

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. von Engel, J. R. Cozens. Nature, 1964, **202**, 480.
2. D. Bradley, K. J. Matthews. 11-th Int. Symp. Combustion. p. 359, Comb. Inst., Pittsburgh, 1967.
3. J. C. Bell, D. Bradley. Combustion and Flame, 1970, **14**, 2, 225.
4. В. С. Россихин, В. И. Твердохлебов. Укр. физ. журн., 1956, 1, 289.
5. В. E. L. Travers, H. Williams. Nature, 1963, **200**, 351.
6. В. И. Твердохлебов, М. Е. Третенко. ЖТФ, 1965, **35**, 6, 1044.
7. Э. Н. Таран, В. И. Твердохлебов. В сб. Физика горения. Киев, «Наукова думка», 1966.
8. Н. А. Нестерко, Э. Н. Таран, ТВТ, 1972, **10**, 5, 961.
9. D. Bradley, C. G. W. Sheppard. Combustion and Flame, 1970, **15**, 3, 323.
10. Э. Н. Таран. ФГВ, 1971, 7, 1, 99.
11. R. A. Messenger, H. Van der Ziel. Physica, 1970, **47**, 1, 64.
12. В. И. Твердохлебов. ЖТФ, 1968, **38**, 3, 465.
13. H. Kupio, O. Koichigou, M. Shigeo. Bull. Inst. Space and Aeronaut. Sci. Univ. Tokyo, 1971, 7, 709.

УДК 536.46+537.566

## О ПРОФИЛЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИОНИЗАЦИИ ВО ФРОНТЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ

Л. А. Гуссак, Е. С. Семенов

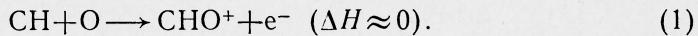
(Москва)

Исследования ионизационной структуры ламинарного фронта пламени позволяют изучать ширину, скорость распространения и другие параметры фронта пламени, а также характеристики пламенной плазмы в зоне протекания химических реакций: скорость ионообразования, концентрацию ионов и электронов, коэффициент рекомбинации, электронную температуру. Также исследования проводились, в основном, в условиях стационарного пламени горелки [1—4], некоторая часть их выполнена в условиях проходящего пламени в бомбе [5]. В ряде работ [6, 7] был установлен неравновесный характер ионизации в зоне реакции углеводородных пламен, а затем предложен вероятный ее механизм [8, 9]. Была обнаружена неравновесная ионизация и в зоне реакции водородных пламен с присадками щелочных металлов и предложены механизмы этого явления [10—12].

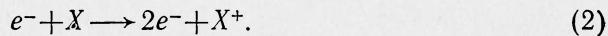
Механизм ионизации в углеводородных пламенах и в пламенах водорода со щелочными присадками различен. В последнем случае ионизация, по-видимому, возникает в тройных столкновениях атома щелочного металла с атомами О или Н, вследствие чего этот вид хемионизации значительно слабее хемионизации углеводородных пламен. Так, скорость ионообразования  $q$  в пламени пропана вблизи стехиометрии при давлении 0,5 атм, измеренная по концентрации электронов, достигает  $3,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  [5], тогда как при аналогичных условиях в пламенах водорода с присадками калия она не превышает  $2,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  [11]. Естественно поэтому, что наибольший интерес из этих процессов представляет неравновесная ионизация углеводородных пламен.

В настоящее время имеются две альтернативные точки зрения на механизм неравновесной ионизации в пламенах. Первая рассматривает ее как хемионизацию, в которой свободные электроны и ионы представляют непосредственные продукты химической реакции. В рамках хемионизации было предложено несколько вариантов первичных реакций;

подробный разбор их дан в работе [13]. Среди них наиболее обоснован механизм Калькота с первичной реакцией



Вторая точка зрения трактует неравновесную ионизацию в пламенах как ионизацию частиц электронным ударом так называемых «горячих» электронов, получивших избыточную энергию от колебательно возбужденных молекул



Чтобы судить о справедливости того или другого подхода, важно выяснить расположение зон преобразования и повышенной электронной температуры относительно зоны реакции. Одним из способов такого выяснения представляется совместное изучение профилей температуры и ионизации во фронте пламени, положенное в основу данной работы.

Исследование проведено в проходящих пламенах смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 6\text{N}_2 + 0,005\text{CH}_4$  с расчетной температурой горения  $T_r$  около 1980 К, при начальном давлении 0,5 атм, в условиях сферической бомбы. При садке метана в таких количествах, не влияя на характер горения, создает неравновесную ионизацию во фронте пламени. Регистрации ограничивались фронтами нарастания токов электронов  $i_e$ , положительных ионов  $i_+$  и температуры  $T$ , т. е. областью зоны реакции.

### Методика исследования

Комбинированный зонд-термопара (рис. 1), в виде вольфрам-рениевой миротермопары ВР 5/20 диаметром 6 мкм, служившей одновременно точечным зондом, вводился в бомбу радиусом 80 мм на расстояние 23 мм от центра. Такой зонд при пересечении его сферическим пламенем, распространяющимся от центра, регистрировал одновременно профили  $T$  и  $i_e$  или  $T$  и  $i_+$  в зависимости от положения переключателя, изменявшего полярность напряжения датчика относительно корпуса бомбы. Совмещение профилей ионизации и температуры обеспечивалось записью  $T$  и токов ионизации одним и тем же элементом датчика — термопарой. Зондовое

напряжение от батареи подавалось на термопару через среднюю точку первичной обмотки трансформатора. Сигнал температуры с его вторичной обмотки подавался на один луч осциллографа, сигнал ионизации — на другой. Дополнительный электрод использовался для одновременной регистрации  $i_e$  и  $i_+$ .

Расположение проводок термопары у горячего спая параллельно фронту пламени способствует уменьшению постоянной времени

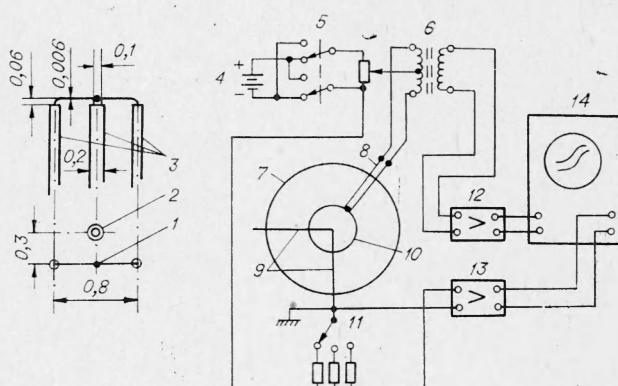


Рис. 1. Комбинированный зонд-термопара и схема его включения.

1 — спай термопары; 2 — дополнительный электрод; 3 — кварцевые трубы; 4 — батарея питания зонда; 5 — переключатель полярности; 6 — трансформатор; 7 — бомба; 8 — зонд-термопара; 9 — электроды зажигания; 10 — фронт пламени; 11 — переключатель масштаба; 12 — усилитель сигнала температуры; 13 — усилитель сигнала ионизации; 14 — двухлучевой осциллограф.

<sup>1</sup> Зонды-термопары для описанных ниже экспериментов были изготовлены А. П. Лосото.

термопары  $\tau$ , составляющей в пламени 0,8—0,9 мс. Слишком большая для этих условий величина  $\tau$  вызывает необходимость вводить ее компенсацию.

Компенсация тепловой инерции широко применяется в экспериментальной физике [14—16]. Была использована емкостная схема компенсации, рассчитанная на тепловую инерцию термопары в пределах 0,1— $1,48 \cdot 10^{-3}$  с. Она размещена в усилителе (см. рис. 1). Параметры схемы обеспечивают уменьшение  $\tau$  в 30 раз до  $\tau_k = 0,03 \cdot 10^{-3}$  с. Образцы записи сигнала компенсированной термопары видны на рис. 2, 1. Более точно температура определялась из уравнения теплового баланса компенсированной термопары

$$T = T_k + \tau_k \frac{dT_k}{dt}. \quad (3)$$

Основной причиной искажений записи профиля температур во фронте проходящей волны сгорания является тепловая инерция термопары, а также излучение термопары и изменение теплоотдачи от газа к термопаре при изменении скорости потока. Влияние излучения уменьшается с диаметром и при  $d=10$  мкм и  $T=2000$  К не превышает 10—15. Эта причина несущественна еще и потому, что запись профиля температуры заканчивается к моменту, когда  $T_{tp} \leqslant 0,3 T_{\max}$  и излучение ничтожно.

Вторая причина более серьезна: скорость потока газов, омывающих термопару, изменяется от величины  $u_b - u_n$  в начале зоны подогрева до нуля при температуре сгоревшего газа  $T_r$  ( $u_b$  — видимая и  $u_n$  — нормальная скорость пламени). При промежуточных температурах  $T_x$  скорость обдува приблизительно равна

$$u_x = \frac{T_r - T_x}{T_0}, \quad (4)$$

где  $T_0$  — температура свежей смеси. Вследствие этого  $\tau_{tp}$  будет переменной. Оценка изменения  $\tau_{tp}$  во фронте пламени с использованием выражений для цилиндра (за который принимают термопары, сваренные «встык»).

$$\tau_{tp} = \frac{d\rho c}{4\alpha} \quad (5)$$

$$Nu = C Re^n \quad (6)$$

(см. [17] и [14] соответственно), приводит к выражению

$$\tau_{tp} \sim c \frac{v^n}{\lambda} (T_r - T_x)^{-n}, \quad (7)$$

где  $d$ ,  $\rho$ ,  $c$  — диаметр, плотность и теплопроводность проволоки;  $\alpha$  — коэффициент конвективной теплоотдачи;  $Nu$  и  $Re$  — критерии Нуссельта и Рейнольдса;  $C$  — коэффициент пропорциональности;  $n$  — показатель степени, близкий для наших условий к 0,25;  $v$  — теплопроводность и кинематическая вязкость газа, близкие к  $\lambda$  и  $v$  воздуха.

Рис. 2. Осциллограммы  $T(1)$ ,  $i_e(2)$  и  $i_+(3)$ .

а)  $T$  и  $i_e$ ; напряжение на зонде  $U_3=1$  В; б)  $T$  и  $i_+$ ;  $U_3=-1$  В; в)  $i_e$  и  $i_+$ ;  $U_{31}=2$  В,  $U_{32}=-2$  В. Масштаб  $i_+$  по сравнению с  $i_e$  увеличен в 5 раз; частота отметок времени 6 кГц.

$T_r = 1980 \text{ K}$ , $T_0 = 300 \text{ K}$ , $u_B = 6,5 \text{ м/с}$ , $u_H = 1,1 \text{ м/с}$ , $d_{\text{сп}} = 7 \text{ мкм}$							
$T_x, \text{K}$	$u_x, \text{м/с}$	$\gamma_x \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	$Re_x$	$Nu_x$	$\lambda \cdot 10^2, \text{ккал}/(\text{м} \cdot \text{час. К})$	$\alpha \cdot 10^3, \text{ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{час. К})$	$\alpha_0/\alpha_x$
300	6,20	15,8	2,74	1,23	2,28	4,00	1,00
500	5,45	38,6	0,99	0,89	3,48	4,44	0,91
600	5,07	52,0	0,68	0,80	3,99	4,55	0,88
800	4,46	83,6	0,37	0,65	4,96	4,60	0,87
1000	3,60	120,0	0,21	0,55	5,87	4,61	0,87
1200	2,86	161,2	0,124	0,48	6,64	4,55	0,88
1400	2,13	205,3	0,072	0,42	7,39	4,43	0,93
1600	1,40	253,5	0,039	0,36	8,06	4,15	0,96
1800	0,66	307,3	0,015	0,30	8,61	3,70	1,08

Результаты расчета  $u_x$ ,  $Re$ ,  $Nu$ ,  $\alpha$  и  $\tau_x/\tau_0 = \alpha_0/\alpha_x$  представлены в таблице. Индексы  $x$  и 0 означают соответствие данной величины температурам  $T_x$  и  $T_0$ .

С учетом изменения на 1,5—2% теплоемкости нити получим максимальное отклонение  $\tau_m$  от начального менее 12%, что обеспечивает правильную компенсацию во всем диапазоне температур газа во фронте пламени.

### Результаты экспериментов

Для определения профиля концентрации электронов  $n_e$  был использован метод зондовых характеристик в том виде, как он был применен к проходящему пламени в работе [5]

$$n_e = \frac{j_{e_0}(1 + a/\lambda_e)}{e} \left( \frac{2\pi m}{kT_e} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $e$  и  $m_e$  — заряд и масса электрона;  $T_e$  — электронная температура;  $j_{e_0}$  — плотность тока электронов при потенциале плазмы и  $a/\lambda_e$  — отношение радиуса зонда (термопары) к средней длине свободного пробега электронов.  $T_e$  определялась из угла наклона  $\varphi$  зондовой характеристики как

$$T_e = \frac{11600}{2,3 \operatorname{tg} \varphi}. \quad (9)$$

Профиль концентрации положительных ионов (плюс-ионов) определялся при подаче отрицательных потенциалов на зонд из выражения, аналогичного (8) (см. [18]):

$$n_+ = \frac{2j_{+0}(1 + a/\lambda_+)}{e} \left( \frac{M_+}{kT_e} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

где  $M_+$  — масса плюс-ионов.

Применение выражений (8) и (10) для стационарной концентрации электронов и ионов к процессу ионизации во фронте пламени оправдано тем, что времена превращения  $\tau_i$  на несколько порядков больше времени релаксации возбужденных частиц  $\tau_r$ , [19].

Выражения (8) и (10) дают значительные расхождения в величинах  $n_e$  и  $n_+$ . Так в наших опытах максимальные  $n_e = 1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ , а  $n_+ = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , т. е. различаются на порядок. В действительности концентрация положительных ионов должна быть равна или незначительно отличаться от суммы концентраций отрицательных ионов и электронов:  $n_e + n_- = n_+$ . Это подтверждает элементарный расчет избыточного поло-

жительного заряда  $Q$  в плазме сферического пламени по известным емкости шара  $C$  и потенциалу плазмы  $U_{\text{пл}}$ .

Подставляя обычное значение  $U_{\text{пл}}=2$  В при радиусе пламени  $r=2,5$  см в выражение  $Q=CU_{\text{пл}}$  (где  $C=r/9 \cdot 10^{11} \Phi$ ) и  $Q=4\pi r^2 \Delta r (n_+ - n_e) \text{Кл}$ , полагая эффективную толщину ионизированного слоя  $\Delta r = 0,5$  см, получим  $n_+ - n_e \approx 10^6 \text{ см}^{-3}$ ; таким образом с точностью до 0,01% должно быть  $n_+ = n_e$ . Полученное экспериментальное различие в  $n_e$  и  $n_+$  свидетельствует, что зондовые измерения в пламенной плазме в несколько раз занижают  $n_e$  и завышают  $n_+$ .

Альтернативное предположение об образовании во фронте пламени также и отрицательных ионов в концентрациях  $n_- = n_+ - n_e$ , близких к  $n_+$ , не согласуется ни с экспериментальными данными о частоте  $v$  захвата электронов нейтральными молекулами [20], ни с данными о концентрациях отрицательных ионов [21]. Слишком большой должна быть  $v$ , чтобы уже в зоне реакции отношение  $n_+/n_e$  равнялось 10–11, как в нашем случае, или 15–50, как в работе [21]. В то же время в работе [21] отношение  $n_-/n_e$  составляло всего  $(2 \div 10) \cdot 10^{-3}$ .

Причиной занижения  $n_e$  могут быть вторичные процессы на зонде, в частности отражение электронов от его поверхности. Завышение же  $n_+$  может быть вызвано лимитационным движением, когда радиус лимитационной сферы лежит за пределами слоя объемного заряда [22].

На рис. 3 приведены скорректированные профили  $n_e$ ,  $n_+$  и  $T_e$ ,  $T$ . При этом масштаб кривой  $n_e$  был увеличен в 3,2 раза, а кривой  $n_+$  — уменьшен в 3,3 раза (обоснование см. ниже). После такого приведения получены одинаковые по максимуму, но несколько отличающиеся по профилю концентрации электронов и ионов.

Записи смещенных профилей  $T$  и  $i_e$  (см. рис. 2) свидетельствуют о прибытии электронов на зонд раньше начала подъема  $T$ , тогда как плюс-ионы отстают от него. Различие профилей  $n_e$  и  $n_+$  на границе пламени, хорошо заметное как на осцилограммах (рис. 2, в), так и на кривых  $n_e$  и  $n_+$  (рис. 3), представляет особый интерес. Оно показывает экспериментально, что на границе плазмы при понижении концентрации заряженных частиц амбиполярная диффузия постепенно сменяется раздельной диффузией этих частиц. Вследствие большего коэффициента диффузии электроны проникают в свежую смесь примерно на 0,4 мм

далее, чем положительные ионы. С точки зрения теории такое разделение зарядов связано с измерением дебаевского радиуса  $r_D$  на границе плазмы и свежего газа [23] вследствие изменения  $n_e$ .

$$r_D = \left( \frac{kT_e}{8\pi e^2 n_e} \right)^{1/2} \quad (11)$$

На рис. 3 нанесена условная кривая  $n_{eD}$ , расположенная на расстоянии  $r_D$  от кривой  $n_+$ . Из рисунка видно, что кривая  $n_e$  идет примерно на расстоянии  $2r_D$  от кривой  $n_+$ .

Электронная температура во фронте пламени (см. рис. 3), измеренная зондом-термопарой, достигает 5000 К, а максимальная температура газа не превышает 2000 К. Можно ожидать, что

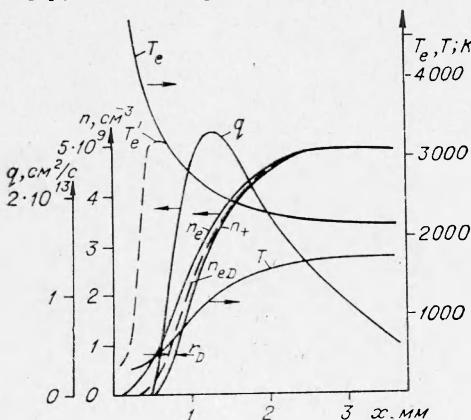


Рис. 3. Кривые температур газа  $T$  и электронов  $T_e$ , концентраций электронов  $n_e$  и ионов  $n_+$  и скорости ионообразования  $q$  по глубине фронта пламени.  $T_e$  — примерная кривая неискаженной  $T_e$  в зоне подогрева,  $n_{eD}$  — условная кривая  $n_e$ , смещенная от кривой  $n_+$  на величину дебаевского радиуса  $r_D$ .

в самом начале зоны подогрева при  $x=0,3-0,6$  мм  $T_e$  завышается вследствие быстрого захвата медленных электронов в холодном газе молекулами с образованием отрицательных ионов так же, как это происходит в холодном призондовом слое [24]. Поэтому истинная  $T_e$ , как показано кривой  $T'_e$ , должна стремиться сравняться в зоне подогрева с температурой газа. В остальной же части фронта пламени  $T_e$ , по-видимому, соответствует измеренной. В области  $x=0,5-2$  мм она заметно превышает температуру газа, достигая максимальной величины 3000—3200 К.

Вследствие малой частоты соударений электронов между собой и с колебательно-возбужденными молекулами в этой части фронта не успевает установиться максвелловское распределение скоростей электронов, поэтому  $T_e$  здесь представляет условную температуру, характеризуемую средней энергией электронов  $E$ .

Источником повышенной  $T_e$  могут служить колебательно-возбужденные молекулы, возникающие в зоне реакции. Однако их действие должно проявляться правее передней границы зоны ионообразования (кривая  $q$  на рис. 3), поскольку их коэффициент диффузии значительно меньше, чем у электронов. Таким образом, в начале зоны подогрева  $T_e$  завышена в основном за счет искажений, вносимых холодным газом и холодным зондом. Одновременно с понижением  $T_e$  в глубине зоны реакции наблюдалось и уменьшение потенциала плазмы от 1,65 В при  $x=-0,2$  мм до 0,5 В при  $x=3$  мм.

Расстояние  $l$ , на котором сохраняется повышенная  $T_e$  при выходе электронов из зоны реакции, можно оценить, подсчитав время релаксации электронной температуры по формуле Кравата [25]

$$\tau_r = \frac{M}{2m} \frac{3}{4qN} \left( \frac{\pi m}{8kT_e} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где  $M$  и  $m$  — массы молекул и электронов;  $q$  — эффективное сечение столкновений электрона с молекулами;  $N$  — концентрация молекул;  $k$  — постоянная Больцмана.

При  $T_e=3000$  К и  $N=10^{19}$  см<sup>-3</sup> подсчет дает  $\tau_r=6,7 \cdot 10^{-8}$  с. Время диффузии электронов на пути  $l$  будет  $\tau_1 = \frac{l^2}{2D_e}$ . Определив в зоне подогрева  $D_e=1,7 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/с, найдем  $\tau_1=\tau_r$  при  $l \approx 0,15$  мм. Следовательно, в холодном газе на расстоянии 0,3—0,4 мм от передней границы зоны ионообразования электроны должны приобрести температуру газа (кривая  $T'_e$  на рис. 3).

Весьма интересен вопрос о положении и протяженности зоны ионообразования, как части зоны реакции. Эти сведения можно получить из уравнения баланса ионов для профиля  $n_+$ . Используя уравнение диффузии частиц во фронте пламени [19], найдем

$$q = \alpha n^2 + \rho_0 u_n \frac{d(n/\rho)}{dx} - \frac{d}{dx} \left( D \rho \frac{n/\rho}{dx} \right), \quad (13)$$

где  $q$  — скорость ионообразования;  $\alpha$  — коэффициент рекомбинации, близкий в этих условиях к  $2,5 \cdot 10^{-7}$ ;  $\rho=\rho_0(T_0/T)$  — плотность газа;  $D=D_0(T/T_0)^{3/2}$  — коэффициент диффузии ионов;  $D_0=0,4$  см<sup>2</sup>/с при  $p=0,5$  атм.

Для расчета  $q$  по уравнению (13) путем графического дифференцирования кривой  $n_+(x)$  необходимо принять такой масштаб этой кривой, чтобы выполнялось граничное условие  $q \approx 0$  после точки  $n_{+max}$ . При этом скоростью термического ионообразования можно пренебречь. Условие  $q=0$  позволяет из разнящихся на порядок значений кривых  $n_e$  и  $n_+$  выбрать значение  $n_{max}=n_{e_{max}}=n_{+_{max}}$ , близкое к действительному. Правиль-

ность выбора масштаба контролируется величиной коэффициента рекомбинации  $\alpha$ , при котором выполняется это граничное условие: с увеличением  $\alpha$  хвост кривой  $q$  будет возрастать, а с уменьшением — снижаться и даже может получить отрицательные значения, что будет противоречить физическому смыслу.

Просчет различных вариантов кривой  $q$  при разных масштабах кривой  $n_+$  по отношению к экспериментальной кривой, рассчитанной по формуле (10), привел к масштабу 1:3,3, при котором  $\alpha$  равно обычному для пламен значению  $2,5 \cdot 10^{-7}$  [21]. Полученные таким образом профили  $n_e$  и  $n_+$  показаны на рис. 3. Явное при малых  $n$  различие профилей  $n_e$  и  $n_+$  с ростом  $n$  становится трудно уловимым и изображено приближенно.

Полуширина зоны ионообразования (ширина на уровне  $0,5q_{\max}$ ) составляет около 1,6 мм и простирается от 750 до 1650 К с максимумом вблизи 1200 К. Ширина зоны  $q$ , так же как и области роста  $T$ , оказываются весьма значительными. Отметим также, что максимум температуры газа не достигает расчетной величины на 250°. Причины этого, по-видимому, заключаются в заметной кривизне фронта пламени, влияющей на температуру горения [26], и в значительных сверхравновесных концентрациях атомов и радикалов Н, О и OH в зоне реакции, показывающих, что на измеренной глубине фронта, равной 3,6 мм, горение еще полностью не завершилось.

Отметим, что кроме упомянутого выше механизма хемионизации Калькотта [4, 9, 13, 27], Энгелем [28] был предложен и принципиально иной механизм. Он сводится к тому, что свободные электроны в пламени, черпая энергию от колебательно-возбужденных молекул, превращаются в «горячие» электроны и ионизуют молекулы газа электронным ударом.

Повышение  $T_e$  за счет энергии колебательно-возбужденных молекул вполне вероятно. Эффективность такого процесса показана в работе [29]. При максимальной относительной концентрации колебательно-возбужденных частиц в зоне реакции в 1% электрон, после столкновений с одной из них, не успевает рассеять избыточную энергию в последующих 100 столкновениях с нейтралами, так как для полной релаксации ему надо более  $10^4$  столкновений. Таким образом, релаксация  $T_e$  должна следовать за релаксацией колебательной температуры молекул. Ход кривой  $T_e$  по  $x$ , по-видимому, оправдывает такое предположение. С другой стороны, согласно рис. 3, зона ионообразования распространяется далеко в ту часть зоны реакции, где  $T_e$  становится практически равно  $T_r$ ; максимум же кривой  $q$  лежит там, где разность  $T_e - T_r$  не превышает 1300 К. Обычно наблюдаемый избыток  $T_e$  над  $T_r$  в  $(1-2) \cdot 10^3$  К, т. е. 0,1—0,2 эВ, явно недостаточен для ионизации молекул электронным ударом.

Теоретические расчеты ступенчатой ионизации электронным ударом показывают [30], что при большой концентрации электронов  $n_e \geq 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и соотношения  $T_e/I = 0,04$  ( $I$  — потенциал ионизации) константа скорости ступенчатой ионизации равна  $k_1 = 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ . При уменьшении  $n_e$  до  $10^{12} \text{ см}^{-3}$   $k_1$  уменьшается до  $10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ . Экстраполируя дальше, найдем, что при  $n_e < 10^{10} \text{ см}^{-3}$  следует ожидать  $k_1 \approx 10^{-19} - 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$ . Заведомо завышенная  $T_e$  и  $N$ , полагая, что все  $N$  молекул пламенного газа имеют  $I \approx 10$  эВ и  $T_e = 4000$  К, получим  $T_e/I \approx 0,04$  и  $q = k_1[n_e][N] = 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}/\text{с}$ , т. е. на 4 порядка ниже экспериментальной. Эти наблюдения и прикидки не совмещаются с трактовкой Энгеля о горячих электронах, как об основном источнике ионизации в пламенах.

В пользу механизма хемионизации говорит и то, что расположение  $q_{\max}$  качественно согласуется с наблюдениями Кинбара с сорт., относящими максимум  $q$  к зоне максимальной концентрации CH. Дополнительное подтверждение этого находим в работе Портера и др. [31]. Авторы, рассматривая рис. 7 своей работы, где максимум произведения  $[\text{CH}][\text{O}]$  наступает несколько ранее максимума концентрации ионов  $N_i$ , полагают, что это противоречит первичной реакции (1) в механизме хемиони-

зации. Однако при этом они забывают, что с положением максимума  $[CH][0]$  надо сравнивать не максимум  $N_i$ , а максимум  $q$ , а он как раз и находится там же, где максимум  $[CH][0]$ . В результате опровержение механизма хемионизации с первичной реакцией (1) превращается в его подтверждение.

Это обстоятельство, однако, не мешает признанию реального существования повышенной  $T_e$  в зоне реакции. Недавно оно получило дополнительное подтверждение [32]. Достаточно эффективный обмен энергиями электронов и колебательно-возбужденных молекул свидетельствует о тесной связи  $T_e$  с колебательной температурой молекул. В свете этих обстоятельств можно полагать механизм Калькота ответственным за хемионизацию углеводородных пламен, представления же Энгеля можно считать справедливыми лишь в отношении объяснения причин повышенной  $T_e$  в зоне реакции.

Подведем итоги проведенного исследования.

Одновременной регистрацией температуры и ионизации с помощью комбинированного зонда-термопары определено положение зон ионообразования и повышенной электронной температуры во фронте сферического водородно-воздушного пламени с малой добавкой метана. При этом установлено:

1. Электроны проникают в свежую смесь примерно на 0,4 мм далее положительных ионов, вследствие чего на краю пламенной плазмы наблюдается разделение положительных ионов и электронов примерно на двойную дебаевскую длину для этих условий.

2. Средние концентрации положительных и отрицательных зарядов в пламенной плазме равны с точностью до 0,02%. Однако расчет их из зондовых характеристик дает примерно втрое завышенные концентрации положительных ионов и втрое заниженные концентрации электронов.

3. Электронная температура в зоне реакции достигает 3000 К при расчетной температуре горения 1980 и регистрируемой 1740 К. При этом зондовые измерения завышают  $T_e$  у передней границы фронта до 5000 К, по-видимому, за счет захвата медленных электронов молекулами холодного газа.

4. Основная часть зоны ионообразования расположена в области температур газа во фронте от 750 до 1650 К с максимумом вблизи 1200 К.

5. Высокая скорость ионизации при относительно низких  $T_e$ , а также ориентировочный расчет ступенчатой ионизации свидетельствуют о незначительной роли механизма ионизации «горячими» электронами. Результаты работы говорят в пользу механизма хемионизации, предложенного Калькотом.

Поступила в редакцию  
18/XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Calcote, J. R. King. V-th Symposium on Combustion. N.-Y., 1955.
2. T. Kinbara, J. Nakamura. V-th Symposium on Combustion. N. Y., 1955.
3. T. Kinbara, R. Nakamura, H. I. Kegami. VII-th Symposium on Combustion. London, 1959.
4. H. F. Calcote. IX-th Symposium on Combustion. Acad. Press, 1963.
5. Е. С. Семенов, А. С. Соколик. ЖТФ, 1962, 32, 9.
6. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
7. H. F. Calcote. III-th Symposium on Combustion. Baltimore, 1949.
8. H. F. Calcote. VIII-th Symposium on Combustion. Baltimore, 1962.
9. G. A. Green, T. M. Sugden. IX-the Symposium on Combustion. Acad. Press, 1963.
10. Т. Сагден, А. Хейхорст. В сб. Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967.
11. Е. С. Семенов. Журн. прикл. спектроскопии, 1967, 14, 2, 203.
12. Л. А. Гуссак, О. Б. Рябиков, Е. С. Семенов. Кинетика и катализ, 1973, 14, 4, 843.

13. J. Peeters, C. Vinckier and A. Van Tiggelen. Oxidation and Comb. Rev., 1969, 4, 1, 93.
14. Физические измерения в газовой динамике и при горении. М., ИЛ, 1957.
15. А. А. Туричин. Электрические измерения неэлектрических величин. М.—Л., «Энергия», 1966.
16. А. М. Бонч-Бруевич. Радиоэлектроника в экспериментальной физике. М., «Наука», 1966.
17. Р. Д. Мофат. В сб. Измерение нестационарных температур и тепловых потоков. М., «Мир», 1966.
18. Ф. Чен. В сб. Диагностика плазмы. М., «Мир», 1967.
19. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
20. Д. Хастед. Физика атомных столкновений. М., «Мир», 1965.
21. H. F. Calcote, S. C. Kurzius, W. J. Miller. X-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1965.
22. О. В. Козлов. Электрический зонд в плазме. М., Атомиздат, 1969.
23. И. Мак-Даниэль. Процессы столкновений в ионизованных газах. М., «Мир», 1967.
24. J. Debiesse, S. Klein, P. Kraus. C. R. Acad. Soc., Paris, 1965, **260**, 5213.
25. A. M. Cravath. Phys. Rev. 1930, **36**, 248.
26. Е. С. Семенов. ПМТФ, 1962, 4, 105.
27. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, **37**, 7, 1784.
28. А. Энгель. В сб. Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967, с. 164.
29. И. Р. Герл. В сб. Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967.
30. Г. В. Караваевцев, В. Л. Тальрозе. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
31. R. P. Porter, A. H. Clark et al. XI-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1967.
32. G. Brule, P. Michaud and A. Barrasin. Combustion and Flame, 1973, **21**, 1, 33.

УДК 541.128+543.42

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН

### V. ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА И ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ВО ФРОНТЕ ПРОПАН-ВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ

Г. И. Ксандопуло, А. А. Сагиндыков, С. Е. Кудайбергенов,  
З. А. Мансуров  
(Алма-Ата)

В работах [1—3] методом масс-спектрального зондирования пламен пропана и гексана было найдено, что в низкотемпературной области фронта пламени, расположенной до внутренней границы светящейся зоны, наблюдается практически полное превращение молекул топлива в промежуточные и конечные продукты. Однако данные этих работ не позволяют судить о механизме процессов превращения топлива, поскольку в них не содержатся сведения о распределении активных частиц в волне горения. Измерение локальных концентраций атомов и радикалов во фронте пламени прямыми методами до недавнего времени представлялось трудной задачей. В работе [4] Фристромом и Вестенбергом была показана возможность применения для этих целей метода ЭПР в сочетании с зондовой техникой. Перспективность метода стимулировала работы ряда исследователей [5—7]. Авторы [4, 5] при исследовании разреженных пламен различных углеводородов с кислородом нашли, что во всех случаях атомарные водород и кислород обнаруживаются лишь в той части пламени, где превращение топлива уже завершено.

С другой стороны, предложенный в работе [8] косвенный метод оценки концентрации атомов Н в области, где реакция еще далека от