

рючих, представляется протекание в предвоспламенительный период низкотемпературного окисления паров УВГ процесса сажеобразования, приводящего к увеличению коэффициента поглощения газовой фазы горючей системы. Включение данного фактора в разработанную модель требует определения кинетики сажеобразования в условиях низкотемпературного окисления УВГ и составляет предмет дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kulkarni A. K., Kumar M., Kuo K. K. Review of solid propellant equation studies // AIAA Paper.— 1980.— N 1210.
2. Сухов Г. С., Ярин Л. П. Диффузионное горение жидкости в потоке газообразного окислителя // ФГВ.— 1980.— 16, № 6.— С. 87—94.
3. Мильков С. Н., Сухов Г. С., Ярин Л. П. Диффузионное горение жидкости со свободной поверхностью // Там же.— 1983.— 19, № 5.— С. 3—6.
4. Сухов Г. С., Ярин Л. П. Парофазное горение жидкости в настильном турбулентном факеле // Там же.— 1984.— 20, № 6.— С. 13—18.
5. Сухов Г. С., Ярин Л. П. Теория горения жидкости со свободной поверхностью. I. Стационарный режим горения жидкости — горение полубесконечного слоя // Там же.— 1985.— 21, № 1.— С. 3—11.
6. Ярин Л. П. О срыве пламени горячей жидкости воздушным потоком // Там же.— 1983.— 19, № 1.— С. 3—12.
7. Kashiwagi T. A radiative ignition model of a solid fuel // Combust. Sci. and Technol.— 1974.— 8.— P. 225—236.
8. Сухов Г. С., Фишман С. В., Ярин Л. П. Диффузионное горение пленки жидкого топлива // ФГВ.— 1988.— 24, № 2.— С. 51—60.
9. Рид Ф., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1982.
10. Дельмонт Б. Кинетика гетерогенных реакций.— М.: Мир, 1972.
11. Блинов В. И., Худяков Г. И. Диффузионное горение жидкостей.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.

г. Дзержинск

УДК 536.46 : 541.126, 662.53 : 662.92

*И. А. Ларионова, Б. С. Фиалков, К. Я. Калинин,
А. Б. Фиалков, Б. С. Оспанов*

ИОННАЯ СТРУКТУРА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИОНООБРАЗОВАНИЯ В ПЛАМЕНИ АЦЕТИЛЕНА

Приведены основные результаты исследования ионного состава ацетиленовоздушного пламени, горящего при пониженном давлении. Сравниваются данные по ионообразованию в пламенах предельных углеводородов, кислородсодержащих веществ и ацетилена. Показано, что закономерности образования ионов во фронте и непосредственно перед ним близки к наблюдающимся в пламенах других топлив, а в низкотемпературной области они различны.

Изучение ионного состава различных зон пламен позволяет углубить знания о механизме процесса горения. Особый интерес представляет выявление роли ионов в процессе образования сажи в связи с предложенным в [1] ионным каналом сажеобразования.

Проведенные ранее исследования ионного состава пламен позволили установить ряд новых явлений и закономерностей и, в частности, показать, что в так называемой предпламенной или низкотемпературной зоне, где ранее предполагались лишь теплофизические процессы, идет генерация заряженных частиц, начинающаяся при температурах порядка 700 К, и ион-молекулярные реакции [2, 3]. Здесь же протекают и химические превращения по нейтральному каналу [4]. Активность физико-химических процессов в предфронтальной части пламени позволяет именовать ее областью подготовки (ОП).

© И. А. Ларионова, Б. С. Фиалков, К. Я. Калинин, А. Б. Фиалков, Б. С. Оспанов, 1993.

Установлено, что перед внутренней границей хемилюминесцентной зоны существует достаточно узкая область, так называемый «слой», где преобладают углеводородные ионы полициклической ароматической структуры (ПАУ-ионы), причем это происходит не только при горении богатых сажеобразующих смесей, но и близких к стехиометрии [5]. Существуют гипотезы, что ПАУ-ионы являются предшественниками заряженной сажи [1].

В пользу предположения об участии ионов в сажеобразовании свидетельствуют, в частности, результаты экспериментов с наложением на область подготовки специально организованных электрических полей [6], способствующих изменению интенсивности этого процесса в широких пределах. В этой связи представляет интерес сопоставление результатов исследований хемиионизации и ион-молекулярных превращений в пламенах с данными по образованию в них сажи. Однако в большинстве случаев эти данные относятся к ацетиленовым пламенам, тогда как результаты по исследованию ионообразования в низкотемпературной зоне, формирования ПАУ-ионов, механизма хемиионизации во фронте получены для пламен предельных и ароматических углеводородов и кислородсодержащих веществ.

В настоящей работе исследовались ацетиленовоздушные пламена, горящие при пониженном (6—50 Торр) давлении. Плоское пламя формировалось на горелке диаметром 80 мм, торец которой покрыт перфорированной (240 отверстий диаметром 0,3 мм на 1 см²) фольгой. Горелка перемещалась по высоте относительно пробоотборника и по горизонтальной оси, что обеспечивало возможность изучения пространственного распределения ионов.

Для детального исследования распределения ионов (особенно в области подготовки) использовалось растянутое пламя, получаемое путем продувания центральной части плоского пламени струей топливно-воздушной смеси через тонкостенную медную трубку диаметром 5 мм, установленную внутри горелки соосно с ней и заподлицо с покрывающей фольгой. Скорость истечения смеси из трубки на порядок больше, чем из горелки. Высота растянутой части составляла 25—35 мм, что позволяло изучать последовательность образования ионов.

Для регистрации ионов использовался масс-спектрометр с непрерывным натеканием пробы из пламени в высоковакуумную часть установки через отверстие диаметром 60—100 мкм в вершине стального тонкостенного пробоотборника, что обеспечивало формирование молекулярного пучка [7]. Положительно заряженная компонента пробы фокусировалась в монополярный анализатор масс с диапазоном 2—400 а. е. м.

При определении первичных ионов во фронте пламени использовалось плоское пламя, на которое накладывалось электрическое поле, вызывающее дрейф положительных ионов к пробоотборнику масс-спектрометра. По зависимости токов различных ионов от напряженности электрического поля (разности потенциалов) можно выделить первичные и промежуточные ионы, а также определить последовательность их образования [7].

В ионной структуре ацетиленового пламени, как и в пламенах алканов и их производных [2], можно выделить четыре основные зоны со специфическим ионным составом: низкотемпературная, или область подготовки, зона, прилегающая к внутренней границе фронта, фронт и область догорания. Область подготовки ацетиленового пламени (от начала появления ионов до фронта) имеет протяженность 4 мм в плоском и до 20 мм в растянутом пламени.

Сравнение спектров ионов в ОП пламени ацетилена и ранее изученных пламен, среди которых были насыщенные углеводороды, спирты, эфиры, кетоны и другие производные алканов, показало, что закономерности формирования ионов в ОП пламени ацетилена отличаются от ранее изученных. В случае насыщенных углеводородов от пропана до октана здесь формируется практически одинаковый набор ионов типа $C_nH_xO^+$

($n = 4 \div 9$). Различие состоит только в последовательности образования ионов — первой появляется группа, имеющая столько же атомов углерода, сколько молекула исходного топлива. Число атомов водорода в полах уменьшается по потоку, т. е. происходит дегидрогенизация.

В ОП пламен кислородсодержащих топлив закономерности формирования ионов зависят от класса вещества. Здесь образуется значительно меньше различных ионов, чем в пламенах насыщенных углеводородов, при этом всегда регистрируются протонированные мономер и димер исходных молекул топлива. Из них формируются еще несколько ионов, тип которых определяется химическим классом топлива. Если молекула топлива имеет достаточно большой углеводородный радикал, то механизм ионообразования имеет черты, характерные как для пламен кислородсодержащих веществ, так и для насыщенных углеводородов.

В ОП пламени ацетилена первыми по потоку регистрируются ионы с массами (а. е. м.) 39, 53, 59, 77, 81, 91, 97, 99 и 111. При этом максимальную скорость накопления и концентрацию имеет ион $C_2H_3O_2^+$ (59 а. е. м.) или $C_3H_7O^+$. Профиль концентрации иона 53 а. е. м. (C_3HO^+ или $C_4H_5^+$) имеет два максимума — в начале низкотемпературной зоны и вблизи фронта. Относительно большую концентрацию имеет ион 91 а. е. м. — $C_7H_7^+$. Появление этого иона рассматривается как первый этап процесса формирования более сложных ПАУ и затем частиц сажи.

Известно, что при низкотемпературном пиролизе ацетилена образуются бензен, нафтаден, стирен и другие ароматические соединения. В работе [9] предложен путь возникновения из ацетилена ароматических соединений через димерные полупродукты. Предполагается, что сначала как промежуточное соединение образуется циклобутадиеи. Затем к нему в результате реакции Дьюиса — Альдера присоединяется молекула ацетилена. Полученная деваровская бензеновая структура быстро перестраивается в более стабильную гексагональную. Ионы 53 и 91 а. е. м. могут возникать по описанному механизму. Ион 77 а. е. м. может быть идентифицирован как $C_6H_5^+$ и сформирован в результате присоединения молекулы топлива к протонированному димеру ацетилена с отщеплением водорода.

Таким образом, в пламени ацетилена уже на ранней стадии в ОП формируются углеводородные ионы циклической структуры, которые при благоприятных условиях (богатое топливом пламя и т. п.) могут превращаться в большие ПАУ-ионы и служить зародышами сажи.

Ионный состав «слоя» перед фронтом в пламени ацетилена значительно отличается от ионного состава этой зоны других изученных пламен. Наблюдается та же последовательность появления ионов циклической структуры: сначала легкие, затем более тяжелые. В то же время ионы с одним и двумя циклами в ацетиленовом пламени регистрируются раньше, чем, например, в пламени пропан-бутана при равном значении коэффициента избытка окислителя α (рис. 1). Ионы с тремя и более циклами регистрируются приблизительно в одной и той же зоне.

В предложенной ранее схеме формирования ПАУ-ионов [5] начало процесса связывалось с появлением в результате реакций дегидрогенизации кислородсодержащего иона циклической структуры, а затем уже из него с отщеплением кислорода образовывались углеводородные ионы. В пламени ацетилена последовательность формирования ПАУ-ионов начинается не с кислородсодержащего иона, а с $C_7H_7^+$, появившегося в упомянутой схеме при отщеплении кислорода. В пламени ацетилена стадия возникновения $C_7H_7^+$ из кислородсодержащего иона отсутствует, ион $C_7H_7^+$ образуется в более холодной области пламени. Процесс роста массы этого иона за счет присоединения легких нейтральных углеводородных частиц происходит вблизи внутренней границы фронта, так же как и во всех других пламенах.

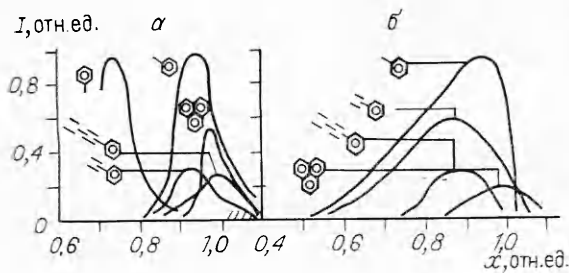


Рис. 1. Профили концентрации ионов циклической структуры в пламенах:

а) пропан-бутана; б) ацетилена при $\alpha = 0,75$ (x — расстояние от плоскости горелки, координата $x = 1$ соответствует внутренней границе фронта).

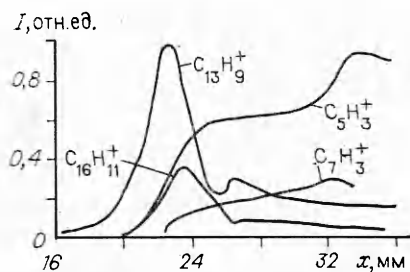


Рис. 2. Профили концентрации полиацетиленовых ионов и ионов циклической структуры ($\alpha = 0,34$).

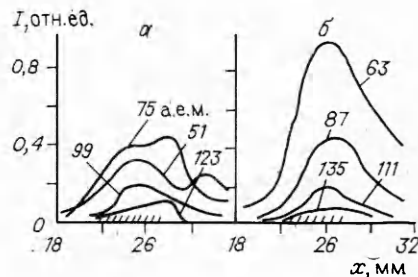
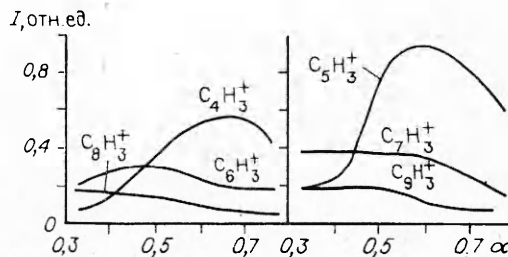


Рис. 3. Профили концентрации полиацетиленовых ионов.

а) $C_{4+2n}H_3^+$; б) $C_{3+2n}H_3^+$; ($\alpha = 0,45$).

Рис. 4. Зависимость максимума концентрации полиацетиленовых ионов от α .



Основные закономерности формирования ПАУ-ионов, установленные ранее, справедливы и для ацетиленового пламени: чем богаче пламя, тем раньше начинают регистрироваться эти ионы, тем больше масса регистрируемых ионов и суммарный вклад тяжелых ионов. Концентрация ПАУ-ионов имеет экстремальный характер зависимости от α . Форма профиля концентрации также зависит от α , в богатых пламенах наблюдается второй максимум в зоне догорания (рис. 2).

ПАУ-ионы начинают регистрироваться и достигают максимума при более низких температурах, чем полиацетиленовые ионы (см. рис. 2). Последние появляются у внутренней границы фронта и достигают максимума концентрации во фронте (рис. 3). Столь длинный ряд полиацетиленовых ионов (до $C_{13}H_3^+$) не регистрировался в других пламенах, за исключением этилена. В исследуемом интервале α концентрации $C_3H_3^+$ и $C_5H_3^+$ максимальны, но при обогащении смеси доля тяжелых полиацетиленовых ионов возрастает. Концентрация легких полиацетиленовых ионов имеет экстремальную зависимость от α (рис. 4). Суммарная концентрация ионов с нечетным числом атомов углерода значительно превосходит концентрацию ионов с четным числом.

В сажеобразующих пламенах профили концентрации полиацетиленовых ионов, так же как и ПАУ-ионов, имеют второй максимум в зоне догорания (см. рис. 2). Кроме полиацетиленовых во фронте регистрируются ионы $C_2H_3O^+$ (43), C_3HO^+ (53), ионы группы $C_nH_5^+$ ($n = 5 \div 7$) и др.

Первыми во фронте пламени ацетилена образуются такие же ионы, как в пламенах углеводородов [8]: CNO^+ , CNO_2^+ и ион 32 а. е. м. Относительная скорость образования первичных ионов зависит от коэффициента избытка окислителя. Для CNO_2^+ она максимальна в околостехиометрическом пламени, для CNO^+ — в более богатом топливом, а для иона 32 а. е. м. — в более бедном. В исследуемом интервале α ион C_3H_3^+ в ацетиленовом пламени не является первичным.

Таким образом, закономерности образования ионов во фронте и непосредственно перед ним в ацетиленовом пламени близки к наблюдающимся в пламенах других топлив, тогда как в низкотемпературной области они различны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calcote H. F. // Combust. Flame.— 1981.— 42, N 3.— P. 215—242.
2. Fialkov A. B., Larionova I. A., Fialkov B. S. // 23th Int. Symp. of Combust.— Combust. Inst., 1990.— P. 347—353.
3. Фялков А. Б., Ларионова И. А., Фялков Б. С. // Структура газофазных пламен: Материалы Междунар. семинара по структуре газофазных пламен.— Новосибирск, 27—31 июля 1986.— Новосибирск, 1988.— Ч. I.— С. 187—205.
4. Кеандопуло Г. И., Дубинин В. В. Химия газофазного горения.— М.: Химия, 1987.— 241 с.
5. Ларионова И. А., Фялков А. Б., Фялков Б. С. и др. // Хим. физика.— 1990.— 9, № 12.— С. 1596.
6. Фялков А. Б., Муравлев В. К., Фялков Б. С. О влиянии электрического поля на излучение радикалов C_2^* и CN^* в углеводородных пламенах // ФГВ.— 1981.— 17, № 2.— С. 152.
7. Фялков А. Б., Фялков Б. С. Экспериментальное определение первичных и промежуточных ионов во фронте пламени // Там же.— 1988.— 24, № 5.— С. 70.
8. Фялков А. Б. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Караганда, 1984.— 224 с.
9. Hayhurst A. N., Jones H. R. N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1987.— 2, N 83.— P. 21.

г. Караганда

УДК 539.215.4 : 542.921.4

А. Ф. Баранов, В. Ф. Присняков, Э. Н. Таран

РАННИЕ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ САЖИ В ДИФфуЗИОННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВСТРЕЧНЫХ СТРУЯХ

Изучены ранние стадии образования сажи в углеводородных пламенах низкого давления на встречных струях. Предложен механизм образования агрегатов и отдельных сферических частиц сажи. Предполагается, что образованию физической поверхности предшествует возникновение каркаса из углеродных цепочечных молекул в результате их поляризационного и дипольного взаимодействий с заряженными зародышами сажи.

При сжигании углеводородов сравнительно простые молекулы топлива, содержащие небольшое количество атомов, быстро превращаются в огромный агрегат, состоящий из 10^6 — 10^7 атомов углерода. Структура и размеры сферических частиц (10—50 нм), образующих эти агрегаты, очень слабо зависят от условий сжигания топлива и его природы. Электронно-микроскопические исследования сажи позволили обнаружить в частице определенную структуру: около ее края изогнутые углеродные слои следуют за очертаниями поверхности и имеют более высокую плотность, а внутри они расположены более или менее регулярно вокруг определенных центров [1, 2]. Предполагается, что такая структура мо-

© А. Ф. Баранов, В. Ф. Присняков, Э. Н. Таран, 1993.

7 Физика горения и взрыва № 3, 1993 г.

97