

9. Баренблатт Г. И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика.— Л.: Гидрометеоиздат, 1982.
10. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
11. Зельдович Я. Б. ПММ, 1966, 1, 102.
12. Горев В. А., Мирошников С. Н. ЖХФ, 1982, 6, 854.

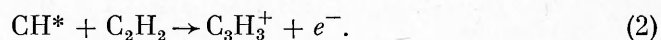
*Поступила в редакцию 3/II 1987,
после доработки — 28/IV 1987*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ИОНОВ ВО ФРОНТЕ ПЛАМЕНИ

А. Б. Фиалков, Б. С. Фиалков

(Караганда)

В последнее время возрастает интерес к изучению механизма образования заряженных частиц и их роли при горении. Заряженные частицы участвуют в образовании сажи, воздействие на них внешним полем приводит к изменению скорости распространения пламени, концентрации радикалов и ряду других эффектов, свидетельствующих об их активном участии в механизме горения. Известно, что ионизация в газофазных пламенах органических веществ (без добавок щелочных металлов) происходит в результате химических реакций радикалов с достаточно большим тепловым эффектом. В последующих ион-молекулярных реакциях образуются десятки, а иногда сотни различных ионов. В разреженных пламенах легких углеводородов подробно изучено распределение положительных и отрицательных ионов. Однако из-за того, что большое число ион-молекулярных реакций проходит в пламени быстро, с константой скорости, близкой к газокинетической, определить полную последовательность превращений ионов не удавалось. Более того, дискутируется вопрос о том, какие ионы следует отнести к первичным. В большинстве работ обсуждаются два претендента на эту роль: СНО^+ и $\text{С}_3\text{Н}_3^+$ и соответствующие варианты хемиионизации [1, 2]



До настоящего времени удалось получить только косвенные доказательства хемиионизационной природы ионов СНО^+ $\text{С}_3\text{Н}_3^+$ в пламени, но обоснования последнего очень слабы [2—6]. Отметим, что если концентрация $\text{С}_3\text{Н}_3^+$ — одна из доминирующих вблизи фронта пламени, то СНО^+ — на 3—4 порядка ниже. Между тем вопрос о первичном ионе чрезвычайно важен, так как на нем базируется весь механизм ионной химии пламени.

Цель данной работы — определение первичных и быстрореагирующих ионов непосредственно в пламени.

Теоретические предпосылки и эксперимент

Исследовалось плоское пропан-бутан-воздушное пламя при давлении $p = 2 \div 18$ кПа на цилиндрической матричной горелке диаметром 80 мм. Коэффициент избытка окислителя α измерялся интерферометром ИТР-1 и варьировался от 0,70 до 1,20. Ионный состав пламени изучался на масс-спектрометрической установке. Конструкция установки и камеры горения описана в [7]. Распределение ионов в данном пламени приведено в [8]. Определить первичные ионы и последовательность превращений ионов, обладающих высокой реакционной способностью, по взаимному расположению профилей концентрации не удалось даже при

$p = 2$ кПа. Это объясняется тем, что изменение концентрации ионов, которые реагируют с газокинетической константой скорости, обусловлено ион-молекулярными реакциями, а не факторами переноса. Вследствие этого пространственного разделения профилей концентраций короткоживущих ионов в потоке газа не происходит. Сопоставим характерные времена процессов с участием ионов во фронте.

Уравнение переноса иона i в плоском пламени

$$w_i - \frac{d}{dx} \left(u_K n_i - D_i \frac{dn_i}{dx} + u_{ст} n_i \right) - \sum_j k_{i,j} a_j n_i - \alpha_p n_i n_{e-} = 0, \quad (3)$$

где w_i — скорость образования иона (для первичного иона — скорость соответствующей реакции хемионизации); n_i — концентрация иона; u_K — скорость конвективного переноса; D_i — коэффициент диффузии; $u_{ст}$ — скорость стока в отверстие пробоотборника; $k_{i,j}$ — константа скорости ион-молекулярной реакции иона с нейтральной частицей j ; a_j — концентрация частиц j ; α_p — константа скорости рекомбинации; n_{e-} — концентрация электронов (или отрицательных ионов).

В углеводородно-воздушном пламени (при $p = 13$ кПа, характерной ширине фронта $\Delta x \approx 0,1$ см, величине $k_{i,j}$, порядка газокинетической (10^{-9} см³/с) и средних значениях $u_K \approx 10^2$ см/с, $a_j \approx 10^{16}$ см⁻³, $D_i \approx 20$ см²/с, $\alpha_p \approx 2 \cdot 10^{-7}$ см³/с, $n_{e-} \approx 10^{11}$ см⁻³)

$$\begin{aligned} \frac{\tau_K}{\tau_i} &\approx \frac{\Delta x}{u_K} \sum_j k_{i,j} a_j \approx 10^4, \quad \frac{\tau_d}{\tau_i} \approx \frac{(\Delta x)^2}{D_i} \sum_j k_{i,j} a_j \approx 10^3, \\ \frac{\tau_{ст}}{\tau_i} &\approx 10^2, \quad \frac{\tau_p}{\tau_i} \approx \frac{1}{\alpha_p n_{e-}} \sum_j k_{i,j} a_j \approx 10^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где τ_i , τ_K , τ_d , $\tau_{ст}$, τ_p — характерные времена ион-молекулярной реакции, конвективного переноса, диффузии, стока и рекомбинации соответственно.

Как следует из приведенных оценок, ион-молекулярные реакции значительно преобладают над всеми другими процессами, определяющими профиль концентрации высокорекреационного иона. Изменить скорость какого-либо процесса (например, конвективного переноса или ион-молекулярных реакций путем разбавления инертным газом) столь сильно, чтобы профили концентраций подобных ионов достаточно разделились, не представляется возможным. Вместе с тем ионы можно быстро вывести из реакционной зоны с использованием внешнего электрического поля [9]. В этом состояла идея эксперимента. Поле направлено по потоку от горелки к пробоотборнику, который располагался в области догорания так, что зона хемионизации находилась между ним и горелкой (рис. 1).

В одномерном случае уравнение (3) дополняется членом, учитывающим действие электрического поля:

$$w_i - \frac{d}{dx} \left(u_K n_i - D_i \frac{dn_i}{dx} + u_{ст} n_i + \mu_i E n_i \right) - \sum_j k_{i,j} a_j n_i - \alpha_p n_i n_{e-} = 0 \quad (5)$$

(μ_i — подвижность иона; E — напряженность электрического поля).

При увеличении напряженности поля время пребывания ионов в реакционной зоне сокращается, область отбора последовательно достигается ионами, образующимися на все более ранних стадиях, вплоть до первичных. Уравнение (5) упрощается, если в первом приближении пренебречь малыми, согласно оценкам (4), членами. Тогда для первичных ионов

$$w_{0,i} - \mu_i \frac{d(n_i E)}{dx} - \sum_j k_{i,j} a_j n_i = 0. \quad (6)$$

В уравнении для вторичного иона скорость образования равна скорости гибели первичного в соответствующей реакции. Однако в данной рабо-

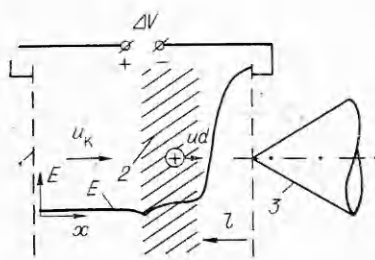


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 — торцевая плоскость матричной горелки; 2 — фронт пламени; 3 — пробтоотборник.

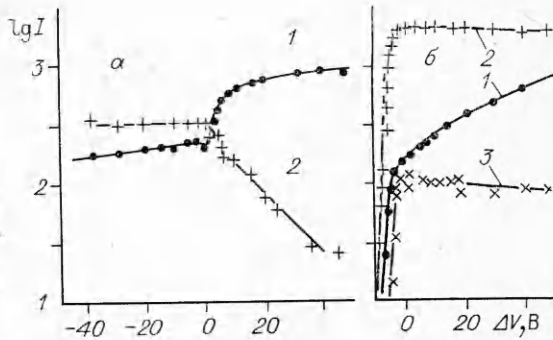


Рис. 3. Влияние электрического поля на токи кластерных ионов. Расстояние от фронта 2 мм; $p = 4$ (а) и 16 кПа (б). 1 — $H^+ \cdot H_2O$; 2 — $H^+ \cdot 2H_2O$; 3 — $H^+ \cdot 3H_2O$.

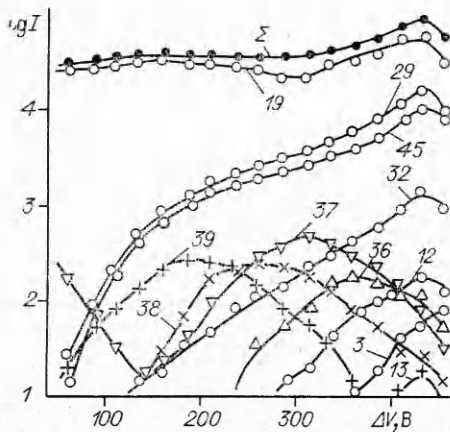


Рис. 2. Зависимость токов ионов в относительных единицах от разности потенциалов; $\alpha = 0,9$, $p = 3$ кПа, цифры — массы ионов в а. е. м.

те не рассматривается полная система уравнений, так как данные по константам скоростей недостаточно полны, а нейтральный состав пламени изучен недостаточно подробно для того, чтобы система уравнений могла быть решена. К тому же, на определенном этапе превращений образуются менее реакционноспособные ионы, для которых уравнения должны быть записаны в виде (5).

Аналитическое выражение для тока первичных ионов в пробтоотборнике в зависимости от разности потенциалов $\Delta V = \int E dx$ из (6) (уравнение для профиля напряженности электрического поля получено, как в [1, 10]):

$$\lg I = \lg A - 0,58k_1 a L^2 / \Delta V \cdot \mu_1, \quad (7)$$

где A — постоянная; L — ширина области дрейфа с $E \neq E_0$ (в первом приближении за величину L можно принять характерный размер области Дебая).

Результаты эксперимента и их обсуждение

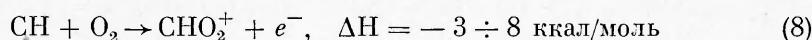
В хемилюминесцентной зоне пропан-бутан-воздушного пламени преобладают ионы $C_3H_3^+$ (богатая смесь) и $C_2H_3O^+$ (бедная смесь). В области догорания доминирует H_3O^+ . При охлаждении продуктов горения перед кончиком пробтоотборника, если температура последнего ниже 900—1000 К (в зависимости от давления), образуются комплексные ионы $H_3O^+ \cdot nH_2O$. Область подготовки представлена относительно тяжелыми ионами, скелет которых состоит из 4—5 и более атомов углерода [8, 11]. В данном случае пробтоотборник располагался в области догорания. Без наложения поля здесь регистрировались (в тех же условиях, которые приведены на рис. 2) H_3O^+ , $H_3O^+ \cdot H_2O$, а также в концентрации, меньше примерно на 3 порядка, $C_3H_3^+$ и ион 30 а. е. м. (NO^+ или CH_2O^+). Наложение относительно слабого поля приводит к увеличению тока H_3O^+ и снижению токов комплексных ионов (рис. 3). Это объясняется уменьшением времени переноса ионов через охлажден-

ный слой. Из зависимостей ионных токов от разности потенциалов определено отношение констант скоростей образования $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ — в пределах 0,6—0,8, что, имея в виду грубость принятых оценок, хорошо согласуется со значением 0,68 [12], полученным в дрейфовых трубах.

Суммарный ток ионов достигает насыщения при $\Delta V \approx 40$ В. Он остается практически постоянным вплоть до $\Delta V \approx 350$ В (см. рис. 2). Последующее небольшое увеличение, а затем уменьшение суммарного тока с максимумом при $\Delta V \approx 430$ В связано, вероятно, с воздействием поля на пламя: смещением зоны хемиионизации в направлении проботоборника, которое приводит, с одной стороны, к возрастанию суммарного тока, а с другой — к уменьшению скорости хемиионизации, вследствие чего суммарный ток уменьшается. Отметим, что среднее значение энергии, приобретенной ионом в поле на длине свободного пробега при максимальном для данного эксперимента значении разности потенциалов, меньше 1 эВ. Следовательно, в рассматриваемом случае электрическое поле достаточно слабое и не может вызывать дополнительной ионизации газа. Это подтверждается тем, что на зависимости суммарного тока ионов от разности потенциалов отсутствует характерный для разряда рост тока. Электрический пробой наблюдался в данной системе при значительно больших значениях ΔV , чем указаны на рис. 3. В данном эксперименте зарегистрировано около 30 первичных и промежуточных ионов с $M/e = 3 \div 53$ а. е. м. Более тяжелые ионы не обнаружены.

К первичным определенно относятся¹ СНО^+ (29) и СНО_2^+ (45). Экспериментальная зависимость их токов от разности потенциалов описывается (7). При увеличении ΔV от 0 до 400 В они возрастают почти на 4 порядка и превышают, начиная примерно со 100 В, токи всех других ионов, исключая H_3O^+ (см. рис. 2). Разница между токами СНО^+ и СНО_2^+ относительно небольшая, следовательно, они образуются с близкими скоростями.

Как уже отмечалось, общепринято считать СНО^+ первичным ионом. В настоящей работе впервые получено прямое экспериментальное доказательство правильности этого предположения. Вместе с тем, установлено, что не менее важным первичным ионом является СНО_2^+ , который ранее в таком качестве нигде не рассматривался. Он образуется в реакции химической ионизации, возможно, с участием радикала СП:



(для иона СНО_2^+ $\Delta H_{f,293}^0 = 140$ или 156 ккал/моль [13]).

Методом наименьших квадратов определен параметр $L^2 k_1 a / \mu$ в (7). Как и следовало ожидать, он возрастает с увеличением давления. В условиях эксперимента, показанного на рис. 2, получены величины 350 и 320 В для СНО^+ и СНО_2^+ соответственно. Оценено характерное время реагирования первичных ионов ($\sim 5 \cdot 10^{-9}$ с) и константа скорости ($\sim 10^{-9}$ см³/с). Эти величины близки к газокинетическим. Скорость гибели первичных ионов зависит от коэффициента избытка окислителя. Она возрастает при обеднении смеси, причем для СНО^+ быстрее, чем для СНО_2^+ . Количественные результаты носят оценочный характер.

Наибольший ток первичных ионов регистрируется на некотором расстоянии от верхней границы хемилюминесцентной зоны (рис. 4). Вероятно, зона хемиионизации расположена вслед за хемилюминесцентной. Протяженность зоны хемиионизации, если принять за нее область нарастания тока первичных ионов, составляет в данном случае 5—10 мм. Она сокращается с ростом давления. При этом уменьшается и отношение токов первичных ионов к суммарному ионному току (рис. 5), что обусловлено увеличением скорости ион-молекулярных реакций. Нижний пре-

¹ Здесь и далее в скобках после формулы иона приведена его масса в а. е. м.

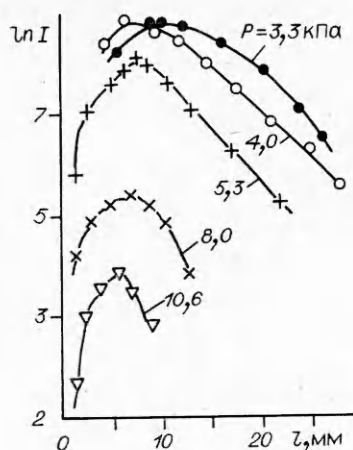


Рис. 4. Зависимость тока CHO^+ от расстояния до внешней границы хемилюминесцентной зоны; $\alpha = 0,9$, $\Delta V = 460$ В.

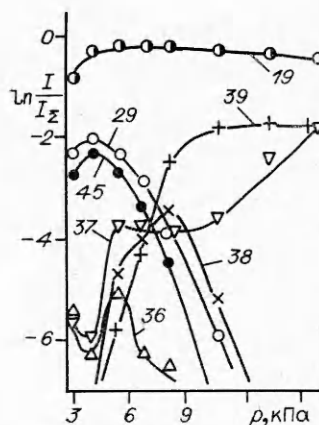
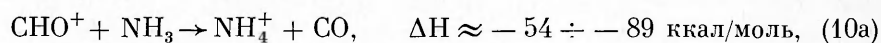


Рис. 5. Влияние давления на максимальные относительные токи ионов; $\alpha = 0,7$, $\Delta V = 460$ В.

дел давления, при котором происходит погасание пламени пропан-бутан — воздух в данной системе, равен 1,3 кПа. Уменьшение тока первичных ионов при снижении p от 4 кПа связано, вероятно, с приближением к этому пределу.

Промежуточные ионы, обладающие высокой реакционной способностью (и соответственно малым временем жизни), регистрируются только при относительно большой разности потенциалов. В соответствии с характером зависимости тока от разности потенциалов промежуточные ионы можно разделить на две группы. К первой отнесем те из них, ток которых нарастает с ростом разности потенциалов примерно так же, как ток первичных ионов, например H_3^+ (3), C^+ (12). К этой группе относятся также: O^+ или CH_4^+ (16), OH^+ (17), H_2O^+ или NH_4^+ (18), O_2^+ или CH_4O^+ , N_2H_4^+ (32), HO_2^+ или NH_3O^+ (33), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ или CO_2^+ (44) и др. Их ток сильно зависит от давления (см. рис. 5). При изучении концентрационных профилей, когда внешнее поле на пламя не накладывается, указанные ионы не обнаруживаются, за исключением HO_2^+ или NH_3O^+ (33). Однако при более низком, чем в данных экспериментах, давлении некоторые из них зарегистрированы в [1].

Промежуточные ионы данной группы образуются, вероятно, непосредственно из первичных, поэтому имеют почти такой же, как у них, вид зависимости $I(\Delta V)$. CH_2O^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$, OH^+ , H_3^+ , CH_4^+ могут образоваться в экзотермических или слабо эндотермических реакциях передачи протона от CHO^+ и CHO_2^+ на радикалы O , CH_3 , CHO , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ и молекулу H_2 . Интерес представляют ионы с $M/e = 18$ и 32. Их ток меньше, чем у первичных ионов, всего в 5—10 раз, тогда как для остальных ионов этой группы — более чем в 100 раз (см. рис. 2). Образование H_2O^+ и NH_4^+ (18) возможно в реакциях

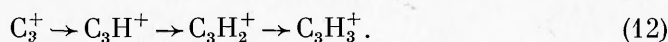


Однако предпочтение следует, видимо, отдать реакциям (9), так как $[\text{OH}] > [\text{NH}_3]$. Среди возможных реакций образования иона с $M/e = 32$ более вероятны:



Отличительная особенность второй группы промежуточных ионов — экстремальная зависимость $I(\Delta V)$ (см. рис. 2). К ней относятся C_3H_3^+ (39), C_3H_2^+ (38), C_3H^+ (37), C_3^+ (36), C_2H^+ (25), C_2^+ (24), CH_3^+ (15), CH^+ (13), ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ (43) и некоторые другие. C_3H_3^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ во фронте пламени без наложения внешнего поля имеют самые большие концентрации. Причем они преобладают в пламенах не только углеводородов, но и органических веществ других классов [14]. При циклической изомерной структуре C_3H_3^+ константы скорости соответствующих ион-молекулярных реакций его гибели малы [15]. Вероятно, можно говорить о том, что во фронте с образованием C_3H_3^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ достигается химическое равновесие между ионным и нейтральным составом, т. е. на них заканчивается последовательность химических превращений ионов. Нейтральный, а следовательно, и ионный состав изменяется затем при переносе в область догорания. Соотношение $[\text{C}_3\text{H}_3^+]/[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+]$ зависит от α . Оно возрастает при обогащении горючей смеси.

Соотношение экстремальных токов ионов C_3H_3^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ также возрастает при обогащении. Токи C_2H_3^+ (39), C_3H_2^+ (38), C_3H^+ (37), C_3^+ (36) при увеличении ΔV поочередно проходят через максимум (см. рис. 2). Отсюда следует, что C_3H_3^+ образуется в последовательности



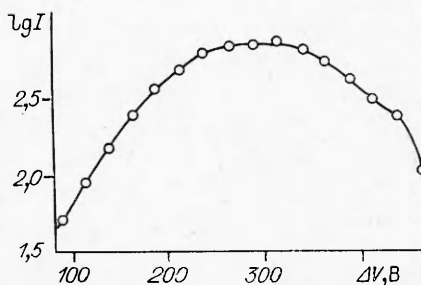
Соответствующая очередность расположения максимумов токов наблюдается и на их зависимости от давления (см. рис. 5): увеличение ΔV и снижение p действуют одинаково — уменьшают отношение времени переноса к характерному времени реакций, т. е. сокращают количество последовательно проходящих ион-молекулярных реакций. C_3^+ может образоваться непосредственно из первичных ионов. Учитывая, что во фронте пламени имеются радикалы C_2 ,



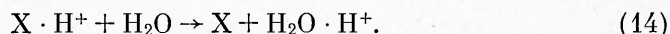
В пользу этой реакции свидетельствует то, что $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$ зависит от α аналогично C_2 [16]. Другие каналы накопления C_3H_3^+ во фронте, кроме (13), (12), не выявлены.

Для четырех ионов C_4H_n^+ зависимость $I(\Delta V)$ имеет один экстремум и общий ее вид такой же, как для каждого из вторичных ионов в отдельности (рис. 6). Следовательно, образование C_3H^+ , C_3H_2^+ , C_3H_3^+ из ионов, не указанных в (12), дает сравнительно небольшой вклад. Вместе с тем не исключено, что C_3H_3^+ могут давать относительно тяжелые ионы, образующиеся в области подготовки. Аналогичным образом определены последовательности превращений некоторых других ионов, например $\text{C}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+$. Достаточно полную последовательность образования $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ выявить не удалось. По ряду признаков, в том числе по похожей зависимости от коэффициента избытка окислителя, иону $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ предшествует CH_3^+ (15).

Рис. 6. Зависимость суммарного тока C_3^+ , C_3H^+ , C_3H_2^+ , C_3H_3^+ от разности потенциалов (по данным рис. 2).



Гибель первичных и большинства промежуточных ионов при переносе через область догорания происходит в основном в результате передачи протона на молекулу воды



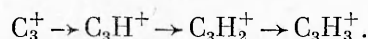
Ток H_3O^+ (19) значительно превосходит ток любого другого иона во всем диапазоне изменения разности потенциалов и слабо зависит от нее (см. рис. 2). Такую же зависимость от разности потенциалов имеет ток иона с $M/e = 30$, величина которого в 10^3 раз меньше тока H_3O^+ . Указанной массе соответствуют NO^+ , CH_2O^+ , $C_2H_6^+$, $N_2H_2^+$. Достаточных оснований для однозначного выбора в настоящий момент нет, однако очевидно, что образование двух первых ионов более реально.

Выводы

1. Разработана методика экспериментального определения первичных и промежуточных ионов и последовательности их образования во фронте плоского разреженного пламени. Продемонстрирована возможность получения в дальнейшем количественных результатов по характерным временам жизни ионов и константам скоростей ион-молекулярных реакций в пламени.

2. Впервые экспериментально определены первичные ионы, образующиеся во фронте пламени. Установлено, что CHO^+ действительно является первичным ионом. Обнаружен первичный ион CHO_2^+ , который образуется с близкой к CHO^+ скоростью. Не получило подтверждения предположение о том, что $C_3H_3^+$ может быть первичным ионом.

3. Обнаружены короткоживущие промежуточные ионы фронта пламени, например H_3^+ , C_2^+ , C_3^+ , которые ранее регистрировались только в крайне разреженных пламенах. Массы промежуточных ионов не превышают 53 а.е.м. Определены последовательности образования некоторых ионов. Показано, что $C_3H_3^+$ предшествуют ионы



Авторы благодарят Н. И. Кидина за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Д., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.
2. Calcote H. F. Comb. Flame, 1981, 42, 3, 215.
3. Peeters J., Vinckier C. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion.— Pittsburgh, 1975.
4. Vinckier C., Gardner M. P., Bayes K. D. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion.— Pittsburgh, 1976.
5. Hayhurst A. N., Jones H. R. N. Nature, 1982, 296, 5852, 61.
6. Cool T. A., Tiossem P. J. H. Chem. Phys. Letters, 1984, 111, 1—2, 82.
7. Фялков А. Б., Фялков Б. С., Мальцев В. М. ТВТ, 1984, 20, 4, 818.
8. Фялков А. Б., Фялков Б. С. ФГВ, 1985, 21, 3, 32.
9. Фялков А. Б. Тез. докл. VI Всесоюз. семинара по электрофизике горения.— Караганда, 1983.
10. Кидин Н. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Электрические свойства ламинарных пламен. Препринт ИПМ АН СССР, № 51.— М., 1975.
11. Фялков А. Б., Фялков Б. С., Ларионова И. А. Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций.— Черногловка, 1986.
12. Смирнов Б. М. Комплексные ионы.— М.: Наука, 1983.
13. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник/Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.
14. Фялков А. Б., Ларионова И. А. Тез. докл. IX семинара по электрофизике горения.— Караганда, 1986.
15. Smyth K. C., Lias S. G., Ausloos P. Comb. Sci. Technol., 1982, 28, 314, 147.
16. Фялков А. Б., Муравлев В. К., Фялков Б. С. ФГВ, 1981, 17, 2, 152.

Поступила в редакцию 9/II 1987,
после доработки — 15/VI 1987