

## ИЗУЧЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ В ПЛАМЕНИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Согласно принятым в настоящее время взглядам, ионизация в пламени СО (значительно меньшая, чем в углеводородных пламенах) обусловлена примесями или в самой СО, или в окислителе [1]. При исследовании пламен СО с добавками углеводородов до 1 % наблюдалась сверхравновесная ионизация [2]. Сверхравновесная ионизация наблюдается также при горении смеси окиси углерода с закисью азота в качестве окислителя [3].

Настоящая работа посвящена исследованиям ионизации в пламени СО + воздух зондовым и масс-спектрометрическим методами. Изучались пламена, стабилизированные на горелке плоского пламени при пониженном давлении и на круглой горелке диаметром 8 мм при атмосферном давлении. На горелке плоского пламени организована область с растянутой зоной подготовки. Хемилюминесцентная зона этой области имела вид вытянутого колокола и была получена выдуванием горючей смеси с повышенной скоростью через трубочку, установленную аксиально горелке. Исследования проводились именно в этой области.

В качестве горючего при исследованиях разреженного пламени бралась СО из баллона (производство Франции) со смесью 70 % СО + 30 % СО<sub>2</sub>. Двухкись углерода вымораживалась. Для работы при атмосферном давлении использовалась окись углерода, полученная разложением муравьиной кислоты по реакции  $\text{НСООН} \rightarrow \text{СО} + \text{Н}_2\text{О}$  в присутствии серной кислоты.

Зондовые исследования проводились на разреженном пламени и включали в себя измерение потенциала с помощью пассивного одноэлектродного зонда, изготовленного из нихрома, и измерение проводимости с помощью двойного зонда, представляющего собой две параллельные нихромовые проволочки, на которые подавалось постоянное напряжение 50 В.

Величина потенциала зонда составляла около 0,5 мВ. В области подготовки потенциал был отрицательным и уменьшался по мере приближения к фронту пламени. (За фронт принималась середина светящейся зоны, так как в данных условиях, при давлении 150 Торр, фронт представлял собой размытое образование.) В области догорания потенциал опять увеличивался практически до прежнего значения.

При горении богатых смесей в области фронта происходила переполюсовка сигнала зонда с величиной положительного потенциала  $\approx 0,3$  мВ. В области догорания потенциал опять становился отрицательным. Максимальное значение тока проводимости составило 200 нА (в пламени пропан + бутан + воздух в 15 раз больше в тех же условиях). Зависимость тока проводимости от состава смеси СО + воздух имеет экстремальный характер с максимумом вблизи стехиометрии.

Масс-спектрометрическим методом в условиях разреженного пламени ионы зарегистрированы только при добавлении в горючую смесь воды и кислорода. Зарегистрированы положительные ионы массой  $m_a = 43$  а.е.м. с максимумом в области подготовки вблизи фронта, 37 а.е.м. с максимумом во фронте и 19 а.е.м. с максимумом в области догорания.

При атмосферном давлении проведены только масс-спектрометрические исследования и обнаружены ионы следующих масс: 18, 19, 23, 30, 37, 39, 41, 43, 59 а.е.м. Кроме них в некоторых случаях появляются и другие. Распределение ионов по оси пламени относительно фронта для коэффициента избытка окислителя  $\alpha = 0,8$  приведено на рис. 1, а. Среди прочих ионов выделяется группа с  $m_a = 23, 39, 41$  а.е.м. Распределение этих ионов практически одинаково и различается только величиной то-

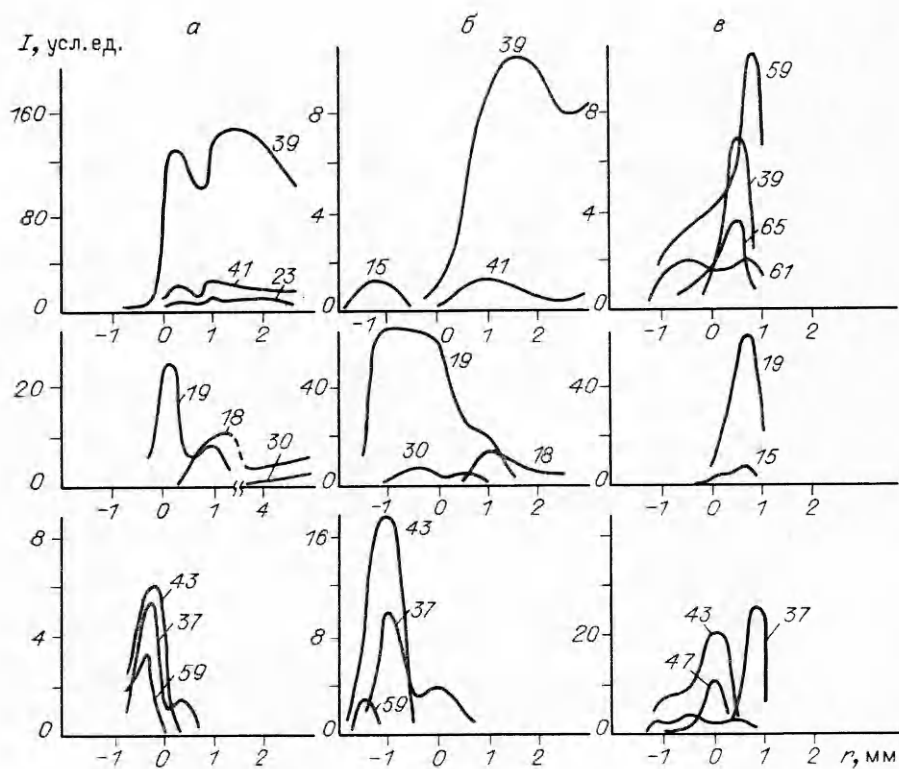


Рис. 1.

ка, их максимумы расположены в зоне самых высоких температур пламени. По-видимому, это ионы щелочных металлов, которые десорбируются с наиболее разогретой частью пробоотборника масс-спектрометра, а также присутствуют в самом пламени из-за возможного загрязнения разогретой части горелки. Однако в некоторых случаях профиль иона с  $m_a = 39$  а. е. м. отличается от профилей ионов с  $m_a = 41$  и  $23$  а. е. м. Возможно, пик 39 а. е. м. представляет собой смесь двух ионов:  $K^+$  и  $C_3H_3^+$ . Поскольку разрешающая способность масс-спектрометра порядка единицы, то эти ионы не разделяются.

Со стороны области подготовки первыми появляются ионы с  $m_a = 43, 59$  и  $37$  а. е. м. Все они достигают максимума во фронте, но для бедных смесей максимум для  $m_a = 43$  и  $59$  а. е. м. находится на внутренней границе фронта со стороны области подготовки. Для богатых смесей максимум иона  $37$  а. е. м. смещается в сторону области догорания и находится на внешней границе фронта. Ион с  $m_a = 37$  а. е. м., вероятнее всего, является заряженным комплексом  $(H_3O \cdot H_2O)^+$ . В отношении же ионов с  $43$  и  $59$  а. е. м. можно предположить, что это  $C_2H_3O^+$  и  $C_2H_3O_2^+$ .

И наконец, группа ионов с  $m_a = 18, 19, 30$  а. е. м. Среди них выделяется ион  $19$  а. е. м., который появляется во фронте и достигает максимума вблизи от него в области догорания. Вероятнее всего, это  $H_3O^+$ . Ионы с  $m_a = 18$  и  $30$  а. е. м. появляются в области догорания и не имеют выраженного экстремума. Первый из них, возможно,  $H_2O^+$ . Относительно иона  $30$  а. е. м. можно предположить, что это  $NO^+$  либо  $CH_2O^+$ .

При  $\alpha = 0,7$  кроме вышеперечисленных в небольших количествах появляются ионы с  $m_a = 46$  и  $55$  а. е. м. (первый из них присутствует также при  $\alpha = 0,9$ ). Их поведение аналогично иону  $59$  а. е. м.

На рис. 2 показано изменение тока ионов при изменении состава смеси. Использовались значения в максимуме, а если ярко выраженного максимума не было (ионы  $18$  и  $30$  а. е. м.), — то токи на определенном

расстояния от фронта. Видно, что здесь также имеются группы. Ионы 23, 39 и 41 а.е.м. имеют максимум при  $\alpha = 0,7$  и затем их токи быстро спадают для более бедных смесей. Ионы 30, 37 и 43 а.е.м. имеют два максимума: при  $\alpha = 0,7$  и  $0,9$ . Примерно так же изменяется ток иона 19 а.е.м., но он не имеет выраженного максимума при  $\alpha = 0,7$ . Ион 59 а.е.м. имеет один максимум при  $\alpha = 0,8-0,9$ . Ток иона 18 а.е.м. монотонно падает с ростом  $\alpha$ .

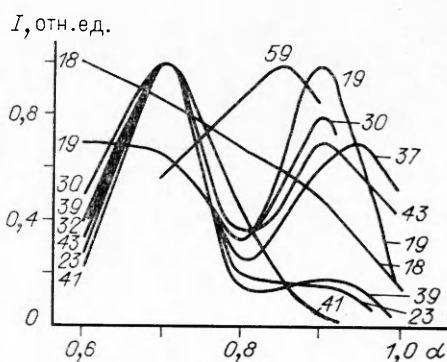


Рис. 2.

С целью проверки влияния воды на горение, а также для очистки горючей смеси от возможно имевшихся там углеводородов смесь пропусклась через холодильник с температурой жидкого азота. Ожижение кислорода, как правило, не наблюдалось. Эксперимент проводился при  $\alpha = 0,6$  и  $0,8$ . Визуально пламя в этом случае становилось более диффузным, фронт был менее выраженным. Температура пламени уменьшалась на  $30-40$  К (температура определялась хромель-алюмелевой термомпарой с диаметром спая  $0,2$  мм).

При  $\alpha = 0,6$  полностью исчезали ионы с  $m_a = 23$  и  $41$  а.е.м. и резко уменьшался ток иона  $39$  а.е.м. Это, скорее всего, связано с понижением температуры пламени. Исчезал также ион  $18$  а.е.м. Величина тока иона с  $m_a = 30$  а.е.м. возрастала примерно в  $3$  раза, а с  $19$  а.е.м. уменьшалась в  $2$  раза. Уменьшался в  $3$  раза и ток иона  $37$  а.е.м., а ток иона  $43$  а.е.м. возрос в  $1,5$  раза. Появлялся отсутствовавший при  $\alpha = 0,6$  ион  $59$  а.е.м. и во фронте появлялся ион  $15$  а.е.м. (возможно  $\text{NH}^+$  или  $\text{CH}_3^+$ ).

При  $\alpha = 0,8$  (см. рис. 1, б) ионы с  $m_a = 23, 41, 39$  а.е.м. вели себя аналогично. Ион  $18$  а.е.м. оставался, в отличие от случая  $\alpha = 0,6$ , примерно таким же. Величина тока иона  $30$  а.е.м. не увеличивалась, но профиль значительно смещался в область подготовки и во фронт. Ток иона  $19$  а.е.м. увеличивался в  $2$  раза и его максимум смещался в область подготовки аналогично максимумам ионов  $43, 37$  и  $59$  а.е.м. Ток иона  $59$  а.е.м. не изменялся, а токи ионов  $43$  и  $37$  а.е.м. увеличивались в  $3$  и  $1,5$  раза соответственно. Ион  $15$  а.е.м. появлялся в области подготовки перед фронтом.

Проводилось также увлажнение смеси при  $\alpha = 0,8$ . В этом случае (см. рис. 1, в) исчезали ионы с  $m_a = 18, 30, 23, 41$  а.е.м. Температура пламени уменьшалась на  $100-110$  К. Резко падал ток иона  $39$  а.е.м. Увеличивался в  $3-4$  раза ток ионов  $43, 37, 59$  а.е.м. Максимумы ионов  $37$  и  $59$  а.е.м. смещались в область догорания. Появлялись новые ионы ( $15, 47, 61, 65$  а.е.м.). Максимумы ионов  $15$  и  $65$  а.е.м. располагались там же, где и у ионов  $59$  и  $37$  а.е.м. Положения максимумов ионов  $47$  и  $43$  а.е.м. совпадали.

Кроме описанных выше экспериментов изучено изменение концентрации атомов  $\text{H}$  с помощью метода каталитической рекомбинации, изложенного в [4]. Было получено, что максимальное значение  $[\text{H}]$  наблюдается при  $\alpha = 0,7$  на расстоянии  $\sim 1,5$  мм от середины фронта в области подготовки. Максимум с обеднением смеси смещается в сторону фронта и при  $\alpha = 1$  практически с ним совпадает. Зависимость  $[\text{H}]$  от состава смеси имеет двугорбый характер с максимумами при  $\alpha_{\text{max}} = 0,7$  и  $0,9$ .

На рис. 3 приведено изменение относительной концентрации атомов  $\text{H}$  по оси пламени для  $\alpha = 0,8$  для трех смесей: нормальной (кривая 2), прошедшей через холодильник (1), и увлажненной (3). Видно, что минимум наблюдается при увлажнении смеси, а максимум — при вымораживании из нее воды. Кроме того, при горении вымороженной смеси

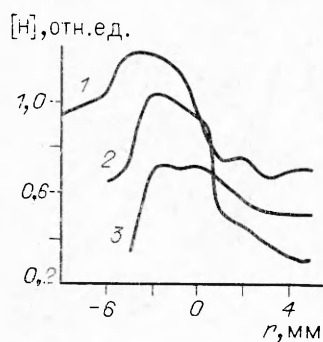


Рис. 3.

атомы водорода находятся гораздо глубже в области подготовки, чем в остальных случаях.

Исходя из изложенного можно предположить, что либо ионизация присуща самому пламени CO (в силу того, что при вымораживании ионы не исчезали), либо ионизация обеспечивается примесями, которые диффундируют в пламя из окружающего воздуха. Этот вывод подтверждается тем, что атомы H в случае вымораживания диффундируют гораздо дальше в область подготовки, чем при горении нормальной смеси. Однако это может быть объяснено и тем, что с уменьшением скорости

горения при горении вымороженной смеси снижается скорость расходования атомов H. Окончательный выбор между этими двумя вариантами требует дополнительных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.
2. Bradley D., Mattheews K. I. // 11th Intern. Symp. Comb.— Pittsburg: Comb. Inst, 1967.
3. Francois C., Van Tiggelen P. Y. Oxidation Communications, 1980, 2, 163.
4. Кондратьева Е. Н., Кондратьев В. П. ЖФХ, 1946, 20, 11, 1239.

г. Караганда

Поступила в редакцию 28/IV 1989

УДК 536.46

Д. В. Струнин

### ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЗАДАЧАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ВОЛН ГОРЕНИЯ

Феноменологический подход к описанию эволюции фронта горения в конденсированных системах предложен и развит в основном в работах [1—6]. Этот подход основан на полуэмпирическом уравнении колебаний фронта реакции, воспроизводящем следующие главные особенности его динамики: существование автоколебательного цикла для плоских элементов фронта и тепловую связь соседних его участков. В рамках данного уравнения удалось описать ряд важных явлений, наблюдаемых в эксперименте: спиновое горение полых и сплошных цилиндрических образцов [1, 2], волны горения теплоизолированной полосы [5] и др.

Примечательно, что названные режимы горения имеют волновой характер, т. е. вдоль фронта, продвигающегося в свежую смесь с некоторой постоянной средней скоростью, бегут очаги реакции — выпуклости фронта, разделенные впадинами. В настоящей работе получены новые волновые решения, которые будем называть структурами, являющиеся результатом эволюции различных начальных профилей фронта и существующие в определенном интервале времени.

Рассмотрим горение двух образцов из смесей, дающих при реакции твердофазные продукты, — полого тонкостенного цилиндра кругового сечения, поджигаемого с торца, и тонкой плоской пластины, поджигаемой в некоторой круговой зоне. К такому горению применимо указанное феноменологическое уравнение вида

$$\partial_{tt}^2 \xi + \omega^2 \xi = 2\psi \left[ \partial_t \xi - \frac{4/3}{A_0^2 \omega^2} (\partial_t \xi)^3 + \frac{\lambda}{4\pi^2} \partial_t \Delta \xi \right]. \quad (1)$$