

щения топлива. Однако детальный механизм влияния добавки неоднозначен, продукты его разложения могут не только оказывать ингибирующее действие, но и продолжать цепи (реакции 5, 6).

Для подробной разработки механизма действия ингибиторов необходимы дальнейшие исследования по структуре более высокотемпературных слоев изученных пламен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ксандопуло Г. И. Химия пламени.— М.: Химия, 1980.
2. Biordi J. C., Lazzara C. P., Papp J. F. Rept. Invest. Bur. Mines U. S. Dep. Inter., 1978, N 8307.
3. Papp J. F., Lazzara C. P., Biordi J. C. Ibid., 1981, N 8553.
4. Kaiser E. W., Rotschild W. G., Lavoie G. A. 20-th Symp. (Intern.) Combustion. Abstrs Pap., 1984.
5. Mitani T. Comb. Flame, 1983, 50, 2, 177.
6. Баратов А. И. Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1985, XXX, 1, 13.
7. Янговский С. А., Шварцман И. А., Порсов М. И. Кинетика и катализ, 1970, XI, 5, 1109.
8. Шварцман И. А., Янговский С. А., Порсов М. И. Там же, 1971, XI, 4, 1109.
9. Шварцман И. А., Янговский С. А., Порсов М. И. Там же, XII, 4, 843.
10. Однорог Д. С. Канд. дис., Алма-Ата, 1974.

Поступила в редакцию 1/XII 1986,
после доработки — 30/VI 1987

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

Н. Д. Щербаков, Б. С. Оспанов, Б. С. Фиалков
(Караганда)

Детальное изучение сопровождающих процесс горения явлений, в том числе и химионизационных, имеет важное научное значение. Существующие представления о механизмах образования, взаимодействия и гибели активных центров, в частности, ионов и радикалов, недостаточно полны, что обуславливает противоположные точки зрения на роль и место электронно-ионных явлений в процессе горения [1]. Велико и прикладное значение углубления представлений об этих явлениях, так как их использование позволяет создавать высокоэффективные, нетрадиционные способы и средства контроля и управления сжиганием топлива [2]. Очевидна в этой связи необходимость расширения прежде всего экспериментальных исследований заряженных частиц в пламенах.

В работах [3—5] исследованы положительные ионы в пламенах: номенклатура, распределение относительных концентраций, реакция на различные возмущающие воздействия; выявлено соответствие их поведения поведению радикалов, стабильных компонентов, экстремальный характер изменения их концентраций в функции коэффициента расхода окислителя и т. п. Обнаружено, что в области подготовки, ограниченной внутренней границей хемилюминесцентной зоны, уже при относительно низких температурах получают значительное развитие физико-химические процессы, сопровождающиеся интенсивной генерацией и последующими превращениями ионов и радикалов. Характерно, что ход процессов и их реакция на изменение параметров и возмущения в области подготовки, лежащей за внешней границей хемилюминесцентной зоны области догорания, отличаются известной автономией. При этом показано [3], что номенклатура положительных ионов в этих областях существенно отличается: если в первой преобладают углеводородные ионы и тяжелые кислородсодержащие ионы с большим отношением C/O, то во второй локализуются относительно легкие кислородсодержащие, а распределения концентраций ионов, как и атомарного водорода и радикалов

[3, 8], претерпевают на границах хемилюминесцентной зоны разрыв. Показана связь между скоростью горения, тепловыделением и концентрацией положительных ионов и радикалов [4], зависимость этих параметров от воздействия внешних электрических полей и введения в пламя ингибиторов. Результаты экспериментов свидетельствуют об активном участии рассмотренных частиц в механизме процесса горения.

В то же время экспериментальные данные об отрицательных ионах в пламенах значительно беднее и ограничены разреженными пламенами [6]. Этим и обусловлено проведение настоящего исследования, в ходе которого изучались номенклатура и распределение отрицательных ионов в горящих при атмосферном давлении пламенах предварительно перемешанных смесей пропан-бутана и метана с воздухом, а также влияние на них параметров процесса и внешних воздействий.

Пламя, как и в [2—5, 7—11], стабилизировалось на круглой горелке диаметром 10 мм. Для регистрации отрицательных ионов была переоборудована установка на базе масс-спектрометра МХ-1307м, использовавшаяся ранее для изучения положительных ионов в пламенах, конструкция которой, методика исследований и оценка возмущений при отборе пробы подробно описаны в [12]. Заметим дополнительно, что при использовании в данной установке конуса-пробоотборника с углом при вершине 40° , диаметром входного отверстия 20—30 мкм при давлении в первой камере 10^{-2} Торр изменение температуры и химического состава на расстоянии 0,15 мм от отверстия (протяженность зоны отбора) не превышает 10—20% по сравнению с невозмущенным пламенем. Изменениям подверглись ионно-оптическая система и система регистрации масс-спектрометра, где для увеличения чувствительности использован ВЭУ-4 и применен счетчик импульсов. Тарировка масс-спектрометра проводилась в диапазонах «легких» и «тяжелых» масс. В первом диапазоне были установлены опорные пики масс $m/e = 16$ и 19 , которым соответствовали ион O^- , полученный ионизацией в коронном разряде перед отверстием пробоотборника воздуха, и ион F^- , появляющийся при введении в пламя тетрафтордибромэтана. Во втором диапазоне использовались опорные пики $m/e = 35$ и 37 , соответствующие изотопам хлора (в том числе и по соотношению их интенсивностей), появляющиеся при введении в пламя четыреххлористого углерода. Таким образом, опорными пиками оказался перекрыт, по сути, весь диапазон регистрации масс-спектрометра ($m/e = 14 \div 40$) и созданы условия для тарировки установки в целом, что существенно повышает достоверность интерпретации спектра.

В различных областях пламени обнаружены отрицательные ионы с $m/e = 16, 17, 27, 28, 29, 33$. Распределения зарегистрированных ионов в объеме пламени представлены на рис. 1 в виде линий равных относительных концентраций. Подобно положительным ионам, однозначно интерпретируемые как углеводородные отрицательные ионы располагаются в области подготовки, лежащей внутри «голубого» конуса, а кислородсодержащие — в областях подготовки и догорания. Максимум концентрации иона с $m/e = 17$, идентифицированного как OH^- , лежит вблизи внешней границы хемилюминесцентной зоны, а ион с $m/e = 27$ (вероятно, $C_2H_3^-$) распределяется целиком в области подготовки. Сложнее распределяются остальные ионы. Они имеют по два экстремума, один из которых лежит в области подготовки, а другой — догорания, причем для NO_2^- характерна резкая убыль концентрации не на границах хемилюминесцентной зоны, а в некотором удалении от внутренней и внешней ее границ. Такой характер распределения может быть следствием либо образования в областях подготовки и догорания различных ионов с совпадающими в пределах разрешения масс-спектрометра массами, либо образования в этих областях одинаковых ионов по различным путям и механизмам. В целом же картина распределения этих ионов напоминает распределение радикала NO_2 [8] и электрического потенциала пламени [7].

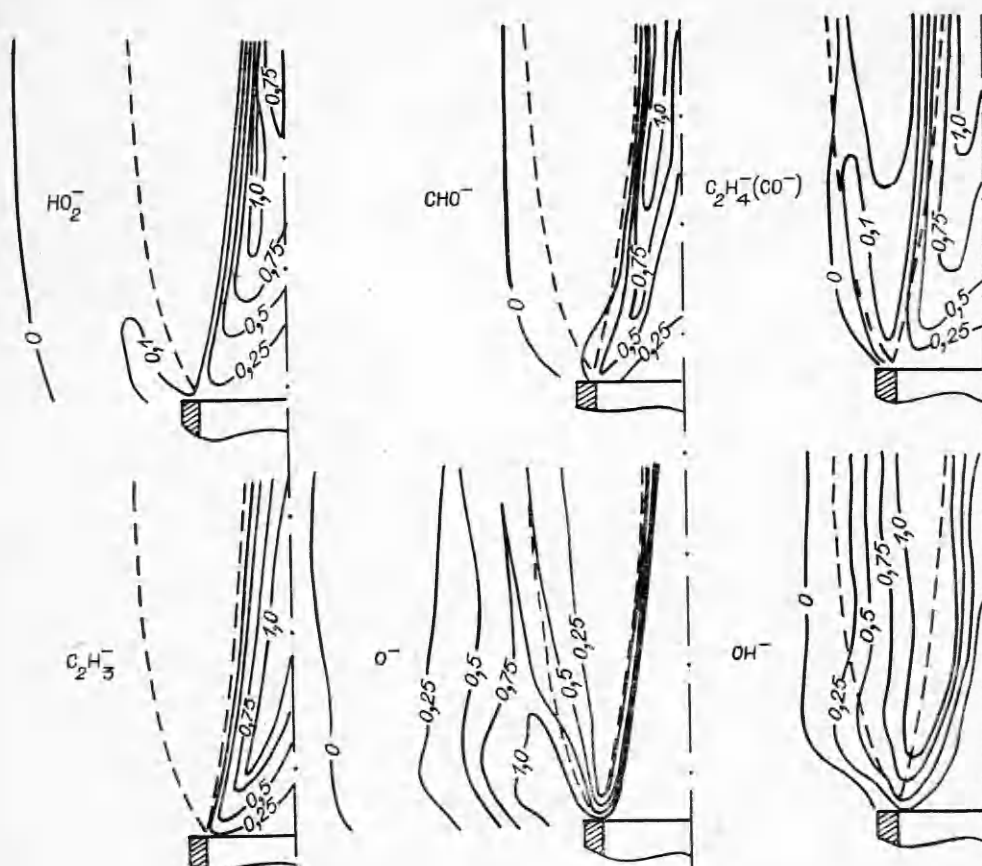


Рис. 1. Линии равных концентраций отрицательных ионов в пламени смеси пропан-бутана с воздухом ($\alpha = 0,8$). Числа у кривых — относительная концентрация данного иона.

— — — — — расположения хемилуминесцентной зоны и видимой границы пламени.

Соотношение распределений относительных концентраций отдельных отрицательных ионов на одном из горизонтов пламен смесей пропан-бутана и метана с воздухом (рис. 2) свидетельствует об их однотипности. В то же время следует отметить отсутствие в пламенах метана иона $C_2H_3^-$ и значительное уменьшение (приблизительно в 2,5 раза) концентраций остальных ионов. Поскольку характер распределений ионов и влияние на них различных воздействий аналогичны для обоих типов пламен, дальнейший анализ приведен только для пламен смесей пропан-бутана с воздухом.

Отметим, что общий характер распределений относительных концентраций отрицательных ионов, полученных в настоящем исследовании, хорошо согласуется с данными [6]. Исключение составляет O_2^- , наблюдавшийся в [6], но не зарегистрированный в данной работе, что и естественно, так как даже в разреженных пламенах концентрация O_2^- ниже на 1,5 порядка, чем O^- или OH^- , что связано с его высокой реакционной способностью и низкой энергией диссоциации. Тем более эти факторы должны сказываться в пламенах, горящих при атмосферном давлении.

При анализе влияния коэффициента избытка воздуха на относительные концентрации отрицательных ионов выявлено, что, как и в случае положительных ионов и радикалов [3], имеет место экстремальный характер соответствующих зависимостей. Однако если для большинства положительных ионов и радикалов наблюдается один экстремум при $\alpha = 0,8 \div 0,9$, то отрицательные ионы по этому признаку разделяются на две группы — с экстремумами при $\alpha = 0,8 \div 0,9$ и 1,0 (рис. 3). Обра-

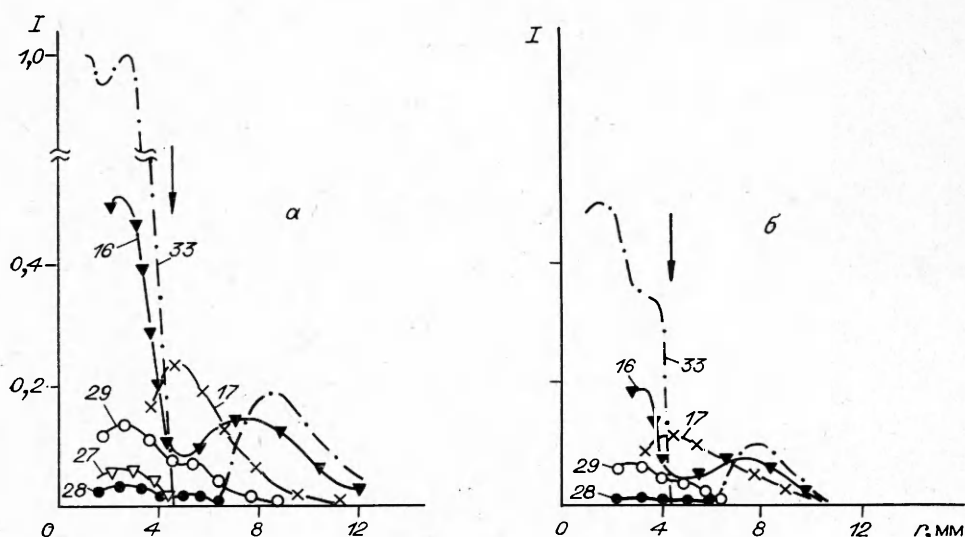


Рис. 2. Распределение отрицательных ионов по радиусу пламен предварительно перемешанных смесей ($\alpha = 0,8$) пропан-бутана (а) и метана (б) с воздухом на высоте 5 мм от устья горелки. Числа у кривых — значения m/e . Стрелкой показано положение внешней границы хемилуминесцентной зоны.

щает на себя внимание различие в положении экстремума для одинаковых ионов, но распределенных в области подготовки или догорания. Отмечены практически одинаковое распределение HO_2^- и радикала HO_2 , идентичность поведения максимумов их распределений при варьировании α . По-видимому, развитие ионизационных и радикальных явлений в зависимости от α связано как с изменением интенсивности процесса, так и с различным влиянием на отдельные составляющие цепного механизма горения с участием ионов и радикалов, кислорода, поступающего в смеси и поставляемого из окружающей пламя атмосферы.

При исследовании влияния на отрицательные ионы введения в пламя ингибирующих добавок NH_3 и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ отмечено такое же, как и для положительных, уменьшение концентрации с сохранением характера распределения, причем влияние $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ гораздо сильнее, чем NH_3 . Обнаружено значительное увеличение концентрации иона с $m/e = 29$, идентифицированного как CHO^- , при введении в пламя четыреххлористого углерода.

Внешнее электрическое поле накладывалось на пламя по двум схемам: аксиальный электрод — горелка (причем электрод касался вершины «голубого» конуса) и кольцевой электрод — горелка (кольцевой электрод располагался на уровне среза горелки). В [4] при таких схемах наложения отмечалось наибольшее влияние электрического поля на горение. На электрод в обоих случаях подавалось напряжение ± 600 В. Как и в [4, 9—11], концентрация большинства отрицательных ионов снижалась независимо от полярности электрода (направления поля) (рис. 4). Исклю-

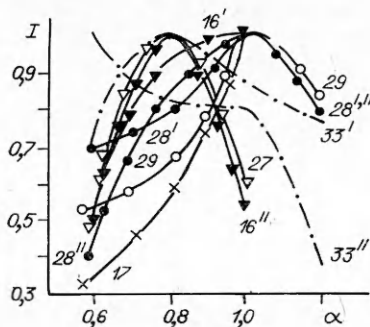


Рис. 3. Влияние коэффициента избытка воздуха на максимумы концентраций отрицательных ионов. Индексами ' и '' помечены кривые, относящиеся к ионам, распределения которых локализованы в областях подготовки и догорания соответственно.

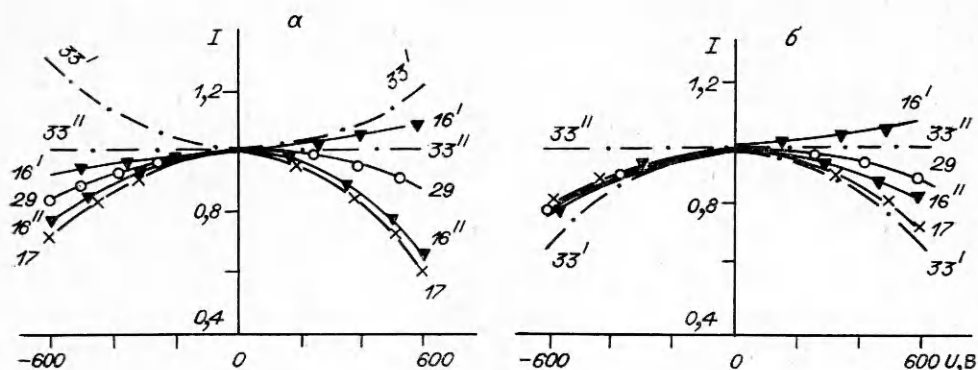


Рис. 4. Влияние на максимумы концентраций отрицательных ионов наложения внешних электрических полей в схемах с кольцевым (а) и аксиальным (б) электродами (U — разность потенциалов между электродом и горелкой. Обозначения у кривых те же, что и на рис. 3).

чение составляет HO_2^- , концентрация которого в области подготовки увеличивается в схеме с кольцевым электродом. При этой же схеме для иона OH^- характерно размывание максимума распределения при отрицательной полярности электрода и заострение — при положительной полярности.

Поскольку распределения отрицательных и положительных ионов отражают кинетику звеньев процесса, в которых они участвуют, с учетом изменения распределений радикалов и стабильных компонентов, температуры, интенсивности излучения возбужденных радикалов, геометрии пламени и т. п. при наложении на него электрического поля [4, 9—11], можно констатировать, что приведенные данные свидетельствуют не только о влиянии электрических полей на заряженные частицы в пламенах, но и об активном участии этих частиц в механизме горения, когда посредством воздействия на ионизационную составляющую можно изменять характеристики процесса в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.
2. Фиалков Б. С. и др. ФГВ, 1983, 19, 5, 29.
3. Фиалков Б. С. и др. Кинетика и катализ, 1984, XXV, 5, 1249.
4. Фиалков Б. С. и др. ЖФХ, 1984, 58, 4, 1000.
5. Фиалков А. Б., Фиалков Б. С. ФГВ, 1985, 21, 3, 32.
6. Nayhurst A. N. e. a. Comb. Flame, 1978, 31, 1, 37.
7. Фиалков Б. С. и др. ФГВ, 1976, 14, 3, 87.
8. Ботова В. И., Фиалков Б. С. ЖФХ, 1984, 58, 3, 708.
9. Ботова В. И., Фиалков Б. С.— В кн.: Горение и тушение пожаров.— М.: ВНИИПО, 1981.
10. Шпильман Т. М., Фиалков Б. С.— В кн.: Люминесценция и теплофизика.— Караганда, 1980.
11. Фиалков Б. С. и др.— В кн.: Исследование процессов неустойчивого горения.— Чебоксары, 1984.
12. Щербаков Н. Д., Фиалков Б. С. ТВТ, 1981, 19, 1, 36.

Поступила в редакцию 11/V 1986,
после доработки — 18/V 1987