,88(13)	0	0	0	0	0	[21]
155	$CO_4^- + O = CO_3^- + O_2$	9(13)	0	0	0	0	0	[22]
156	$CO_4^- + O = O_3^- + CO_2$	6(13)	0	0	0	0	0	[22]
157	$CO_4^- + O_3 = O_3^- + CO_2 + O_2$	7,8(13)	0	0	0	0	0	[21]
158	$NO_3^- + O_3 = NO_2^- + O_2 + O_2$	6(10)	0	0	—	—	—	[21]

Ион-молекулярные реакции с образованием электрона

159	$NO_2^- + O = NO_3 + e^-$	6(11)	0	0	—	—	—	[17]
160	$O_2^- + N = NO_2 + e^-$	3(14)	0	0	—	—	—	[17]
161	$O^- + N = NO + e^-$	1,56(14)	0	0	—	—	—	[17]
162	$O^- + NO = NO_2 + e^-$	1,56(14)	0	0	—	—	—	[17]
163	$O^- + O = O_2 + e^-$	3(14)	0	0	—	—	—	[17]
164	$O^- + O_2 = O_3 + e^-$	3(9)	0	0	—	—	—	[17]
165	$O^- + H_2 = H_2O + e^-$	3,48(14)	0	0	—	—	—	[21]
166	$H^- + O_2 = HO_2 + e^-$	9(14)	0	0	—	—	—	[22]
167	$H^- + H = H_2 + e^-$	7,8(14)	0	0	—	—	—	[22]
168	$OH^- + N = HNO + e^-$	6(12)	0	0	—	—	—	[22]
169	$OH^- + O = HO_2 + e^-$	1,2(14)	0	0	—	—	—	[22]
170	$OH^- + H = H_2O + e^-$	6(14)	0	0	—	—	—	[22]
171	$CN^- + H = HCN + e^-$	4,8(14)	0	0	—	—	—	[22]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
172	$O^- + CO = CO_2 + e^-$	3,3(14)	0	0	—	—	—	[21]
173	$O_2^- + N = NO + O + e^-$	2,4(14)	0	0	—	—	—	[22]
174	$O_3^- + O = O_2 + O_2 + e^-$	1,8(14)	0	0	0	0	0	[17]
175	$NO^- + CO = e^- + CO + NO$	3(11)	0	0	0	0	0	[21]
176	$NO^- + CO_2 = e^- + CO_2 + NO$	4,98(12)	0	0	0	0	0	[21]
177	$NO^- + NO = e^- + NO + NO$	3(12)	0	0	0	0	0	[21]
178	$NO^- + N_2O = e^- + NO + N_2O$	3,06(12)	0	0	0	0	0	[21]
179	$O_3^- + N_2O = e^- + N_2 + O_2 + O_2$	1,2(10)	0	0	0	0	0	[21]
Трехчастичная рекомбинация иона и нейтральной частицы								
180	$N^+ + N + M = N_2^+ + M$	2,6(20)	-0,75	0	—	—	—	[17, 24]
181	$N^+ + O + M = NO^+ + M$	2,6(20)	-0,75	0	—	—	—	[17, 24]
182	$O^+ + N + M = NO^+ + M$	2,6(20)	-0,75	0	—	—	—	[17, 24]
183	$O^+ + O + M = O_2^+ + M$	2,6(20)	-0,75	0	—	—	—	[17, 24]
184	$O_2^+ + O_2 + O_2 = O_4^+ + O_2$	7,3(25)	-3,2	0	1,6(28)	-4	5030	[17]
185	$O_2^- + N + M = NO_2^- + M$	3,6(18)	0	0	—	—	—	[22]
186	$O^- + NO + M = NO_2^- + M$	3,6(18)	0	0	—	—	—	[17]
187	$O^- + O_2 + O_2 = O_3^- + O_2$	3,24(17)	0	0	0	0	0	[20]
188	$O^- + CO_2 + M = CO_3^- + M$	1,12(20)	0	0	0	0	0	[21]
189	$O_2^- + O_2 + M = O_4^- + M$	3,78(19)	-1	0	6(13)	0	1044	[17]
190	$O_2^- + CO_2 + M = CO_4^- + M$	1,69(19)	0	0	0	0	0	[21]
191	$O_4^- + O = O^- + O_2 + O_2$	1,8(14)	0	0	0	0	0	[17]
192	$CO_3^- + CO = CO_2 + CO_2 + e^-$	3(11)	0	0	0	0	0	[22]
193	$O_2^- + O_2 + N_2 = NO_2^- + NO_2$	2,1(6)	0	0	—	—	—	[22]
Диссоциативная рекомбинация								
194	$NO_2^+ + e^- = NO + O$	2,08(18)	-0,5	0	—	—	—	[17]
195	$H_3O^+ + e^- = H_2O + H$	2,29(18)	-0,5	0	7,41(-7)	3	40453	[3]
196	$CO_2^+ + e^- = CO + O$	3,6(16)	0	0	—	—	—	[22]
197	$CH_3^+ + e^- = CH_2 + H$	2,29(18)	-0,5	0	3,39(-2)	3	43779	[3]
198	$C_2H_3^+ + e^- = C_2H_2 + H$	2,29(18)	-0,5	0	1,02(-7)	3	39872	[3]
199	$C_2H_3O^+ + e^- = CH_2CO + H$	2,29(18)	-0,5	0	0	0	0	[4]
200	$C_3H_3^+ + e^- = C_2H_2 + CH$	1,5(19)	-0,5	0	0	0	0	[4]
201	$O_4^+ + e^- = O_2 + O_2$	1,46(19)	-0,5	0	0	0	0	[17]
Ион-электронная рекомбинация								
202	$NO_2^+ + e^- = NO_2$	1,2(19)	0	0	—	—	—	[20]
203	$O^+ + e^- + O_2 = O + O_2$	1(30)	-3,5	0	—	—	—	[17, 24]
204	$O^+ + e^- + N_2 = O + N_2$	1(30)	-3,5	0	—	—	—	[17, 24]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
205	$\text{HCO}^+ + e^- + e^- = \text{HCO} + e^-$	3,98(39)	-4,5	0	9,55(-5)	3	37360	[3]
206	$\text{CH}_3^+ + e^- + e^- = \text{CH}_3 + e^-$	3,98(39)	-4,5	0	9,77(-10)	3	30537	[3]
207	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + e^- + e^- = \text{C}_2\text{H}_3 + e^-$	3,98(39)	-4,5	0	6,03(-5)	3	37304	[3]
Двухчастичная ион-ионная рекомбинация								
208	$A^- + B^+ = A + B$ A → O ₂ , O, O ₃ , NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, CN; B → N ₂ , O ₂ , N, O, NO, NO ₂ , CO, CO ₂ , NH ₃ , C ₂ H ₃ O	2,09(18)	-0,5	0	—	—	—	[17]
209	$A^- + (\text{BC})^+ = A + B + C$ A → O ₂ , O, O ₃ , NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, CN; (BC) → N ₂ , O ₂ , NO, NO ₂ , O ₄ , C ₂ H ₃ O	6,02(16)	0	0	—	—	—	[17]
210	$(\text{AB})^- + \text{C}^+ = A + B + C$ (AB) → O ₄ ; C → N ₂ , O ₂ , N, O, NO, NO ₂	6,02(16)	0	0	—	—	—	[17]
211	$\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ = \text{NO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}$	1,8(18)	0	0	—	—	—	[20]
212	$\text{O}_4^- + \text{O}_4^+ = \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	6,02(16)	0	0	0	0	0	[17]
Трехчастичная ион-ионная рекомбинация								
213	$A^- + B^+ + M = A + B + M$ M → N ₂ , O ₂ A → O ₂ , O B → N ₂ , O ₂ , N, O, NO	1,12(29)	-2,5	0	—	—	—	[17]
214	$A^- + B^+ + M = \text{AB} + M$ M → N ₂ , O ₂ a) A → O ₂ ; B → N, O, NO b) A → O; B → N ₂ , O ₂ , N, O, NO	1,12(29)	-2,5	0	—	—	—	[17]

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

радикалов CH и $\text{CH}(a^4\Sigma^-)$. Особенностью динамики горения метаноокислородных смесей является резкое увеличение при воспламенении концентрации радикалов и температуры смеси и наличие характерного пика зависимостей $\gamma_i(t)$ ($\gamma_i = N_i/N$, $N = \sum_i N_i$, N_i — плотность молекул i -го сорта в смеси) и $T(t)$ [11]. Поэтому и концентрации заряженных частиц достигают максимума практически сразу после воспламенения смеси, а затем быстро уменьшаются до своих равновесных значений. Это иллюстрирует рис. 1, где показано изменение мольных концентраций радикалов CH , $\text{CH}(a^4\Sigma^-)$, а также ионов и электронов во времени для стехиометрической смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ при $p_0 = 1$ МПа и $T_0 = 1000$ К. В табл. 2 даны значения времени индукции τ_{ind} , температуры газа T и зна-

чения γ_i при $t = t(T_{\max})$ и $t = t(T_{eq})$, где T_{\max} и T_{eq} — соответственно максимальная и равновесная температуры для смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ с $p_0 = 1$ МПа, $T_0 = 1000$ К и $\alpha = 0,5; 1; 2$. Видно, что в момент времени $t(T_{\max})$ для всех рассматриваемых значений α наиболее велика концентрация ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ и CO_3^- , в то время как концентрация ионов H_3O^+ и электронов меньше, т. е. электронейтральность плазмы достигается за счет баланса положительных и отрицательных частиц (ионов и электронов), а не за счет равенства концентраций электронов и положительных ионов. Кроме указанных ионов при $\alpha \geq 1$ в интервале $[\tau_{ind}, t(T_{\max})]$ заметную концентрацию имеют также ионы CO_4^- , OH^- , O_2^- , O_2^+ , O_3^- , O^- .

При достижении равновесия соотношение

Таблица 2

Время индукции, максимальная и равновесная температуры и концентрации ионов и радикалов в различные моменты времени для смеси CH_4+O_2 при $T_0 = 1000 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ МПа}$

α	0,5		1		2	
$\tau_{ind, \text{C}}$	$4,01 \cdot 10^{-2}$		$2,25 \cdot 10^{-2}$		$1,47 \cdot 10^{-2}$	
t	$t = t(T_{\max})$	$t = t(T_{eq})$	$t = t(T_{\max})$	$t = t(T_{eq})$	$t = t(T_{\max})$	$t = t(T_{eq})$
$T, \text{ K}$	3143	3065	3260	3066	2782,2	2782,1
Концентрации ионов и радикалов						
CH	5,67(-4)	2,25(-9)	2,88(-4)	5,99(-11)	2,04(-9)	8,85(-13)
CH($a^4\Sigma^-$)	8,54(-7)	1,05(-12)	3,93(-6)	7,33(-14)	1,89(-12)	6,85(-16)
e^-	6,15(-7)	9,17(-10)	1,89(-5)	3,83(-9)	2,55(-7)	5,5(-10)
O^+	4,96(-19)	3,77(-19)	1,73(-11)	8,66(-14)	1,95(-12)	1,03(-14)
O^-	2,54(-9)	1,82(-12)	1,85(-7)	1,81(-11)	7,61(-10)	1,63(-12)
O_2^+	1,54(-16)	8,22(-17)	1,04(-8)	1,23(-10)	1,65(-8)	8,69(-11)
O_2^-	6(-9)	1,4(-12)	1,19(-6)	2,84(-10)	1,84(-8)	3,93(-11)
O_3^-	4,34(-9)	1,12(-12)	4,16(-7)	1,38(-10)	9,33(-9)	1,99(-11)
O_4^+	2,02(-23)	2,57(-26)	8,27(-14)	1,01(-15)	1,8(-12)	9,51(-15)
O_4^-	3,22(-15)	3,14(-19)	5,55(-10)	1,06(-13)	3,26(-11)	6,96(-14)
H^-	1,3(-8)	1,46(-11)	2,82(-7)	1,38(-11)	2,62(-10)	5,65(-13)
OH^-	2,21(-7)	1,17(-10)	6,2(-6)	2,38(-10)	1,57(-8)	3,38(-11)
H_2O^+	3,37(-13)	3,15(-13)	1,93(-8)	1,89(-10)	3,52(-9)	1,85(-11)
H_3O^+	3,71(-10)	4,03(-10)	1,35(-6)	1,47(-8)	3,43(-7)	1,8(-9)
C^+	5,62(-20)	7,57(-21)	3,34(-16)	4,17(-19)	3,1(-19)	1,63(-21)
CO^+	7,35(-15)	6,99(-16)	6,66(-11)	2,08(-13)	1,49(-12)	7,86(-15)
CO_2^+	1,59(-14)	8,07(-16)	2,34(-10)	1,74(-12)	4,47(-11)	2,36(-13)
HCO^+	7,97(-11)	9,46(-12)	5,5(-8)	1,52(-10)	9,6(-10)	5,04(-12)
CH_3^+	1,05(-10)	6,78(-14)	7,13(-8)	1,48(-15)	1,76(-9)	2,67(-18)
C_2H_3^+	5,63(-11)	1,71(-16)	2,76(-8)	1,34(-18)	3,83(-15)	1,05(-21)
C_3H_3^+	1,6(-10)	1,43(-19)	5,04(-9)	3,25(-24)	6,93(-16)	2,46(-28)
CH_2OH^+	3,07(-12)	7,13(-14)	3,58(-9)	6,79(-14)	2,05(-13)	1,04(-15)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	1,37(-5)	4,28(-9)	7,02(-5)	1,09(-12)	5,28(-7)	8,01(-16)
CO_3^-	9,8(-6)	2,76(-9)	3,72(-5)	8,46(-9)	4,6(-7)	9,81(-10)
CO_4^-	3,04(-6)	8,8(-10)	7,26(-6)	2,18(-9)	1,34(-7)	2,86(-10)

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

между концентрациями различных ионов меняется по сравнению с моментом $t(T_{\max})$. Так, например, при $\alpha \geq 1$ резко падает концентрация $C_2H_3O^+$. Для таких смесей при $t = t_{eq}$ максимальна концентрация ионов CO_3^- и H_3O^+ . Связано это с тем, что образование $C_2H_3O^+$ происходит в основном при взаимодействии H_3O^+ и C_2H_2 (реакция 108), а концентрация C_2H_2 сильно уменьшается в интервале $[t(T_{\max}), t_{eq}]$. Следует отметить, что тенденция сильного уменьшения концентрации иона $C_2H_3O^+$ при $\alpha = 1$ была зарегистрирована экспериментально в диффузионных пламенах [4]. При $\alpha = 1$ концентрация иона H_3O^+ при $t = t_{eq}$ составляет $\approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Зарегистрированное значение концентрации иона H_3O^+ для диффузионных пламен с $\alpha = 1$ составляет $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а вычисленное с использованием модели [4] — $3,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Видно, что корреляция между полученными в данной работе концентрациями иона H_3O^+ и данными [4] весьма удовлетворительная.

Уменьшение начального давления, так же как и отклонение от стехиометрического состава смеси, приводит к уменьшению в интервале $[t(T_{\max}), t_{eq}]$ концентраций как положительных, так и отрицательных ионов и увеличению концентрации электронов, что связано со снижением температуры в указанном интервале и усилением роли ион-ионной рекомбинации.

Появление в реагирующей смеси $CH_4 + O_2$ молекулярного азота (в случае горения метановоздушных смесей) существенно меняет динамику всех процессов. На рис. 2 показано изменение концентраций различных ионов во времени при объемной реакции смесей $CH_4 + \text{воздух}$ с $p_0 = 1 \text{ МПа}$, $T_0 = 1000 \text{ К}$ и $\alpha = 0,5; 2; 4$. Видно, что увеличение α от 0,5 до 4 существенно меняет характер зависимостей $\gamma_i(t)$. При этом в продуктах сгорания смесей с $\alpha \geq 1$ в значительных количествах присутствуют ионы NO_3^- , NO_2^- , NO^+ . При $\alpha = 0,5$ в момент времени $t > t(T_{\max})$ в смеси становится значительной концентрация ионов CN^- , а наибольшие значения γ_i характерны для электронов и ионов $C_2H_3O^+$. При этом концентрации $C_2H_3O^+$ и e^- уменьшаются с увеличением t от 10^{-7} при $t = t(T_{\max})$ до 10^{-13} при $t = t_{eq}$.

Схема образования ионов при горении метановоздушных смесей представлена на рис. 3. Здесь сплошными линиями обозначены процессы, определяющие образование ионов при $t < \tau_{ind}$ (толстые линии соответствуют бо-

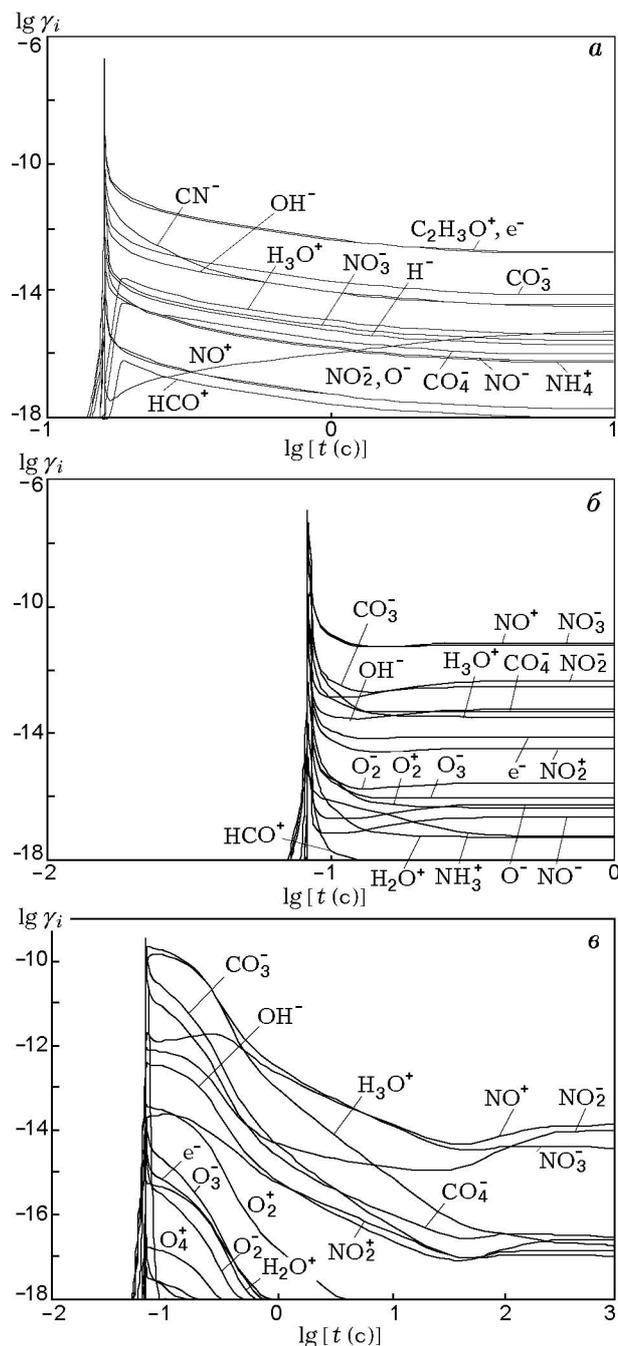


Рис. 2. Изменение концентраций ионов во времени при объемной реакции смесей $CH_4 + \text{воздух}$: $\alpha = 0,5$ (а), 2 (б), 4 (в); $p_0 = 1 \text{ МПа}$, $T_0 = 1000 \text{ К}$

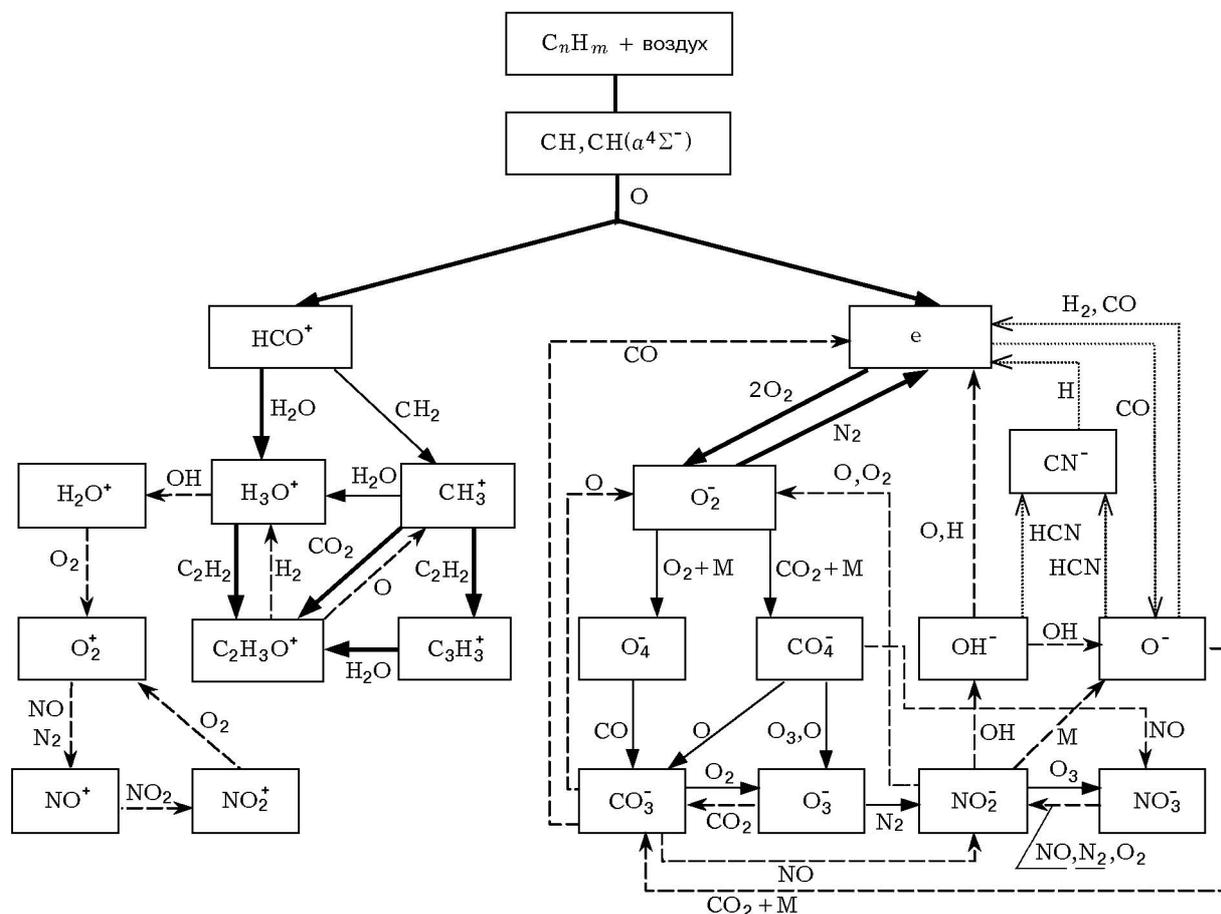


Рис. 3. Схема образования ионов при горении углеводородов в воздухе

более быстрым реакциям, тонкие — более медленным). При $t \geq \tau_{ind}$, когда температура смеси существенно возросла и образовалось значительное количество радикалов и ионов, большую скорость имеют процессы, обозначенные штриховыми линиями. При $\alpha < 1$, когда в смеси присутствует избыточное количество С-содержащих компонентов, при $t > \tau_{ind}$ происходит образование иона CN^- (эти процессы изображены пунктирными линиями).

Как и для смесей $CH_4 + O_2$, основным источником заряженных частиц при горении метановоздушных смесей являются хемоионизационные процессы $CH + O = CHO^+ + e^-$ и $CH(a^4\Sigma^-) + O = CHO^+ + e^-$ с участием радикалов CH и $CH(a^4\Sigma^-)$. Далее в результате ассоциативного прилипания электрона к молекуле O_2 (реакция 32) образуются отрицательные ионы O_2^- , которые, рекомбинируя с O_2 и CO_2 в реакциях 189 и 190, дают ионы O_4^- и

CO_4^- . Одновременно с этими процессами в результате взаимодействия ионов CHO^+ с молекулами H_2O и радикалами CH_2 в смеси образуются ионы H_3O^+ и CH_3^+ . Последние реагируют с C_2H_2 с образованием углеводородных ионов $C_2H_3O^+$ и $C_3H_3^+$. В более поздние моменты времени на базе H_3O^+ образуются положительные ионы NO^+ , а на базе O_4^- и CO_4^- — отрицательные ионы CO_3^- , O_3^- , NO_2^- , NO_3^- . В богатых смесях существенными каналами образования иона CN^- становятся реакции $O^- + HCN = CN^- + OH$ и $OH^- + HCN = CN^- + H_2O$.

Ионы NO^+ были зарегистрированы в продуктах сгорания пропана с воздухом [27] и при горении водорода с воздухом [28]. В [29] в выхлопе авиационного двигателя были зарегистрированы заряженные кластеры $NO_3^- (NH_3)_n$ и $NO_3^- (HNO_3)(H_2O)_n$, $n = 1 \div 3$, которые формируются из ионов NO_3^- при охлаждении продуктов сгорания в реактивной струе. Эти изме-

рения указывают на то, что в продуктах сгорания углеводородных топлив в смеси с воздухом должны содержаться ионы NO_3^- . К сожалению, количественное сопоставление с имеющимися экспериментальными данными провести на данном этапе не представляется возможным и можно говорить только о качественном соответствии полученных численных результатов и эксперимента.

Помимо образования ионов NO_3^- , NO_2^- , NO^+ , важным отличием горения метановоздушных смесей от горения метанокислородных смесей является также существенно большее время достижения равновесного состояния. Особенно это характерно для бедных смесей с $\alpha > 2$. Так, при $\alpha = 4$ промежуток времени между $t(T_{\max})$ и t_{eq} составляет $\approx 10^2$ с. В богатых смесях этот промежуток также значителен: ≈ 6 с при $\alpha = 0,5$. Лишь в смесях, близких по составу к стехиометрической, он равен $\approx 0,1$ с. Изменение поведения зависимостей $\gamma_i(t)$ при увеличении α связано с уменьшением максимальной температуры, реализующейся в процессе горения (при $\alpha = 4$ ее значение не превышает 1610 К), замедлением скоростей окисления N_2 и образованием элементов группы NO_y (NO , NO_2 , NO_3 , HNO , HNO_2 , HNO_3). Замедление этих реакций при возрастании α от 2 до 4 иллюстрирует рис. 4, где показано изменение концентраций N-содержащих соединений во времени при объемной реакции смесей $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ с $T_0 = 1000$ К и $p_0 = 1$ МПа.

Другим важным отличием горения метановоздушных смесей от горения метанокислородных смесей является уменьшение концентрации ионов. Так, например, при $\alpha = 2$, $T_0 = 1000$ К и $p_0 = 1$ МПа в смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ наибольшие равновесные значения концентраций реализуются для ионов NO^+ ($2,4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$) и NO_3^- ($2,1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$). В то время как для смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ максимальные равновесные концентрации ионов при тех же условиях достигаются для H_3O^+ и CO_3^- — $4,7 \cdot 10^{10}$ и $2,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Поэтому регистрируемые в экспериментах значения концентраций положительных и отрицательных ионов на выходе из газотурбинного двигателя, в котором используются смеси на основе углеводородов и воздуха, не превышают значения $1,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ в наземных условиях [29, 30] и много меньше соответствующих значений N_i , реализующихся при горении метанокислородных смесей.

Следует отметить, что все характеристи-

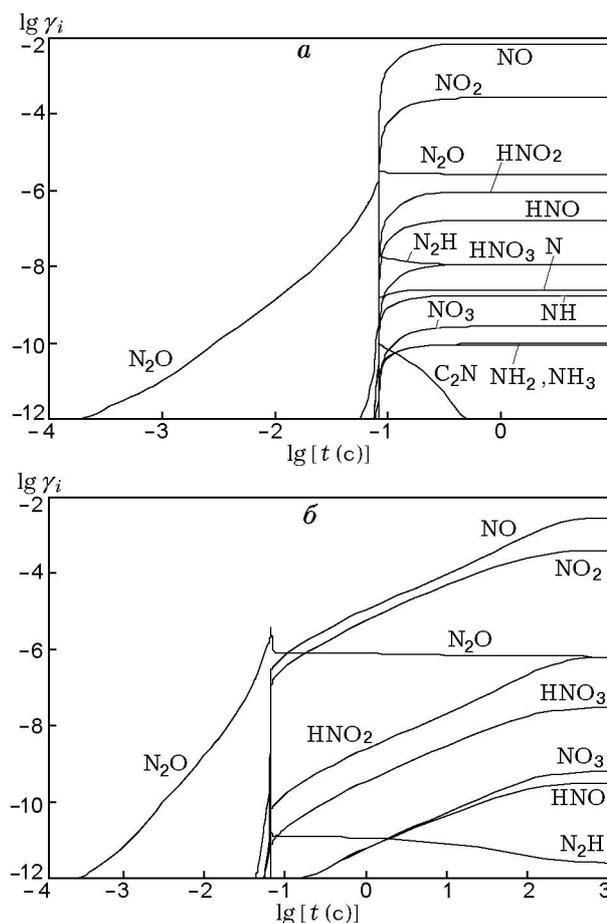


Рис. 4. Изменение концентраций N-содержащих компонентов во времени при объемной реакции смесей $\text{CH}_4 + \text{воздух}$:

$\alpha = 2$ (а) и 4 (б); $p_0 = 1$ МПа, $T_0 = 1000$ К

ки горения (как динамические, так и термодинамические) метановоздушных смесей существенно зависят от начальной температуры. Это иллюстрирует рис. 5, на котором представлена динамика изменения мольных долей ионов в процессе горения смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ с $\alpha = 2$, $p_0 = 0,1$ МПа при $T_0 = 1000$ и 1500 К. Увеличение T_0 с 1000 до 1500 К приводит к резкому (в 350 раз) сокращению времени индукции, росту конечной температуры T_{eq} (с 2018 до 2295 К) и значительному увеличению концентрации ионов. Так, если при $T_0 = 1000$ К максимальная концентрация положительных ионов составляет $\approx 6,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, то при $T_0 = 1500$ К она достигает значения $\approx 3,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. При этом максимальная концентрация отрицательных ионов изменяется с $9,7 \cdot 10^{10}$ до $1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Увеличиваются и равновесные значения концентраций (далее они обозначены ин-

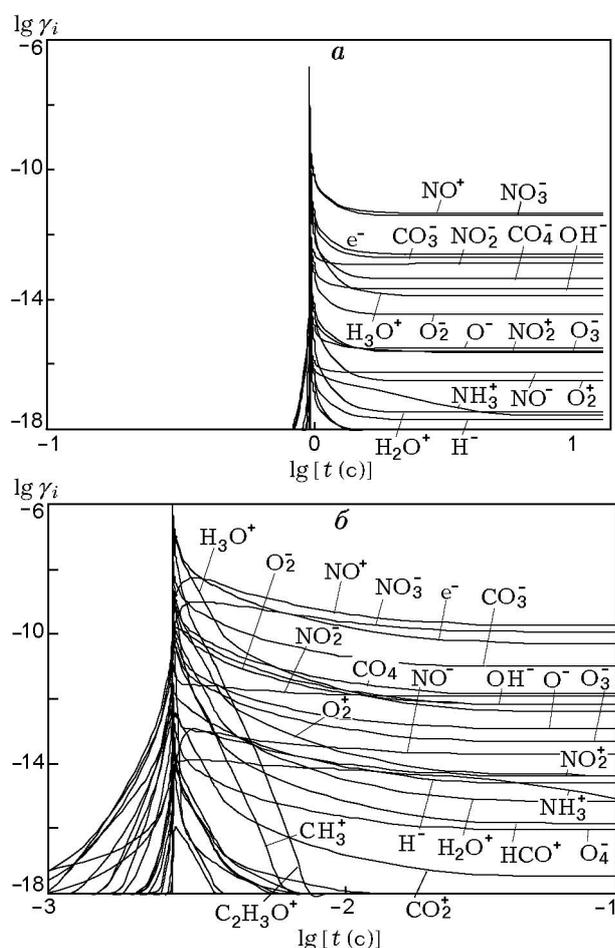


Рис. 5. Изменение концентраций ионов во времени при объемной реакции смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$: $\alpha = 2$, $p_0 = 0,1$ МПа; $T_0 = 1000$ (а) и 1500 К (б)

дексом eq). Так, при $T_0 = 1000$ К $[\text{NO}^+]_{eq} = 1,7 \cdot 10^7$ см $^{-3}$, $[\text{NO}_3^-]_{eq} = 1,4 \cdot 10^7$ см $^{-3}$, а при $T_0 = 1500$ К $[\text{NO}^+]_{eq} = 5,9 \cdot 10^8$ см $^{-3}$, $[\text{NO}_3^-]_{eq} = 3,8 \cdot 10^8$ см $^{-3}$, т. е. увеличение примерно в 30 раз. Из представленных зависимостей $\gamma_i(t)$ видно также, что при $T_0 = 1500$ К и $\alpha = 2$ равновесное состояние системы достигается за $\approx 6 \cdot 10^{-2}$ с. Это говорит о том, что в реальных камерах сгорания энергетических установок, где время пребывания газа не превышает 10 мс, значения концентраций ионов весьма далеки от равновесных.

Вообще образование ионов NO^+ , NO_3^- , H_3O^+ при горении углеводородных топлив в смеси с воздухом является достаточно вредным процессом, поскольку стимулирует формирование ионных кластеров $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ и генера-

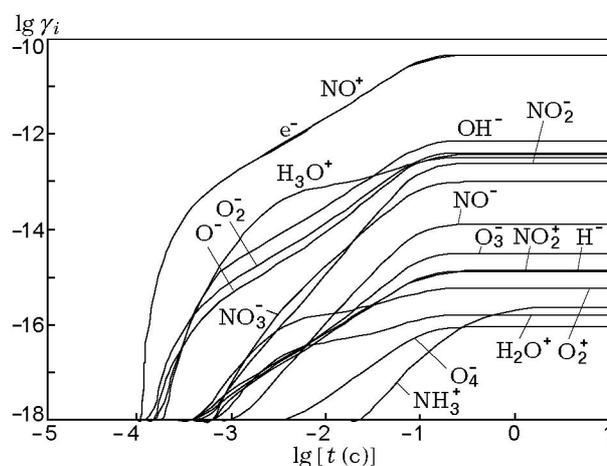


Рис. 6. Изменение концентраций ионов во времени при объемной реакции смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$: $\alpha = 2$; $p_0 = 0,1$ МПа, $T_0 = 1000$ К

цию жидких аэрозолей [9, 29, 30]. Эти аэрозоли при попадании в нижнюю тропосферу стимулируют образование смога и кислотных дождей, а при попадании в верхнюю тропосферу приводят к образованию облачных ядер конденсации, дополнительной облачности и к изменению радиационного баланса атмосферы. Поэтому весьма актуален поиск путей снижения концентрации ионов NO^+ и NO_3^- , образующихся при горении углеводородных топлив в воздухе. Как следует из рис. 3, первичным источником образования ионов являются хемионизационные реакции с участием радикалов CH , $\text{CH}(a^4\Sigma^-)$. Эти радикалы не образуются при горении водорода в воздухе, где основным источником ионов должна быть реакция $\text{N} + \text{O} = \text{NO}^+ + e^-$. Поэтому представляет интерес сравнить, как меняется концентрация ионов при переходе к водородовоздушным смесям. На рис. 6 показаны зависимости $\gamma_i(t)$ при горении смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$ при $\alpha = 2$, $T_0 = 1000$ К и $p_0 = 0,1$ МПа. Видно, что в этом случае характер изменения концентраций ионов во времени существенно отличается от вида зависимостей $\gamma_i(t)$ для метановоздушных смесей. Во-первых, отсутствует характерный максимум концентраций ионов при $t \approx \tau_{ind}$ (значения γ_i для ионов в интервале $[\tau_{ind}, t_{eq}]$ медленно растут). Во-вторых, наибольшие значения γ_i достигаются для NO^+ и электронов. Наибольшие значения концентраций отрицательных ионов реализуются для OH^- , O^- и O_2^- , а не для NO_3^- , как это происходит в метановоздушных смесях.

Несмотря на то, что водород воспламе-

Т а б л и ц а 3
 Мольные концентрации компонентов при объемной реакции в смесях
 CH₄+воздух и H₂+воздух в моменты времени
 $\tau_{res} = 10$ мс и τ_{eq} ($\alpha = 2$, $T_0 = 1500$ К, $p_0 = 0,1$ МПа)

Смесь	CH ₄ +воздух		H ₂ +воздух	
	τ_{res}	τ_{eq}	τ_{res}	τ_{eq}
t				
T , К	2294	2295	2368	2368
Мольные концентрации компонентов				
e ⁻	1,64(-10)	5,24(-11)	4,52(-10)	6,17(-10)
O ⁻	2,52(-13)	1,24(-13)	2,25(-12)	3,24(-12)
O ₂ ⁺	2,26(-14)	4,51(-15)	1,65(-14)	2,02(-14)
O ₂ ⁻	1,52(-12)	6,62(-13)	2(-12)	2,89(-12)
O ₃ ⁻	1,18(-13)	4,72(-14)	4,47(-15)	6,43(-15)
O ₄ ⁻	2,27(-16)	9,5(-17)	2,83(-16)	4,07(-16)
H ⁻	8,14(-15)	2,53(-15)	4,31(-14)	5,9(-14)
OH ⁻	1,79(-12)	6,63(-13)	4,57(-12)	6,32(-12)
H ₂ O ⁺	3,35(-15)	6,87(-16)	5,62(-15)	6,94(-15)
H ₃ O ⁺	1,86(-12)	3,97(-13)	2,83(-12)	3,51(-12)
NO ⁺	4,3(-10)	1,86(-10)	4,58(-10)	6,27(-10)
NO ⁻	2,93(-14)	2,02(-14)	1,77(-13)	2,71(-13)
NO ₂ ⁺	9,9(-15)	4,43(-15)	7,28(-15)	1(-14)
NO ₂ ⁻	1,32(-12)	1,26(-12)	3,56(-13)	5,67(-13)
NO ₃ ⁻	2,38(-10)	1,2(-10)	1,82(-13)	2,68(-13)
NH ₃ ⁺	6,39(-15)	1,29(-16)	2,34(-16)	7,53(-15)
CO ₃ ⁻	2,11(-11)	9,7(-12)	—	—
CO ₄ ⁻	3,39(-12)	1,45(-12)	—	—
HCO ⁺	7,09(-16)	1,44(-16)	—	—

Примечание. $A(n)$ соответствует $A \cdot 10^n$.

няется существенно быстрее метана, все-таки при $\alpha = 2$ время достижения равновесного состава для смеси H₂ +воздух остается достаточно большим ($\approx 0,3$ с), т. е. и для таких смесей концентрация ионов в реальных устройствах не соответствует равновесной. Отличие неравновесных значений γ_i для ионов в случае, когда время пребывания газа в камере сгорания одинаково ($\tau_{res} = 10^{-2}$ с) для смесей CH₄+воздух и H₂+воздух при $\alpha = 2$ при $T_0 = 1500$ К и $p_0 = 0,1$ МПа, иллюстрируют данные, приведенные в табл. 3. В таблице даны также равновесные концентрации ионов в продуктах сго-

рания этих смесей. Видно, что на выходе из реактора ($\tau_{res} = 10$ мс) концентрации ионов NO⁺ при горении как смесей CH₄+воздух, так и смесей H₂+воздух практически одинаковы. В продуктах сгорания смеси CH₄+воздух содержится существенно больше NO₃⁻ (в $\approx 10^3$ раз), в 3,5 раза больше концентрация NO₂⁻ и достаточно велики концентрации OH⁻ и O₂⁻. Как для смеси CH₄+воздух, так и для смеси H₂+воздух концентрации ионов при $\tau_{res} = 10$ мс отличаются от равновесных. Поскольку в продуктах сгорания смеси H₂+воздух больше паров воды, а именно $\gamma_{H_2O} = 0,158$ (для смеси CH₄+воздух

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,086$), ясно, что образование ионных кластеров $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ и $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ в выхлопных струях авиационных энергетических установок, работающих на сжигании водорода с воздухом, будет протекать интенсивнее. Кроме того, вследствие большого парциального давления паров воды возможна и гомогенная нуклеация H_2O . Все это приведет к более интенсивному образованию конденсированной фазы в струе. Учитывая, что в продуктах сгорания смеси H_2 +воздух при одинаковых условиях сжигания концентрации NO , HNO , HNO_2 , HNO_3 , NH , N_2H , NH_3 выше, чем в продуктах сгорания смеси CH_4 +воздух, тезис об экологической чистоте энергоустановок на водородном топливе по сравнению с установками, работающими на сжигании углеводородов, требует более тщательного обоснования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При горении метановоздушных смесей в результате хемоионизационных реакций возникают N-содержащие ионы NO^+ , NO_3^- , NO_2^- , концентрации которых сравнимы с концентрациями компонентов HNO_2 , HNO_3 , NO_3 ($\gamma_i \approx 10^{-10} \div 10^{-12}$). Эти ионы наряду с H_3O^+ и OH^- при охлаждении продуктов сгорания в выхлопной струе могут приводить к образованию ионных кластеров $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m$, $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m$, стимулирующих образование жидких аэрозолей. Концентрации ионов существенно зависят от температуры воспламенения смеси и коэффициента избытка воздуха. Для метановоздушных смесей их значения при одинаковых условиях в $10^2 \div 10^3$ раз меньше, чем для метанокислородных смесей. При переходе к водородовоздушным смесям концентрация ионов NO^+ не уменьшается и увеличивается концентрация ионов OH^- . Электронейтральность плазмы для метановоздушных смесей с $\alpha > 1$ достигается в основном за счет баланса положительных (NO^+ , H_3O^+) и отрицательных (NO_3^- , CO_3^- , e^-) частиц, а для водородовоздушных смесей — за счет баланса ионов NO^+ и электронов. В реальных устройствах, где время пребывания газа не превышает 10^{-2} с, концентрация ионов далека от равновесной.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Calcote H. F.** Non-equilibrium ionization in flames // Paper presented at Ions in Flames and Rocket Exhaust Conference, American Rocket Society. Palm Springs, Calif., Oct. 10–12. 1962.
2. **Calcote H. F.** Ionic mechanisms of soot formation // Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties. NATO Conference Series. Series VI: Materials Science / J. Lahaye and G. Prado (Eds). New York and London: Plenum Press, 1981. P. 197–215.
3. **Eraslan A. N., Brown R. C.** Chemiionization and ion-molecule reactions in fuel-rich acetylene flames // Combust. Flame. 1988. V. 74, N 1. P. 19–37.
4. **Pedersen T., Brown R. C.** Simulation of electric field effects in premixed methane flames // Combust. Flame. 1993. V. 94, N 4. P. 433–448.
5. **Calcote H. F., Keil D. G.** The role of ions in soot formation // Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62, N 5. P. 815–824.
6. **Advanced Combustion Methods** // F. J. Weinberg (Ed.). London: Academic Press, 1986.
7. **Kof L. M., Starikowskaya S. M., Starikovskii A. Yu.** Ignition delay time reduction by nanosecond gas discharge // 12th Intern. Conf. on Gas Discharge. Their Applications. Greifswald, 1997. V. 1. P. 380.
8. **Anikin N. B., Pancheshnyi S. V., Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu.** Electrical discharge influence on the ignition and combustion of CH_4 -air and H_2 -air mixtures // 27th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. P. 4.
9. **Yu F., Turco R. P.** The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes // Geophys. Res. Lett. 1997. V. 24, N 15. P. 1927–1930.
10. **Yu F., Turco R. P., Karcher B.** The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles // J. Geophys. Res. 1999. V. 104, N D4. P. 4079–4087.
11. **Даутов Н. Г., Старик А. М.** К вопросу о выборе кинетической схемы при объемной реакции метана с воздухом // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38, № 2. С. 207–230.
12. **Park C.** A review of reaction rates in high temperature air // AIAA Paper. N 89–1740. 1989.
13. **Макаров В. Н.** Построение оптимальных моделей кинетики в физико-химической газовой динамике: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1996.
14. **Park C. J.** Review of chemical-kinetic problem of future NASA missions. I: Earth entries // Thermophys. and Heat Transfer. 1993. V. 7, N 3. P. 385–398.
15. **Ferguson E. E.** Negative ion-molecular reactions // Can. J. Chem. 1969. V. 47, N 10. P. 1815–1820.
16. **Смирнов Б. М.** Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974.

17. **Kossyi I. A., Kostinsky A. Yu., Matveyev A. A., Silakov V. P.** Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1992. N 1. P. 207–220.
18. **Arnold S. T., Viggiano A. A., Morris R. A.** Rate constants and branching ratios for the reactions of selected atmospheric primary cations with n-octane and isooctane (2, 2, 4-trimethylpentane) // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101, N 49. P. 9351–9358.
19. **Arnold S. T., Morris R. A., Viggiano A. A.** Reactions of O^- with various alkanes: competition between hydrogen abstraction and reactive detachment // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102, N 8. P. 1345–1348.
20. **Person J. C., Ham D. O.** Removal of SO_2 and NO_x from stack gases by electron beam irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* 1988. V. 31, N 1–3. P. 1–8.
21. **Kawamoto H., Ogawa T.** Steady state model of negative ions in the lower atmosphere // *Planetary and Space Sci.* 1984. V. 32, N 9. P. 1223–1233.
22. **Smith H., Thomson R. M.** *Computer Modeling of Gas Lasers.* New York: Plenum Press, 1978.
23. **Fehsenfeld F. C., Dotan I., Albritton D. J., et al.** Stratospheric positive ion chemistry of formaldehyde and methanol // *J. Geophys. Res.* 1978. V. 83, N C3. P. 1333–1336.
24. **Физико-химические процессы в газовой динамике** / Под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995. Т. 1.
25. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ** / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
26. **Mallard W. C. et al.** NIST Chemical Kinetic Data - base - ver. 6.0. 1994.
27. **Fialkov A. B.** Investigation on ions in flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1997. V. 23, N 2. P. 399–528.
28. **Griffits J. F. and Barnard J. A.** *Flame and Combustion.* London: Chapman and Hall, 1995.
29. **Arnold F., Stilp T., Busen R., and Schumann U.** Jet engine exhaust chemiion measurements: Implications for gaseous SO_3 and H_2SO_4 // *Atmospheric Environment.* 1998. V. 32, N 18. P. 3073–3077.
30. **Arnold F., Kiendler A., Wiedemer V., et al.** Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of jet aircraft // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27, N 12. P. 1723–1726.

Поступила в редакцию 15/V 2001 г.