

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ $H_2/O_2/N_2$ С ДОБАВКОЙ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

И. Е. Герасимов^{1,2}, Д. А. Князьков¹, А. Г. Шмаков¹, А. А. Палецкий¹,
В. М. Шварцберг¹, Т. А. Большова¹, О. П. Коробейничев¹

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, shmakov@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Приведены результаты измерения и моделирования тепловой и химической структуры пламени предварительно перемешанной смеси $H_2/O_2/N_2$ при атмосферном давлении с добавкой пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$. Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с <мягкой> ионизацией измерены профили концентраций продуктов горения пентакарбонила железа: Fe, FeO_2 , FeOH и $Fe(OH)_2$. Сравнение результатов эксперимента и моделирования показало удовлетворительное согласие профилей концентраций FeO_2 и $Fe(OH)_2$ и существенные различия профилей концентраций Fe и FeOH. Таким образом, была проверена применимость ранее предложенной кинетической модели окисления пентакарбонила железа и показано, что механизм нуждается в дальнейшем развитии.

Ключевые слова: ингибирование пламени, пентакарбонил железа, структура пламени, механизм реакций, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Химия процессов превращения железосодержащих соединений, в частности пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$, в пламенах представляет значительный интерес с различных точек зрения.

С одной стороны, пентакарбонил железа известен как эффективный ингибитор процессов горения [1–9] и, следовательно, может рассматриваться как один из компонентов пожаротушащих составов, альтернативных хладонам (CF_3Br и др.), производство которых запрещено Монреальской конвенцией из-за их разрушающего действия на озоновый слой атмосферы. В работах [1, 2] было показано, что ингибирующее влияние соединений железа на процесс горения обусловлено их способностью уменьшать в пламени концентрацию атомов и радикалов (H, O, OH), ответственных за его распространение. На основе данных по ингибированию пентакарбонилем железа ($0 \div 1000$ ppm) предварительно перемешанных и диффузионных пламен $CH_4/O_2/N_2$ (коэффициент избытка горючего $\phi = 0.9, 1.0, 1.1$) в работах [3, 4] предложен детальный механизм превращения $Fe(CO)_5$ в пламени, включающий стадии

каталитической рекомбинации основных носителей цепных реакций. Авторы [4] предположили, что основной причиной уменьшения скорости распространения пламени при введении в него добавки $Fe(CO)_5$ является образование FeO и FeOH, которые катализируют рекомбинацию H и OH. Ингибирующее влияние добавки ферроцена (дициклопентадиена железа, $Fe(C_5H_5)_2$) [10] на скорость распространения пламен аналогично влиянию $Fe(CO)_5$, так как химические процессы, происходящие при горении этих представителей железосодержащих веществ, практически одинаковы.

С другой стороны, при добавлении в сажистые пламена (с большим избытком горючего) железосодержащих соединений, включая пентакарбонил железа и ферроцен, при определенных условиях наблюдается уменьшение количества сажи в продуктах горения [11–14]. Это свойство очень важно с практической точки зрения. В [11] оптическими методами и методом просвечивающей электронной микроскопии было изучено действие железосодержащих соединений на процессы сажеобразования в пламени смеси изооктан + кислород с добавкой $Fe(CO)_5$ (4000 ppm). Авторы [11] предположили два возможных механизма влияния соединений

железа на процесс сажеобразования. С одной стороны, ранняя нуклеация частиц железа и оксидов железа может приводить к увеличению поверхности, доступной для осаждения углерода, что влечет за собой ускорение образования сажи. С другой стороны, конденсированные оксиды железа служат катализатором окисления углерода и при достаточном количестве кислорода в пламени образование частиц сажи значительно уменьшается. Таким образом, в зависимости от типа горючего, коэффициента избытка горючего и других параметров добавка соединений железа способна вызывать как усиление, так и ослабление процессов сажеобразования.

В последнее время особенно интенсивно развиваются методы синтеза материалов в газовой фазе и, в частности, синтез наночастиц в пламенах [15–17]. Перспективность данного направления связана с возможностью влиять на такие свойства получаемых частиц, как химический и фазовый состав, кристаллическая структура, распределение по размеру путем изменения состава исходной горючей смеси и концентрации вещества-предшественника. В работах [18, 19] различными методами проведен анализ свойств частиц Fe_2O_3 , полученных при низком давлении в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 0.845$) с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($500 \div 2100$ ppm), и установлены зависимости размера, морфологии и структуры частиц от концентрации добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Таким образом, изучение кинетики и механизма химических реакций превращения железосодержащих соединений в пламенах представляет большой интерес. Знание этого механизма позволит контролировать процессы образования конденсированной фазы (сажи, наночастиц оксидов и т. п.) в пламени. Основным подходом к исследованию этого механизма является изучение структуры пламен смесей с добавкой железосодержащих соединений (измерение профилей температуры и концентрации соединений в пламенах) и сравнение экспериментальных результатов с данными численных расчетов на основе предполагаемой модели химических превращений. Применяя такой подход, можно проверить обоснованность используемой модели, выявить недостатки и при необходимости усовершенствовать ее. К

настоящему времени в этом направлении уже проведен ряд исследований [20, 21].

Так, в работе [20] методами молекулярно-пучковой масс-спектрологии (МПМС) и лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), а также с помощью моделирования изучена структура пламени смеси пропилен/кислород/аргон ($\text{C}/\text{O} = 0.77$) с добавкой ферроцена (42 ppm), стабилизированного на плоской горелке при давлении 53 Торр. Методом МПМС были измерены профили концентрации промежуточных углеводородных соединений, включая некоторые ароматические соединения — предшественники образования сажи. Этим же методом авторы пытались измерить профили концентрации железосодержащих компонентов в пламени, таких как Fe, FeO и FeOH, однако им не удалось получить удовлетворительные результаты. Причина этого, по мнению самих авторов, заключается в охлаждении пламени вблизи кварцевого пробоотборника и, как следствие, в образовании частиц конденсированной фазы и снижении концентраций этих веществ в газовой фазе ниже порога чувствительности масс-спектрометра. В работе [20] приведены результаты измерения методом ЛИФ абсолютной концентрации атомарного железа — основного предполагаемого продукта деструкции ферроцена и показано, что полученные экспериментальные данные с точностью $30 \div 50$ % соответствуют результатам расчета.

В работе [21] методом ЛИФ был измерен профиль концентрации Fe в пламени H_2/O_2 ($\phi = 0.37$) с различными концентрациями добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (35, 70, 170 ppm) при низком давлении. Авторы [21] выполнили моделирование структуры пламени, используя механизм реакций для пентакарбонила железа, предложенный в работе [4]. Сопоставляя полученные экспериментальные данные с результатами расчетов, авторы предложили сокращенный механизм превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламенах при низком давлении, состоящий из 12 реакций с участием 6 железосодержащих соединений ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, Fe, FeO, FeO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$).

Анализ литературы показал, что структура пламен при атмосферном давлении с добавками железосодержащих соединений ранее не изучалась. Такие исследования

необходимы для изучения кинетики и механизма химических реакций превращения этих соединений в пламенах.

Целью настоящей работы является изучение тепловой и химической структуры водородокислородного пламени с добавкой пентакарбонила железа методами МПМС, микротермопар и численного моделирования. Сопоставление измеренных профилей концентрации железосодержащих компонентов в пламени с результатами численного моделирования позволит проверить применимость ранее предложенной кинетической модели горения пентакарбонила железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

Горелка и система подачи горючей смеси

Исследуемое пламя $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (0.2355/0.107/0.6575) с коэффициентом избытка горючего $\phi = [\text{H}_2]/[\text{H}_2]_{\text{стех}} = 1.1$ стабилизировалось на плоской горелке. Горелка представляет собой диск диаметром 16 мм из пористой латуни (размер пор ≈ 50 мкм), закрепленный в латунном корпусе, имеющем водяную рубашку. Температуру корпуса горелки поддерживали равной 60 °С с помощью соединенного с водяной рубашкой термостата. Горючую смесь получали смешением потоков газов непосредственно в газовой линии, соединенной с горелкой. Состав горючей смеси задавали с помощью регуляторов массового расхода газа (MKS Systems Inc). Скорость горючей смеси на выходе из горелки составляла 107 см/с (75 % от нормальной скорости распространения) при температуре 337 К. Пентакарбонил железа вводили в поток горючей смеси путем пропускания части потока азота через барботер с жидким $\text{Fe}(\text{CO})_5$, находящийся в термостате с температурой 0 °С. Концентрация добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в различных экспериментах составляла 0.01 ± 0.001 или 0.023 ± 0.001 % (по объему) и задавалась изменением потока азота через барботер. Концентрацию $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смеси рассчитывали исходя из уменьшения веса барботера за определенный промежуток времени при заданном потоке газа.

Экспериментальное определение структуры пламени

Структуру исследуемого пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ изучали методом зондовой МПМС. Как отмечалось в работах [20, 21], применение данного метода сопряжено с рядом технических трудностей. Нами установлено, что в результате взаимодействия оксидов железа с кварцевым пробоотборником при высоких температурах последний достаточно быстро разрушается. Кроме того, из-за конденсации железосодержащих соединений в пламени отверстие пробоотборника забивается частицами конденсированной фазы и их концентрация в газовой фазе снижается ниже порога чувствительности анализатора, если температура исследуемого пламени менее 1670 К. С целью увеличения срока службы пробоотборника состав горючей смеси выбран таким, чтобы температура пламени была максимальной (но не приводила к расплавлению кварцевого пробоотборника), а концентрация добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ минимальной, с тем чтобы обеспечить концентрацию оксидов железа в продуктах горения, которая не вызвала бы забивание пробоотборника за время эксперимента.

Профили концентрации продуктов горения измеряли на двух установках, снабженных различными типами масс-спектрометров.

Для измерения концентраций H_2 , O_2 и H_2O в пламени с добавкой 0.023 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и без нее использовали установку, оборудованную времяпролетным масс-спектрометром МСХ-4 [22]. Для того чтобы определить влияние $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на ширину фронта пламени и на характер профилей основных компонентов пламени (H_2 , O_2 , H_2O), концентрация добавки была выбрана равной 0.023 %. Пробы отбирали кварцевым зондом с диаметром входного отверстия ≈ 0.06 мм, толщиной стенки ≈ 0.06 мм и углом при вершине конуса 40°. Для предотвращения забивания отверстия зонда конденсированными продуктами время эксперимента составляло около 40 с. Начальное расстояние между зондом и поверхностью горелки — 0.07 мм. После зажигания пламени зонд находился на этом расстоянии в течение 10 ÷ 15 с для прогрева. После этого горелка отводилась от зонда со скоростью ≈ 0.125 мм/с на расстояние 2 ÷ 3 мм.

Временной интервал между измерениями — 0.12 с. Погрешность измерения концентраций H_2 , O_2 , H_2O составляла $\pm 5\%$.

Профили концентрации железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ измеряли на установке, оборудованной квадрупольным масс-спектрометром MS-7302 [23]. Для отбора проб использовали кварцевый зонд с диаметром входного отверстия ≈ 0.08 мм, толщиной стенки ≈ 0.08 мм и углом при вершине конуса 40° . Ионный источник данного масс-спектрометра с <мягкой> ионизацией электронным ударом имеет разброс энергии ионизирующих электронов ± 0.12 эВ, что позволяет проводить измерения вблизи потенциала ионизации молекул, атомов и радикалов, уменьшая (или вовсе исключая) фрагментацию ионов. Процедура измерения с помощью установки с квадрупольным масс-спектрометром требует существенно большего времени, чем с времяпролетным. Поэтому для увеличения срока службы пробоотборника объемную концентрацию добавки пентакарбонила железа в этой серии экспериментов снизили до 0.01 %. Были измерены профили интенсивности пиков масс $m/z = 56, 73, 88$ и 90 , соответствующих соединениям Fe , FeOH , FeO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Энергия ионизирующих электронов составляла 20 эВ. Для оценки возможных вкладов от осколочных ионов приведенных выше соединений были измерены интенсивности основных пиков этих масс в пламени на расстоянии от горелки $x = 2 \div 3$ мм и определены их соотношения. Установлено, что соотношение интенсивностей пиков масс $m/z = 56, 73, 88$ и 90 остается постоянным при изменении энергии ионизирующих электронов 12, 18 и 20 эВ, поэтому вклад от осколочных ионов в основные пики масс пренебрежимо мал (не превышает погрешности измерения интенсивности пиков масс). Моделирование на основе детальной кинетики (с помощью программы PREMIX [24] из пакета CHEMKIN II [25]) профилей концентрации железосодержащих соединений в конечной зоне пламени показало, что концентрации перечисленных выше соединений имеют один порядок величины. Поэтому было сделано предположение, что при энергии ионизирующих электронов 20 эВ вклад в основные пики масс от

осколочных ионов незначителен и им можно пренебречь. Точность измерения концентраций железосодержащих веществ, оцененная из первичных экспериментальных данных, составляла около $\pm 50\%$. Все представленные на рисунках экспериментальные данные получены осреднением результатов нескольких независимых измерений. После каждого такого измерения кварцевый пробоотборник заменяли новым из-за необратимых изменений поверхности кварца под действием конденсированных железосодержащих продуктов горения $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Расстояние между горелкой и пробоотборником измеряли катетометром с погрешностью ± 0.01 мм.

Одним из основных вопросов примененного метода зондовой МПМС является калибровка по концентрации железосодержащих соединений. Следует отметить, что прямая калибровка по этим веществам невозможна из-за их физических свойств. Сопоставление результатов моделирования структуры пламени с добавкой пентакарбонила железа (выполненного с использованием в качестве входного параметра экспериментально измеренного профиля температуры) с результатами расчета термодинамически равновесного состава в зоне конечных продуктов пламени показало, что на расстоянии $x = 2.5 \div 3$ мм от поверхности горелки концентрации железосодержащих веществ (Fe , FeOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$) близки к термодинамически равновесным. Этот факт позволил оценить калибровочные коэффициенты для железосодержащих соединений, используя результаты моделирования.

Измерение температуры в пламени

Температуру пламени измеряли с помощью термопары Pt—Pt + 10% Rh диаметром 0.02 мм. Для предотвращения каталитических реакций на поверхности термопары в первых сериях экспериментов ее покрывали тонким слоем SiO_2 . Однако в пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ это покрытие в результате взаимодействия с железосодержащими продуктами горения разрушалось в течение нескольких секунд, что затем приводило к разрушению термопары. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали покрытие на основе Al_2O_3 (Ceracobond 569 [26]). Общий диаметр термопары с таким

Реакции расходования пентакарбонила железа и превращения железосодержащих соединений в пламени и их константы скорости [4], выраженные как $k = A \exp(-E/RT)$ (моль, см³, с, Дж)

Реакция	A	E	Реакция	A	E
$\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO}$	$2.00 \cdot 10^{15}$	167 200	$\text{FeOH} + \text{OH} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{12}$	8 360
$\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$	$3.50 \cdot 10^{10}$	0	$\text{FeOH} + \text{O} = \text{Fe} + \text{HO}_2$	$3.00 \cdot 10^{13}$	87 780
$\text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{CO}$	$3.00 \cdot 10^{15}$	20 900	$\text{FeOH} + \text{O} = \text{FeO} + \text{OH}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	6 270
$\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$	$1.30 \cdot 10^{13}$	0	$\text{FeOH} + \text{CH}_3 = \text{FeO} + \text{CH}_4$	$5.00 \cdot 10^{13}$	6 270
$\text{Fe}(\text{CO})_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2 + \text{CO}$	$3.00 \cdot 10^{15}$	133 760	$\text{FeOH} + \text{H} = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	5 016
$\text{Fe}(\text{CO})_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0	$\text{FeOH} + \text{H} = \text{FeO} + \text{H}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	6 688
$\text{Fe}(\text{CO})_2 \rightarrow \text{FeCO} + \text{CO}$	$3.00 \cdot 10^{15}$	96 140	$\text{FeOOH} + \text{H} + \text{M} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0
$\text{FeCO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2$	$1.50 \cdot 10^{13}$	0	$\text{FeOOH} + \text{CH}_3 = \text{FeO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	16 720
$\text{FeCO} + \text{M} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO} + \text{M}$	$6.00 \cdot 10^{14}$	85 690	$\text{FeOOH} + \text{H} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0
$\text{Fe} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{FeCO} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0	$\text{FeOOH} + \text{H} = \text{FeO}_2 + \text{H}_2$	$5.00 \cdot 10^{13}$	4 180
$\text{FeCO} + \text{O} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	$\text{FeOOH} + \text{H} = \text{FeOH} + \text{OH}$	$4.00 \cdot 10^{13}$	8 360
$\text{Fe} + \text{O} + \text{M} = \text{FeO} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{17}$	0	$\text{FeOOH} + \text{OH} = \text{FeOH} + \text{HO}_2$	$3.00 \cdot 10^{13}$	83 600
$\text{Fe} + \text{OH} + \text{M} = \text{FeOH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{17}$	0	$\text{FeOOH} + \text{OH} = \text{FeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0
$\text{Fe} + \text{H} + \text{M} = \text{FeH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0	$\text{FeOOH} + \text{O} = \text{FeOH} + \text{O}_2$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0
$\text{Fe} + \text{O}_2 = \text{FeO} + \text{O}$	$1.20 \cdot 10^{14}$	83 600	$\text{FeOOH} + \text{O} = \text{FeO} + \text{HO}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	58 520
$\text{Fe} + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{FeO}_2(+\text{M})$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	$\text{FeOOH} + \text{O} = \text{FeO}_2 + \text{OH}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0
Нижний предел по давлению	$1.50 \cdot 10^{18}$	16 720	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H} = \text{FeOH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.99 \cdot 10^{14}$	2 508
$\text{FeO} + \text{O} + \text{M} = \text{FeO}_2 + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH} = \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	75 240
$\text{FeO} + \text{H} + \text{M} = \text{FeOH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{17}$	0	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CH}_3 = \text{FeOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	96 140
$\text{FeO} + \text{OH} + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$5.00 \cdot 10^{17}$	0	$\text{FeH} + \text{O} + \text{M} = \text{FeOH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0
$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2$	$1.63 \cdot 10^{13}$	0	$\text{FeH} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0
$\text{FeO} + \text{H} = \text{Fe} + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	25 080	$\text{FeH} + \text{O}_2 = \text{FeOH} + \text{O}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	41 800
$\text{FeO} + \text{CH}_3 = \text{Fe} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	50 160	$\text{FeH} + \text{H} = \text{Fe} + \text{H}_2$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	20 900	$\text{FeH} + \text{O} = \text{Fe} + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0
$\text{FeO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{17}$	0	$\text{FeH} + \text{OH} = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0
$\text{FeO}_2 + \text{H} = \text{FeO} + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	62 700	$\text{FeH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{Fe}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0
$\text{FeO}_2 + \text{OH} = \text{FeOH} + \text{O}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	50 160	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$6.00 \cdot 10^{12}$	20 900
$\text{FeO}_2 + \text{O} = \text{FeO} + \text{O}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	6 270	$\text{Fe} + \text{HO}_2 = \text{FeO} + \text{OH}$	$2.50 \cdot 10^{13}$	16 720
$\text{FeOH} + \text{O} + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{18}$	0	$\text{FeO} + \text{HO}_2 = \text{FeOH} + \text{O}_2$	$3.00 \cdot 10^{12}$	8 360
$\text{FeOH} + \text{OH} = \text{Fe}(\text{OH})_2$	$6.00 \cdot 10^{11}$	0	$\text{FeOH} + \text{HO}_2 = \text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.00 \cdot 10^{10}$	45 980

покрытием составлял $0.04 \div 0.05$ мм. Это покрытие более устойчиво к воздействию оксидов железа (время службы около 1 мин) и позволяет провести несколько измерений в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При проведении измерений горелка перемещалась

с постоянной скоростью относительно термопары, для перемещения использовался сканирующий механизм с шаговым двигателем. Сигнал термопары регистрировался с помощью аналого-цифрового преобразователя и компьютера. Поправку на потери тепла

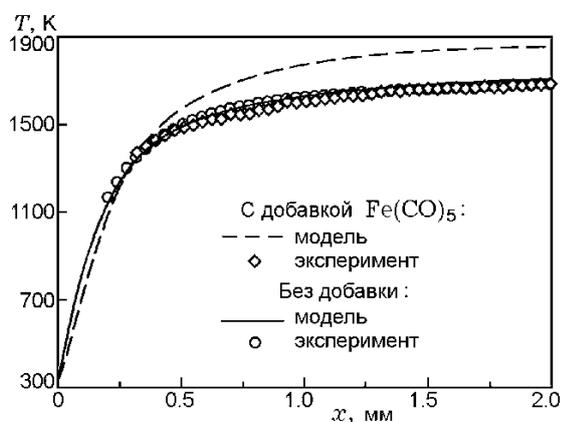


Рис. 1. Профили температуры в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и без добавки, полученные экспериментально и с помощью моделирования

термопарой излучением оценивали методом, предложенным в работе [27].

Методика моделирования

Для численного моделирования структуры исследуемого пламени с помощью программы PREMIX использовали механизм химических реакций, состоящий из реакций окисления $\text{H}_2 + \text{CO}$ (92 реакции с участием 26 соединений) и горения пентакарбонила железа (59 реакций с участием 12 железосодержащих веществ) [9]. В таблице приведены реакции и их константы скорости для механизма превращения железосодержащих соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные и рассчитанные профили температуры по зоне пламени без добавки и с добавкой 0.01 % (по объему) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ показаны на рис. 1. Видно, что в зоне конечных продуктов пламени (на расстоянии $x = 1 \div 2$ мм от поверхности горелки) измеренная и рассчитанная температуры пламени без добавки практически совпадают. Однако для пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ моделирование предсказывает завышенную на 150 К температуру в зоне конечных продуктов, что может быть вызвано уменьшением теплового потока в горелку за счет уменьшения градиента температуры у поверхности горелки. Согласно экспериментальным данным, при введении в пламя пентакарбонила железа

температура в зоне конечных продуктов не меняется. Градиент температуры уменьшается, так как добавка $\text{Fe}(\text{CO})_5$ снижает скорость свободного распространения пламени, в результате чего фронт пламени отдалится от поверхности горелки. Причиной наблюдаемого различия измеренного и рассчитанного значений конечной температуры пламени с добавкой может быть как несовершенство используемого механизма превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, так и погрешности измерения температуры пламени. В течение эксперимента покрытие термопары претерпевает изменения из-за взаимодействия с продуктами горения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, что может приводить к ошибке определения температурной поправки на теплопотери термопары за счет изменения коэффициента теплового излучения покрытия. Однако, как показали оценки, увеличение коэффициента теплового излучения покрытия термопары до $\epsilon = 1$ (для покрытия Ceramobond 569 $\epsilon = 0.84$ [26]) приведет к увеличению конечной температуры пламени всего на $10 \div 20$ К. Таким образом, основной причиной расхождения результатов измерения температуры пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в зоне конечных продуктов горения с результатами моделирования может быть несовершенство используемого механизма реакций.

Для оценки тепловых возмущений, вносимых пробоотборником в пламя, были измерены температуры в пламени термопарой, расположенной на расстоянии 0.2 мм от отверстия кварцевого пробоотборника. Полученный профиль температуры в пределах ошибки измерения совпал с профилем, измеренным в отсутствие пробоотборника (рис. 1). Следовательно, в данных условиях экспериментов пробоотборник слабо влияет на распределение температуры в пламени, что связано с достаточно высокой скоростью набегающего на пробоотборник потока горючей смеси. Так как тепловые возмущения, вносимые пробоотборником, пренебрежимо малы, то при моделировании химической структуры пламени профиль температуры рассчитывался программой PREMIX из условия сохранения энергии.

На рис. 2 представлены измеренные и рассчитанные профили концентрации основных стабильных компонентов O_2 , H_2 и H_2O в пламени без добавки (рис. 2,а) и

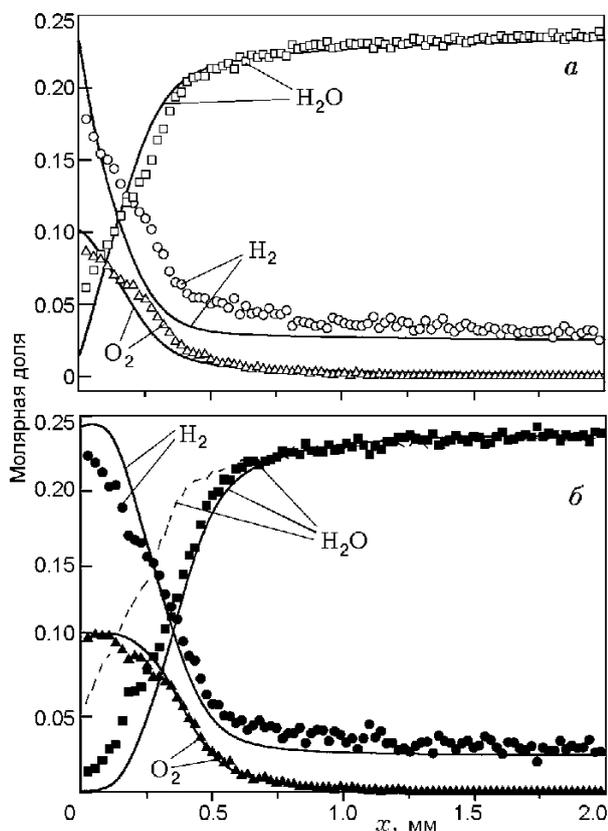


Рис. 2. Профили концентрации основных стабильных соединений в пламени без добавки (а) и с добавкой 0.023 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (б): точки — эксперимент, линии — моделирование; штриховая линия на рис. 2,б соответствует профилю H_2O в пламени без добавки, показана для демонстрации увеличения ширины зоны пламени при введении добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$

с добавкой 0.023 % (по объему) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (рис. 2,б). Измеренные профили приведены с учетом газодинамического сдвига (его максимальная величина 0.1 мм по направлению к горелке), вызванного возмущением потока газов пробоотборником [28]. Введение в пламя добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ приводит к смещению концентрационных профилей стабильных соединений от поверхности горелки примерно на 0.25 мм, которое было оценено в зоне пламени с максимальным градиентом концентрации H_2O . На рис. 2,б штриховой линией показан профиль концентрации H_2O в пламени без добавки. Этот профиль однозначно свидетельствует об уменьшении скорости распространения пламени, т. е. об ингибирующем действии добавки. Данные

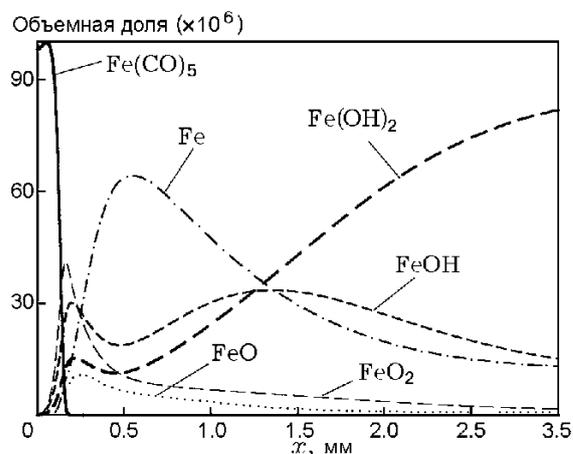


Рис. 3. Рассчитанные профили концентрации основных железосодержащих веществ в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$

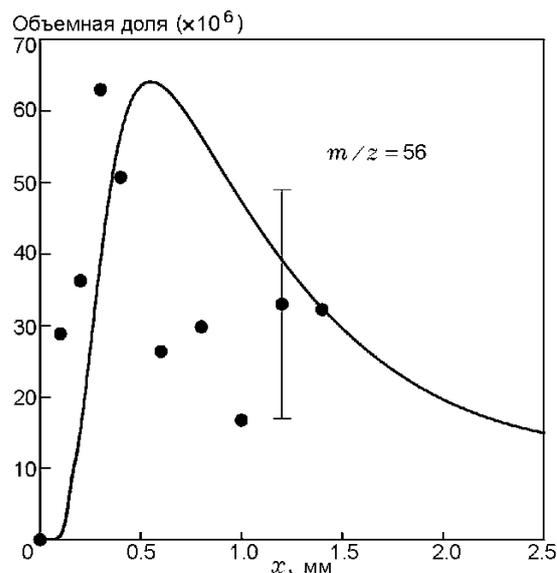


Рис. 4. Измеренный и рассчитанный профили концентрации атомарного железа в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$: точки — эксперимент, линия — моделирование

эксперимента удовлетворительно согласуются с результатами расчета, следовательно, используемый механизм реакций хорошо предсказывает распределение концентраций основных стабильных соединений в исследуемом пламени.

На рис. 3 приведены рассчитанные профили концентрации железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01 % (по объему) $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Концентрации FeOOH и FeH малы, поэтому профили данных соединений

отсутствуют на рисунках. Из рис. 3 видно, что расхождение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит в достаточно узкой реакционной зоне, расположенной на расстоянии $x = 0.2 \div 0.3$ мм от поверхности горелки, с образованием FeO_2 , FeOH , Fe , FeO и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Концентрации этих продуктов существенно меняются в зоне пламени, при этом основным железосодержащим соединением в зоне конечных продуктов пламени данной стехиометрии является гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Интересной особенностью результатов моделирования является то, что в реакционной зоне на расстоянии $x = 0.3 \div 0.6$ мм основным железосодержащим соединением является атомарное железо.

На рис. 4-7 приведены результаты измерения концентраций Fe , FeOH , FeO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в пламени с добавкой 0.01 % (по объему) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в сравнении с данными моделирования. Профили измеренных концентраций представлены с учетом газодинамического сдвига вызванного возмущением потока газов пробоотборником. На рис. 4 показаны измеренный и рассчитанный профили концентрации атомарного железа в пламени. При получении экспериментального профиля был оценен

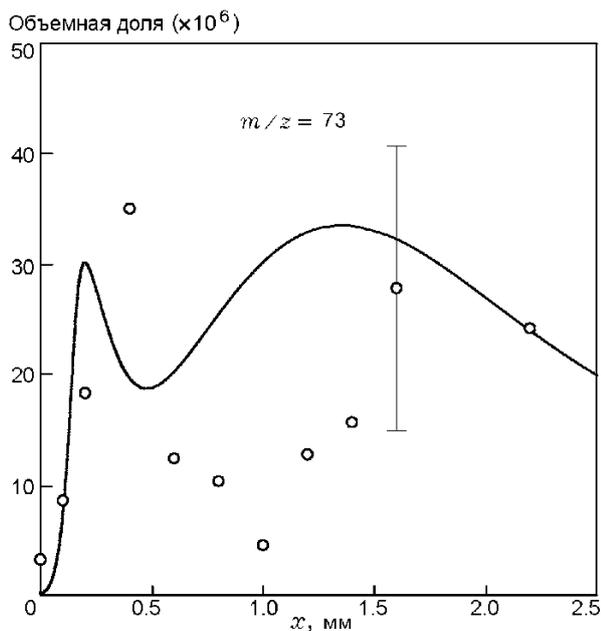


Рис. 5. Измеренный и рассчитанный профили концентрации FeOH в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$: точки — эксперимент, линия — моделирование

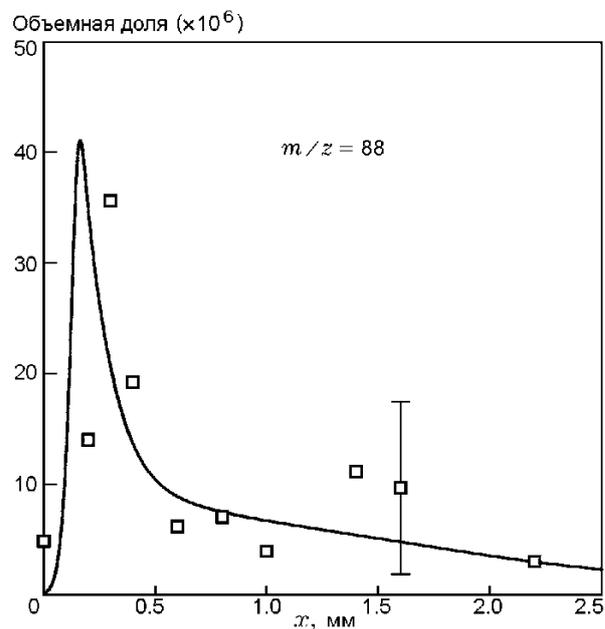


Рис. 6. Измеренный и рассчитанный профили концентрации FeO_2 в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$: точки — эксперимент, линия — моделирование

вклад в 56-ю массу осколочного иона Fe^+ от $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Вклад был учтен на основе рассчитанного профиля концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$, поскольку экспериментальные измерения концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени в данной работе не проводились. По данным эксперимента профиль концентрации

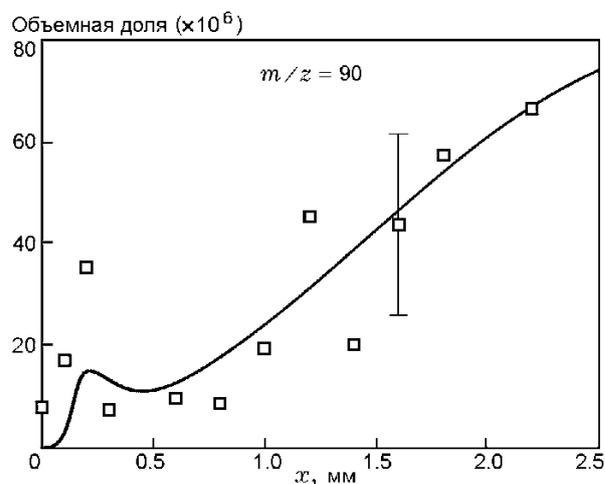


Рис. 7. Измеренный и рассчитанный профили концентрации $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в пламени с добавкой 0.01 % $\text{Fe}(\text{CO})_5$: точки — эксперимент, линия — моделирование

атомарного железа имеет максимум на расстоянии от поверхности горелки $x \approx 0.4$ мм. Моделирование также предсказывает подобную зависимость, но по результатам расчетов максимум концентрации Fe находится на расстоянии $x \approx 0.6$ мм.

Профиль концентрации FeOH (рис. 5), полученный с помощью моделирования, имеет два максимума в пламени приблизительно на расстоянии 0.2 и 1.5 мм от поверхности горелки. Измеренный экспериментально профиль также имеет два максимума, однако их положения смещены относительно рассчитанных. В целом можно сказать, что рассчитанный и экспериментальный профили концентрации FeOH на качественном уровне удовлетворительно согласуются между собой.

Согласно результатам численных расчетов соединение FeO₂ (рис. 6) является промежуточным продуктом окисления пентакарбонила железа в пламени: его концентрация максимальна вблизи поверхности горелки ($x \approx 0.2$ мм), а по мере удаления от нее монотонно уменьшается. Экспериментальные данные качественно в целом удовлетворительно согласуются с результатами расчета, однако в эксперименте максимум на профиле концентрации FeO₂ находится на расстоянии 0.4 мм от горелки.

На рис. 7 показаны измеренный и рассчитанный профили концентрации Fe(OH)₂. Согласно моделированию, на расстоянии $x \approx 0.2$ мм от поверхности горелки профиль концентрации этого соединения имеет небольшой максимум и по мере удаления от горелки, начиная приблизительно с $x \approx 0.5$ мм, концентрация Fe(OH)₂ монотонно увеличивается вплоть до зоны конечных продуктов, где его молярная доля достигает $8 \cdot 10^{-5}$, т. е. около 80 % всего железа в пламени находится в виде Fe(OH)₂. Экспериментальный профиль также имеет максимум в области $x = 0.2$ мм, однако концентрация Fe(OH)₂ в этой зоне примерно в два раза выше предсказанной моделированием. На расстоянии $x > 0.5$ мм результаты измерения концентрации Fe(OH)₂ хорошо согласуются с данными моделирования как по величине концентрации, так и по форме профиля.

Таким образом, профили концентрации стабильных соединений и железосодержащих продуктов горения Fe(CO)₅, FeO₂ и Fe(OH)₂,

предсказанные моделью [4], удовлетворительно совпадают с результатами проведенных измерений.

Суммарная концентрация всех железосодержащих соединений в пламени как функция расстояния от горелки показана на рис. 8. Из сравнения экспериментальной и расчетных зависимостей видно, что в эксперименте на расстоянии $x = 0.5 \div 1$ мм от горелки наблюдается заметный (1/2 от общего содержания железа в исходной горючей смеси) недостаток железа. Вероятной причиной такого расхождения может быть то, что в эксперименте не были идентифицированы некоторые (теоретически возможные) железосодержащие соединения (например, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe(OH)₃). Нужно заметить, что эти вещества также отсутствуют в механизме реакций [4], использованном для моделирования. Поэтому если данное предположение верно, то согласно приведенным на рис. 8 результатам профиль концентрации такого неидентифицированного соединения должен иметь максимум на расстоянии $x = 0.5 \div 1$ мм. В эксперименте пики масс молекулярных ионов, соответствующих Fe₂O₃ и Fe₃O₄, не измерялись, так как они находятся вне рабочего диапазона использованного в данной работе квадрупольного масс-спектрометра

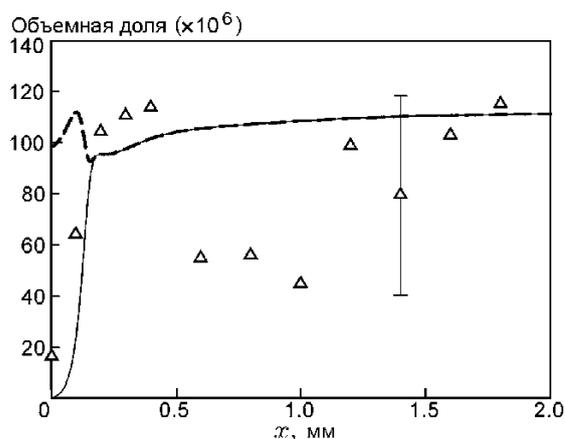


Рис. 8. Суммарная концентрация измеренных железосодержащих соединений Fe, FeO₂, FeOH, Fe(OH)₂ в пламени с добавкой 0.01 % Fe(CO)₅: точки — эксперимент, сплошная линия — моделирование без учета вклада Fe(CO)₅, штриховая линия — моделирование с учетом вклада Fe(CO)₅

($m/z = 1 \div 145$). Для разрешения этой проблемы в дальнейшем необходимо провести поиск и идентификацию других возможных продуктов превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в указанной выше зоне пламени. Тем не менее, удовлетворительное совпадение результатов моделирования и эксперимента для профилей концентрации железосодержащих соединений в зоне вблизи поверхности горелки ($x = 0 \div 0.5$ мм) и в зоне конечных продуктов горения ($x = 1.2 \div 2.0$ мм) позволяет заключить, что в этих зонах пламени механизм удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Анализ путей превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени был выполнен на основе результатов расчета с помощью программ МЕСНМОД, KINALC, FluxViewer [29–31]. Анализ проводился в нескольких сечениях пламени ($x = 0.12, 0.15, 0.3, 1.0, 2.0$ мм). Результаты схематически представлены на рис. 9. Показаны основные пути превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени на расстоянии $x = 0.3$ мм от горелки. Аналогичные схемы получены для всех остальных указанных положений относительно горелки, они отличаются от приведенной на рис. 9 лишь степенью важности показанных путей превращения железосодержащих соединений.

В зоне предварительного подогрева ($x \leq 0.2$ мм) имеет место цепочка превращений, в которых происходит последовательное отщепление CO от $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с образованием в конечном итоге атомарного железа. Атомарное

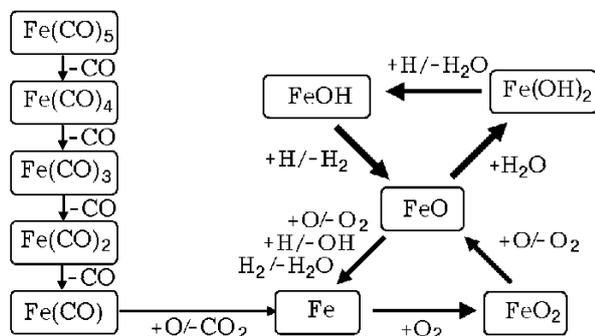
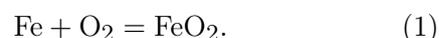
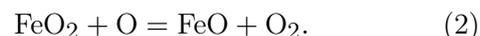


Рис. 9. Основные пути превращения железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в зоне с максимальной концентрацией атома Н (0.3 мм от поверхности горелки): толщина стрелок пропорциональна потоку веществ в реакциях

железо вступает в реакцию с O_2 с образованием FeO_2 :

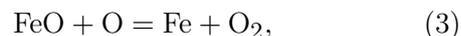


Эта реакция протекает очень быстро ввиду высокой реакционной способности Fe и высокой концентрации O_2 , так как в зоне предварительного подогрева кислород практически не расходуется. Таким образом, в данной цепочке превращений лимитирующими стадиями являются реакции отрыва CO от молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$. В результате, как видно из рис. 3 и 6, в этой зоне происходит накопление FeO_2 , который затем восстанавливается до FeO по реакции



Этот факт согласуется с тем, что по результатам расчетов (см. рис. 3) в зоне расходования $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в первую очередь растет концентрация FeO_2 , а затем FeOH и $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

В зоне химических реакций ($x = 0.25 \div 0.6$ мм) по мере расходования O_2 происходит образование Fe за счет восстановления FeO в реакциях с H, O и H_2 :



Следует отметить, что скорости этих процессов достаточно велики, поскольку концентрации атомов H и O в данной зоне пламени максимальны (сверхравновесные). Как показал анализ, вклад реакций с участием радикала OH в образование и расходование железосодержащих соединений незначительный, хотя его концентрация в зоне основных реакций превышает концентрацию атома O. Для наглядности рассчитанные профили концентрации радикалов H, O и OH приведены на рис. 10. Вклад реакций (3)–(5) в общую скорость образования атомарного железа в этой области пламени составляет 35, 35 и 23% соответственно. В этой зоне пламени можно выделить также цикл взаимного превращения FeO, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и FeOH:



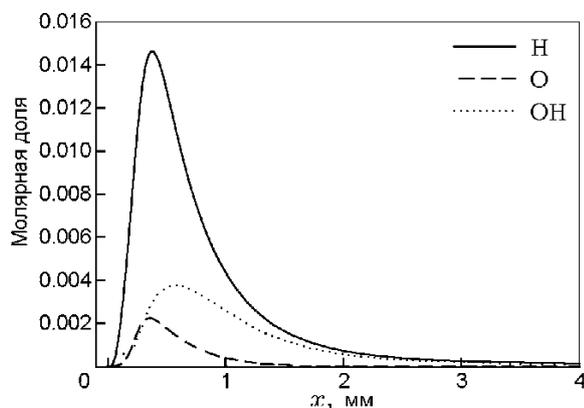


Рис. 10. Профили концентрации H, O и OH в пламени с добавкой 0.01 % Fe(CO)₅



В зоне конечных продуктов горения происходит постепенное превращение Fe в FeOH и Fe(OH)₂ за счет реакций (6)–(8).

Из рис. 9 видно, что FeO является одним из важных соединений в рассмотренной схеме превращения Fe(CO)₅, так как обеспечивает взаимное превращение атомарного железа, оксидов и гидроксидов железа друг в друга в зависимости от условий (химического состава и температуры) в конкретной зоне пламени.

В работе [5] исследовано влияние добавки Fe(CO)₅ на скорость распространения пламени смеси стехиометрического состава CO/H₂/O₂/N₂ при атмосферном давлении. Анализируя пути реакций, авторы [5] показали наличие двух циклов рекомбинации атомов H и O в реакциях с железосодержащими соединениями (реакции (1)–(3) и (6)–(8)), ответственных за скорость распространения пламени. Как выяснилось в настоящей работе, кроме этих реакций, в химии превращения пенткарбонила железа в пламени важны также реакции (4) и (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Впервые были измерены концентрации железосодержащих продуктов окисления пентакарбонила железа — Fe, FeO₂, FeOH и Fe(OH)₂ — в пламени H₂/O₂/N₂ при атмосферном давлении методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

- Сопоставление полученных экспериментальных и рассчитанных

профилей концентрации железосодержащих компонентов показывает, что несмотря на относительно высокую погрешность измерений используемая в данной работе кинетическая модель удовлетворительно предсказывает распределение концентраций продуктов окисления Fe(CO)₅—FeO₂ и Fe(OH)₂ в водородном пламени при атмосферном давлении.

- В зоне конечных продуктов пламени H₂/O₂/N₂ ($\phi = 1.1$) с добавкой 0.01 % Fe(CO)₅ основными железосодержащими соединениями являются гидроксиды железа FeOH и Fe(OH)₂. Интересным представляется тот факт, что в реакционной зоне пламени на расстоянии 0.3 ÷ 0.6 мм от поверхности горелки основным железосодержащим соединением является атомарное железо, которое образуется в реакциях восстановления оксидов и гидроксидов железа с атомами H, O, а также с H₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonne U., Jost W., Wagner H. G. Iron pentacarbonyl in methane/oxygen (on air) flames // Fire Research Abstr. and Rev. — 1962. — V. 4. — P. 6–18.
2. Lask G., Wagner H. G. Influence of additives on the velocity of laminar flames // Proc. Combust. Inst. — 1962. — V. 8. — P. 432.
3. Reinelt D., Linteris G. T. Experimental study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26. — P. 1421–1428.
4. Rumminger M. D., Reinelt D., Babushok V., Linteris G. T. Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl // Combust. and Flame. — 1999. — V. 116. — P. 207–219.
5. Rumminger M. D., Linteris G. T. Inhibition of premixed carbon monoxide-hydrogen-oxygen-nitrogen flames by iron pentacarbonyl // Combust. and Flame. — 2000. — V. 120. — P. 451–464.
6. Linteris G. T., Katta V. R., Takahashi F. Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames // Combust. and Flame. — 2004. — V. 138. — P. 78–96.
7. Rumminger M. D., Linteris G. T. The role of particles in the inhibition of premixed flames by iron pentacarbonyl // Combust. and Flame. — 2000. — V. 123. — P. 82–94.
8. Rumminger M. D., Linteris G. T. The role of particles in the inhibition of counterflow diffusion flames by iron pentacarbonyl // Combust. and Flame. — 2002. — V. 128. — P. 145–164.

9. **Linteris G. T., Babushok V.** Promotion or inhibition of hydrogen-air ignition by iron-containing compounds // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 2535–2542.
10. **Linteris G. T., Rumminger M. D., Babushok V., Tsang W.** Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 2965–2972.
11. **Kim K. B., Masiello K. A., Hahn D. W.** Reduction of soot emissions by iron pentacarbonyl in isooctane diffusion flames // *Combust. and Flame.* — 2008. — V. 154. — P. 164–180.
12. **Zhang J., Megaridis C. M.** Soot suppression by ferrocene in laminar ethylene/air non-premixed flames // *Combust. and Flame.* — 1996. — V. 105. — P. 528–540.
13. **Howard J. B., Kausch W. J., Jr.** Soot control by fuel additives // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1980. — V. 6. — P. 263–276.
14. **Marsh N. D., Preciado I., Eddings E. G., Sarofim A. F.** Evaluation of organometallic fuel additives for soot suppression // *Combust. Sci. and Technol.* — 2007. — V. 179. — P. 987–1001.
15. **Brezinsky K.** Gas-phase combustion synthesis of materials // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 1805–1816.
16. **Wooldridge M. S.** Gas-phase combustion synthesis of particles // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1998. — V. 24. — P. 63–87.
17. **Roth P.** Particle synthesis in flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 1773–1788.
18. **Janzen C., Roth P., Rellinghaus B.** Characteristics of Fe₂O₃ nanoparticles from doped low-pressure H₂/O₂/Ar flames // *J. Nanoparticle Res.* — 1999. — V. 1. — P. 163–167.
19. **Janzen C., Roth P.** Formation and characteristics of Fe₂O₃ nano-particles in doped low pressure H₂/O₂/Ar flames // *Combust. and Flame.* — 2001. — V. 125. — P. 1150–1161.
20. **Tian K., Li Z. S., Staude S., Li B., Sun Z. W., Lantz A., Alden M., Atakan B.** Influence of ferrocene addition to a laminar premixed propene flame: laser diagnostics, mass spectrometry and numerical simulations // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 445–452.
21. **Wlokas I., Staude S., Hecht C., Atakan B., Schulz C.** Measurement and simulation of Fe-atom concentration in premixed Fe(CO)₅-doped low-pressure H₂/O₂ flames // *Proc. of the 4th European Combustion Meeting.* — Vienna, Austria, 2009.
22. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Chernov A. A.** Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling // *Combust. Sci. and Technol.* — 1996. — V. 113–114. — P. 557–571.
23. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames // *Combust. and Flame.* — 1999. — V. 118. — P. 718–732.
24. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // *Sandia National Laboratory Report SAND89-8009.* — 1989.
25. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX. A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // *Sandia National Laboratory report SAND85-8240.* — 1985.
26. **Burton K. A., Ladoucer H. D., Fleming J. W.** Short communication: An improved non-catalytic coating for thermocouples // *Combust. Sci. and Technol.* — 1992. — V. 81. — P. 141–145.
27. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // *Proc. Combust. Inst.* — 1957. — V. 6. — P. 134–143.
28. **Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д., Рудницкий А. Л., Федоров С. Ю., Куйбида Л. В., Лотов В. В.** К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // *Физика горения и взрыва.* — 1985. — Т. 21, № 5. — С. 22–28.
29. **Turanyi T.** MECHMOD v. 1.4: Program for the transformation of kinetic mechanisms, available at <<http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>>.
30. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: a CHEMKIN based program for kinetic analysis, available at <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
31. **Zsely I. G., Virag I., Turanyi T.** FluxViewer: Visualisation tool for element fluxes, available at <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/fluxviewer.htm>.

Поступила в редакцию 13/1 2010 г.