

Рис. 3. Эффективность горения водорода в экспериментальной модели.
 1 — $T_{\text{B}}^* = T_{\text{H}_2}^* = 228 \text{ K}$; 2 — $T_{\text{B}}^* = 228 \text{ K}$,
 $T_{\text{H}_2}^* = 308 + 385 \text{ K}$; 3 — $T_{\text{B}}^* = 526 +$
 $+ 543 \text{ K}$, $T_{\text{H}_2}^* = 648 \text{ K}$, 4 — расчет [5] при
 условии равномерного распределения
 топливных сопел по площади поперечного сечения камеры сгорания и подачи топлива по потоку.

ной длине камеры он сгорает с меньшей эффективностью (рис. 3), уменьшая суммарную полноту сгорания топлива.

С уменьшением α_{H_2} , т. е. с форсированием режима работы камеры сгорания, оптимальное значение g_{H_2} становится меньше (см. рис. 2). Это объясняется, во-первых, все тем же уменьшением полноты сгорания водорода с увеличением его расхода из-за ухудшения перемешивания с воздухом (уменьшение α_{H_2} ведет к увеличению расхода водорода при $g_{\text{H}_2} = \text{idem}$) и, во-вторых, тем, что форсирование режима увеличивает температуру горения с образованием большего количества активных центров в зоне горения (в виде атомов и радикалов), что ускоряет реакцию и уменьшает роль водорода в ускорении процесса горения.

Поступила в редакцию 9/XI 1983,
 после доработки — 28/VIII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Канило. Токсичность ГТД и перспективы применения водорода. Киев: Наук. думка, 1982.
2. А. Е. Вишневецкий, Л. А. Гусак, И. Б. Самойлов. Докл. АН СССР, 1977, 232, 2, 363.
3. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. ФГВ, 1969, 5, 1, 99.
4. Ю. М. Аннушкин, Г. Ф. Маслов. ФГВ, 1982, 18, 2, 30.
5. Ю. М. Аннушкин. ФГВ, 1981, 17, 4.

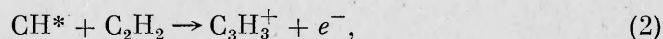
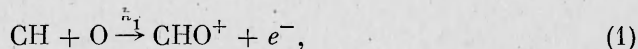
ИОННЫЙ СОСТАВ ПЛАМЕН ПРОПАН — БУТАН — ВОЗДУХ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

А. Б. Фиалков, Б. С. Фиалков

(Караганда)

В последнее время происходит изменение взглядов на роль ионов в процессе горения. Интенсивно исследуется участие заряженных частиц в образовании и росте зародышей сажи [1—4], в процессах воспламенения [5] и горения [6—8]. Однако основные вопросы, связанные с механизмами образования первичных и последующих ионов, с ролью ионов в процессах горения остаются неясными.

В пламенах зарегистрировано несколько десятков различных ионов, номенклатура которых зависит от вида топлива и условий горения, а концентрации могут достигать 10^{12} см^{-3} [8—10]. Предполагается, что первичными ионами могут быть CHO^+ и C_3H_3^+ [1—4, 10, 11 13—15]; возможные реакции химионизации:



$$k_1 = (1 \div 3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с}) \quad [11—13].$$

В работах [8—11, 13] реакция образования первичного иона CHO^+ считалась основной или единственной, но в последнее время главным об-

разом из-за важной роли иона $C_2H_3^+$ в процессе «ионной конденсации» [1, 2] реакцию (2) стали рассматривать наравне с (1), полагая что обе они идут одновременно в хемилюминесцентной зоне пламени.

К настоящему времени изучен ионный состав пламен с относительно простыми молекулами топлива: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и т. п., и водородокислородных пламен с малыми добавками углеводородов [1, 4, 9, 10, 13, 14, 26], а данные по полной номенклатуре и распределению положительных ионов пламен с длинноцепочными топливными молекулами отсутствуют. Вместе с тем последние отличаются большей шириной зон пламени и меньшей склонностью к образованию широкого спектра тяжелых положительных ионов. Таким образом, если пламена ацетилена и близких к нему топлив являются хорошим объектом для исследования процессов ионной полимеризации, конденсации и т. п. при изучении роли ионов в сажеобразовании [1—4, 10, 14], то механизм ионообразования и роль ионов в процессе горения бессажистых пламен удобнее изучать при горении больших углеводородных молекул.

В [6] на основании изучения распределения легких (до 33 а. е. м.) положительных попов в пропановоздушном пламени, горящем при атмосферном давлении, высказано предположение о возможном существовании различных пространственно разделенных механизмов хемиионизации вблизи внутренней и внешней границ «голубого конуса» с последующим образованием во внутренней области в основном углеводородных, а во внешней — углеводородно-кислородных ионов. В работах [14, 15] для объяснения распределения ионов в богатом пламени ацетилен — кислород — аргон обсуждается возможность разделения в пространстве механизмов хемиионизации с первичными ионами по (1) и (2).

В данной работе исследовался ионный состав пламен пропан — бутан — воздух и его зависимость от условий горения на установке, позволяющей в отличие от [6] зарегистрировать массы всех положительных попов, имеющих в пламени, и провести исследование разреженных пламен, что способствовало большему разделению областей локализации ионов. Для выяснения механизма образования ионов в области подготовки исследовалась зависимость ее ионного состава от потока заряженных частиц из реакционной зоны.

Эксперимент

Плоские пламена получали на цилиндрической матричной горелке диаметром 80 мм, закрепленной на координатном устройстве в камере горения низкого давления. Расход смеси составлял 125 и 180 $см^3/с$ при нормальных условиях и поддерживался постоянным при изменении коэффициента избытка окислителя α и давления в камере горения. Значение α определяли интерферометром ИТР-1 и варьировали от 0,70 до 1,20. Эксперименты проводили при давлении в камере горения $p = 4 \div 64$ кПа. Температуру пламени измеряли методом обращения линии Na [16] и П-образной термопарой хромель — алюмель с диаметром проволочек 0,25 мм. Спай термопары располагался посередине параллельного пламени изотермического участка длиной 6 мм.

Профили суммарной концентрации положительных ионов рассчитывали, как в [4], по измеренным плотностям ионного тока насыщения на цилиндрический зонд Ленгмюра. Предварительно во всем диапазоне изменения p в нескольких точках пламени сняты вольт-амперные характеристики зонда и рассчитаны по формулам [8, 17] концентрации ионов n_{Σ}^+ . Результаты расчетов различались почти на порядок, но, согласно [17], параметры, входящие в формулы [8, 17] при работе зонда в режиме сплошной среды со столкновительным слоем объемного заряда, определяются весьма приближенно. Кроме того, приведенная в [4] формула позволяет рассчитывать n_{Σ}^+ по непрерывно записанному профилю тока на зонд при постоянном потенциале зонда, что повышает точность и про-

странственное разрешение и упрощает эксперимент. Профили тока на зонд записывали на двухкоординатном графопостроителе Endim 620.02.

Ионный состав и распределения ионов изучали на масс-спектрометрической установке [18] с монополярным анализатором MX7303. Разрешающая способность анализатора 1 а. е. м. в диапазоне массовых чисел 2—400 а. е. м. Низкая разрешающая способность вносит известную трудность в интерпретацию формулы ионов, однако в ряде случаев, учитывая зависимость концентрации иона от α , данные других авторов по дейтерированию топлива и т. п., можно определить более вероятный для данной массы ион.

Проба непрерывно натекала в вакуумную камеру установки через отверстие диаметром 25 мкм на зеркально-полированном кончике конического (60°) пробоотборника из нержавеющей стали длиной 35 мм, закрепленного через фторопластовую прокладку на фланце первой вакуумной камеры. Канал отборного отверстия имел длину около 30 мкм и вид воронки, раскрытой в сторону вакуумной камеры.

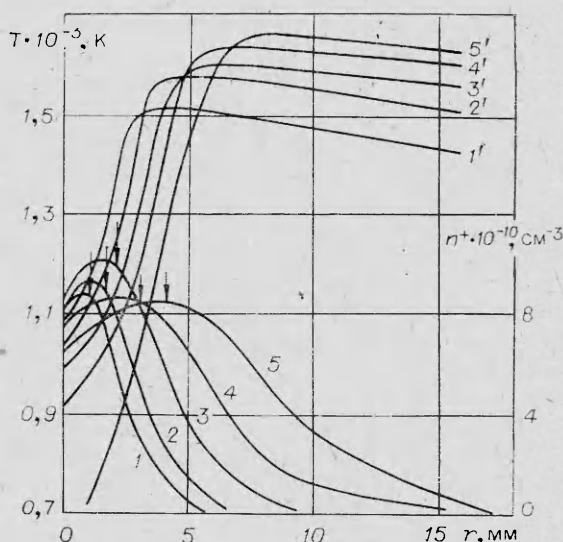
Вопрос о влиянии пробоотборника на процессы в пламени рассматривался в работах [8, 18—22] и окончательно не разрешен. Видимо, основные факторы влияния состоят в следующем: а) искажение линий тока по сравнению с невозмущенным пламенем в результате торможения потока стенками пробоотборника и ускорения за счет отсоса через отборное отверстие; б) изменение температуры газа в результате теплообмена с пробоотборником. Их действие вызывает в общем случае изменение кинетики реакций в пограничном слое и, следовательно, изменение состава газа. Ситуация усугубляется гетерогенными процессами, если пробоотборник выполнен из активного материала, например платины.

Степень искажения ионного состава зависит от конструкции пробоотборника, которая должна обеспечить минимальные толщину пограничного слоя и изменение температуры в месте расположения отверстия, эффективный отсос преимущественно не прошедшего пограничный слой газа. В то же время слишком интенсивный отсос (большое отверстие) также может исказить результаты за счет уменьшения «времени жизни» приосевых элементов потока в исследуемой и предшествующих областях пламени.

Подробный анализ оптимизации конструкции с целью создания пробоотборника, обеспечивающего минимальные изменения ионного состава пробы при отборе ее из пламени, движении по каналу отверстия, расширении в вакуум и выделении из нее ионного пучка, выходит за рамки данной статьи. Отметим только, что экспериментальная проверка [18, 22], в ходе которой варьировались острота кончика пробоотборника, температура, диаметр отборного отверстия и давление в первой вакуумной камере, показала, что созданная конструкция близка к оптимальной и обеспечивает сохранение ионного состава пробы, отобранной из всех областей пламени, кроме области догорания. При отборе из последней, температура которой достигает 1600 К (рис. 1), температура кончика пробоотборника составляет 600—700 К, и из пламенного иона H_3O^+ и молекул воды образуются комплексы $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$) и частично ион H_2O^+ . В дальнейшем при обработке результатов это учитывалось. Экспериментально определенное отношение констант скоростей образования $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ лежит в пределах 0,6—0,8, что соответствует данным [23] — 0,68. При изменении давления в первой вакуумной камере (p_1) ток каждого регистрируемого иона изменяется по закону $I = I_0 \exp(-\beta_i p_1)$. Коэффициенты «рассеяния» β_i для всех ионов близки, например 250 торр⁻¹ для H_3O^+ , 430 торр⁻¹ для C_3H_3^+ . Из-за малости β_i рассеянием ионов в первой вакуумной камере при сравнении результатов экспериментов с разными давлениями в камере горения ($p_1 \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ р) можно пренебречь и учитывать только изменение натекания через пробоотборник, которое рассчитывается по формуле Пиндала [24]. Таким образом, описанная конструкция пробоотборника обес-

Рис. 1. Профили суммарной концентрации положительных ионов (1—5) и температуры (1'—5') в пламени пропан — бутан — воздух; $\alpha = 0,9$.

p , КПа: 1, 1' — 64, 2, 2' — 32, 3, 3' — 16, 4, 4' — 8, 5, 5' — 4. Стрелками указано положение внешней границы хемилумinesцентной зоны. Расстояние (r) отсчитывается от горелки.



печивает корректный анализ ионного состава разреженных пламен.

Распределения ионов в пламени получали, регистрируя их спектры с шагом около 1 мм относительно внешней или внутренней границы хемилумinesцентной зоны пламени,

а в ней — в одной — трех точках в зависимости от толщины и «жесткости». Кроме того, профили концентрации некоторых ионов записывали непрерывно, для чего анализатор настраивали на массу выбранного иона и перемещали горелку относительно пробоотборника.

С наибольшей ошибкой соотношение концентраций ионов определялось у границ хемилумinesцентной зоны, где высоки градиенты и существенно сказываются небольшие колебания толщины и положения зоны, связанные с колебаниями давления в камере горения, состава и расхода смеси. Воспроизводимость результатов зависела в основном от точности установки пробоотборника относительно границ хемилумines-

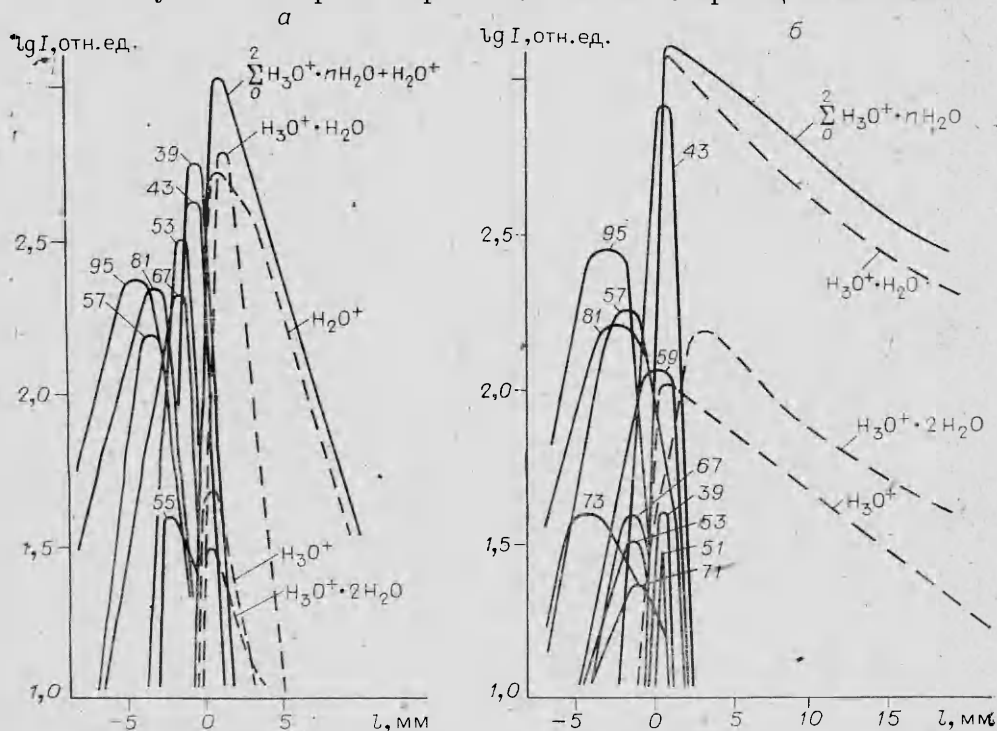


Рис. 2. Распределение преобладающих по концентрации положительных ионов в пламени пропан — бутан — воздух (I — ток иона данной массы, l — расстояние от внешней границы хемилумinesцентной зоны в направлении конвективного потока). Цифры — массы ионов в а. е. м.

а) $\alpha = 0,7$, $p = 16$ КПа; б) $\alpha = 1,0$, $p = 17,3$ КПа.

центной зоны. Приближение пробоотборника к ней и введение его во внутренние области пламени искажало хемиллюминесцентную зону (см., например, [19]). Положение пробоотборника относительно ее границ было известно со средней точностью 0,5 мм при изменении величины перемещения горелки в данном исследовании с ошибкой $\pm 0,05$ мм.

Измерения проводили после стабилизации условий в камере горения, продолжающейся 30—60 мин от момента поджигания, в ходе которой устанавливались тепловой режим и газовый состав камеры. После стабилизации относительная погрешность отношения ионных токов составляла 11%. Учитывая, что задачей исследования было получение качественной картины распределения ионов по зонам пламени, полученная точность, как видно из рис. 2, удовлетворительна: длина зоны образования ионов — расстояние от первого до последнего по потоку максимумов концентраций ионов — в зависимости от α и p достигает 10—20 мм.

Результаты и обсуждение

В исследованных пламенах область максимальной суммарной концентрации положительных ионов ($\sim 10^{11}$ см $^{-3}$) при относительно высоком давлении находится в хемиллюминесцентной зоне, а при понижении давления смещается в сторону области догорания. Конечная температура пламени (от 1500 К при $p = 64$ КПа до 1650 К при $p = 4$ КПа) достигается в области догорания, максимум концентрации положительных ионов всегда опережает максимум температуры (см. рис. 1). В пламенах с $\alpha \sim 0,9$ n_{Σ}^{+} в области догорания уменьшается в результате рекомбинации. Определенный по профилю n_{Σ}^{+} коэффициент рекомбинации имеет порядок 10^{-7} см 3 /с 1 . Градиент n_{Σ}^{+} со стороны области подготовки меньше, особенно в более разреженных пламенах (см. рис. 1, 5), чем со стороны области догорания. В [25] теоретически показано, что если ионизация происходит в узкой реакционной зоне и в область подготовки заряженные частицы попадают в результате амбиполярной диффузии, соотношение градиентов должно быть обратным. Отметим, что в области подготовки, где температуры достаточно низки, электроны эффективно захватываются радикалами и молекулами [26]. Скорость диффузии при этом уменьшается, крутизна профиля n_{Σ}^{+} должна увеличиться. Расхождение формы расчетного и экспериментального профилей может быть связано с тем, что реакции ионизации не локализованы в узкой зоне, а начинаются еще в области подготовки, приобретая наибольшую скорость в области максимума n_{Σ}^{+} . Здесь обнаружены первичные ионы CHO^{+} , CHO_2^{+} и некоторые другие (но не C_3H_3^{+}) [27], а по концентрации преобладают C_3H_3^{+} (39 а. е. м.), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^{+}$ (43 а. е. м.), H_3O^{+} (19 а. е. м.) (см. рис. 2).

Поскольку первичные и ряд промежуточных ионов реагируют в пламени с константой скорости $\sim 10^{-9}$ см 3 /с [12, 28, 29], ионный состав в каждой области пламени приходит в равновесие с нейтральным раньше, чем последний успевает измениться. В больших концентрациях накапливаются ионы, медленно реагирующие в области своей локализации. Так, преобладающий в пламени циклический изомер иона C_3H_3^{+} реагирует с углеводородными молекулами с константами скорости, на несколько порядков меньшими значения, приведенного выше. Концентрация первичных ионов CHO^{+} , CHO_2^{+} на 3—4 порядка меньше, чем $[\text{C}_3\text{H}_3^{+}]$, $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^{+}]$. В хемиллюминесцентной зоне зарегистрировано несколько де-

¹ В области догорания пламен с $\alpha \neq 0,9$, особенно богатых при $p \geq 8$ КПа, профиль n_{Σ}^{+} имеет второй, меньший максимум. Значение коэффициента рекомбинации, определяемое по профилю n_{Σ}^{+} , в этом случае может оказаться заниженным из-за не равной нулю скорости ионизации. Ионизация во втором максимуме имеет нетермический характер [41].

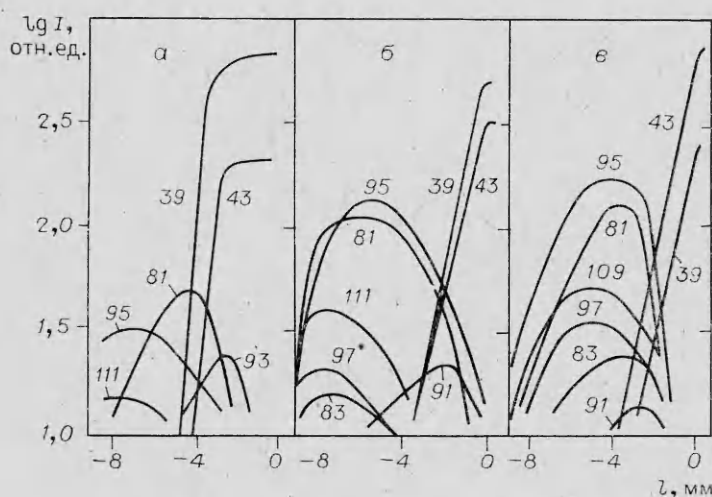


Рис. 3. Взаимное расположение профилей некоторых ионов в области подготовки; $p = 8$ КПа, $\alpha = 0,7$ (а), $0,8$ (б) и $1,0$ (в).

сятков положительных ионов, часть из которых показана на рис. 2. Кроме упомянутых относительно большие концентрации здесь имеют $C_3H_7O^+$ или $C_2H_3O_2^+$ (59 а. е. м.), $C_4H_5^+$ или C_3HO^- (53 а. е. м.), $C_4H_3^+$ (51 а. е. м.), $C_4H_7^+$ или $C_3H_3O^+$ (55 а. е. м.) HO_2^+ (33 а. е. м.). При варьировании α и p номенклатура ионов пламени качественно сохраняется, но изменяются их относительные концентрации и в некоторых случаях взаиморасположение профилей. В хемилюминесцентной зоне с ростом α концентрации $C_2H_3O^+$, $C_3H_7O^+$ или $C_2H_3O_2^+$ и других содержащих кислород ионов увеличиваются и имеют максимум при $\alpha \sim 1$, а концентрации безкислородных ионов, например, $C_3H_3^+$, $C_4H_3^+$ быстро падают². Зависимости концентраций ионов этой зоны от давления имеют экстремальный характер с максимумами при $p = 8 \div 16$ КПа.

Обращают на себя внимание, отмеченные также в [6, 9], высокие градиенты концентраций ионов на границе хемилюминесцентной зоны, особенно со стороны области догорания. Конечный ион пламени H_3O^+ образуется в области догорания с большой скоростью в реакциях с передачей протона как непосредственно из CHO^+ : $CHO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO$, так и через промежуточные ионы, в том числе $C_3H_3^+$, $C_2H_3O^+$.

В области подготовки на расстоянии до нескольких миллиметров от внутренней границы зоны хемилюминесценции достигают максимума (см. рис. 2) концентрации ионов $C_4H_9O^+$ (73 а. е. м.), $C_6H_7O^+$ или $C_7H_{11}^+$ (95 а. е. м.), $C_7H_9O^+$ или $C_8H_{13}^+$ (109 а. е. м.), $C_5H_5O^+$ или $C_6H_9^+$ (81 а. е. м.), $C_3H_5O^+$, $C_4H_9O^+$ или $C_2HO_2^+$ (57 а. е. м.), $C_4H_3O^+$ или $C_5H_7^+$ (67 а. е. м.) и др.

Предполагается [1—3], что тяжелые углеводородные ионы образуются с участием $C_3H_3^+$ в процессе ионной конденсации или трехчастичной ассоциации. Однако ионы более тяжелые, чем исходные молекулы топлива, образуются и в пламенах с низкой концентрацией $C_3H_3^+$ (см. рис. 2, б), и при $p \geq 16$ КПа их концентрации с ростом α увеличиваются. Кроме того, профили концентраций ионов хемилюминесцентной зоны и области подготовки при определенных α и p пространственно разделены (рис. 3).

Таким образом, и форма профиля суммарной концентрации положительных ионов, и их индивидуальные профили позволяют предположить, что в области подготовки идут реакции ионизации. Они не могут

² С ростом α увеличиваются концентрации O и CH^* [42], следовательно, $C_3H_3^+$ в пламени не может быть продуктом реакции (3).

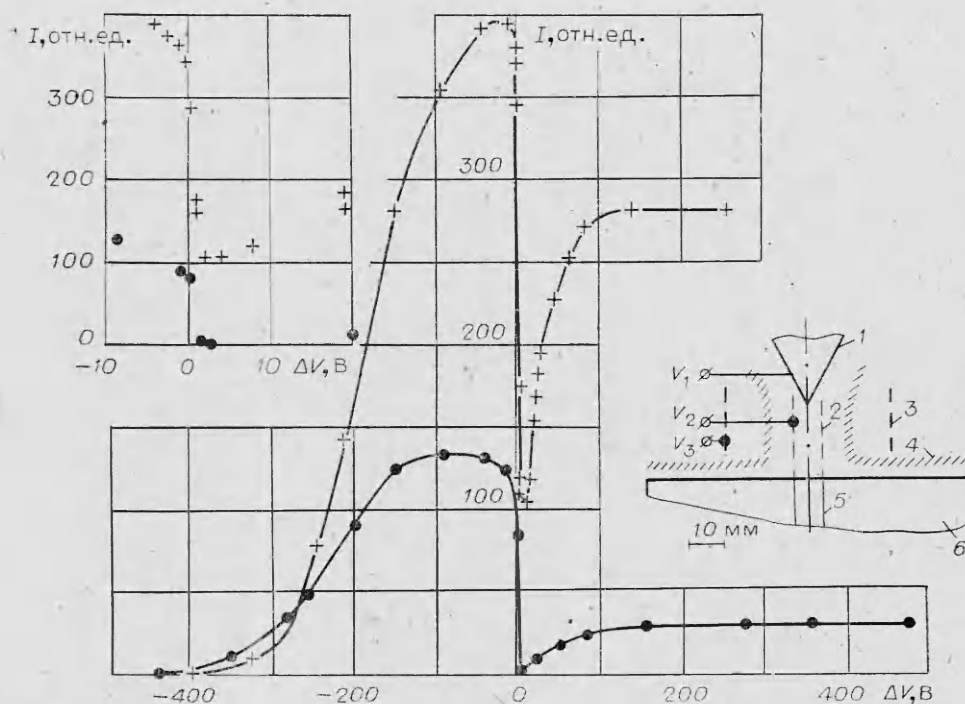


Рис. 4. Зависимость суммарного тока ионов от разности потенциалов электрического поля ($\Delta V = V_3 - V_2$); $p = 6$ РПа, $\alpha = 0,9$, V_1, V_2, V_3 — потенциалы пробоотборника, внутренней и внешней сеток, относительно Земли соответственно.
 1 — пробоотборник; 2 — внутренняя сетка; 3 — внешняя сетка; 4 — хемиллюминесцентная зона; 5 — трубочка; ● — $V_1 = V_2$; + — $V_2 = V_1 + 287$ В.

быть такими же, как в хемиллюминесцентной зоне ввиду существенно меньшей концентрации радикалов СП, C_2 , ОН. Термоионизация, процессы, связанные с участием молекул и радикалов, обладающих значительным запасом энергии — кинетической или возбуждения — или очень низким потенциалом ионизации, в условиях области подготовки исключаются. Из частиц, образующихся вблизи хемиллюминесцентной зоны, дальше других в область подготовки могут проникать электроны.

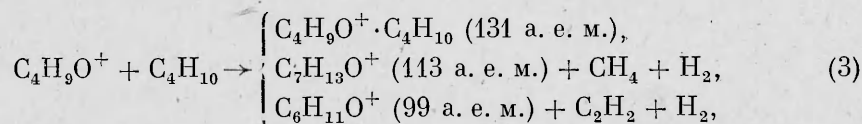
Связь ионизации в области подготовки с электронами, проникающими в нее из основной зоны хемиионизации, установлена экспериментально. Схема эксперимента приведена на рис. 4. Пробоотборник, как и прежде, расположен на оси горелки. Внутри горелки аксиально установлена трубочка, расход газа (пропан — бутан) по которой устанавливается независимо от расхода на горелку. Варьируя его, можно получить почти цилиндрическую хемиллюминесцентную зону с основанием в форме кольца, соосную пробоотборнику. Электроды для наложения электрического поля также аксиальны пробоотборнику и изготовлены в виде прозрачных сеток из платиновой проволоки диаметром 0,1 мм, намотанной с шагом 3 мм на вертикальные стойки из проволоки диаметром 0,4 мм. Узлы сетки сварены точечной лазерной сваркой. Если ионизация в области подготовки связана с электронами, то электрическое поле, вызывающее их дрейф в области подготовки, увеличит скорость ионизации, а соответственно и концентрацию положительных ионов. При обратном направлении поля перенос электронов в область подготовки прекращается.

Как видно из рис. 4, запирающее электроны поле с разностью потенциалов между сетками $\Delta V = 1 \div 2$ В уменьшает n_{Σ}^{+} более чем на два порядка. Поскольку поле, уменьшающее поток электронов, одновременно увеличивает поток положительных ионов, последние при достаточно большом значении достигают области отбора, и n_{Σ}^{+} с увеличением ΔV растет до насыщения. В данном случае оно наступает при $\Delta V \approx 100$ В

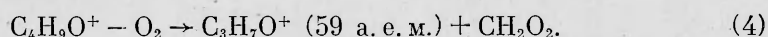
(положительная ветвь кривой). При $\Delta V < 0$ электронный ток также достигает насыщения (при $\Delta V = -0,1 \div -1$ В). Спад суммарной концентрации положительных ионов при достаточно большой отрицательной разности потенциалов, вероятно, обусловлен «провисанием» поля внутри сетки 2. Поскольку потенциал этого паза отрицателен по отношению к пробоотборнику, последний для положительных ионов оказывается запертым. Для увеличения чувствительности между внутренней сеткой и пробоотборником создавалось электрическое поле, собирающее положительные ионы к нему из всей области внутри сетки 2.

Каким образом электроны вызывают ионизацию в области подготовки, не установлено. Маловероятно, что это ионизация электронным ударом. Средняя энергия электронов в хемилюминесцентной зоне достигает 1,2 эВ, самая верхняя оценка — $2 \div 2,5$ эВ [8, 30—32]. В данном пламени перенос электронов в область подготовки прекращался при $\Delta V = 1 \div 2$ В (см. рис. 4). Кроме того, ионный состав области подготовки (см. рис. 2) отличается от спектра ионов, который мог бы быть при ионизации электронным ударом: первыми здесь появляются ионы 73, 95, 109 а.е.м., а ионы пропана (44 а.е.м.), бутана (58 а.е.м.) и их фрагменты не регистрируются. Возможно, в реакции ионизации участвуют не электроны, а отрицательные ионы, образующиеся в результате захвата электронов молекулами и радикалами. Их суммарная концентрация в области подготовки превосходит суммарную концентрацию положительных ионов примерно в 3 раза (см. рис. 1 в [26]).

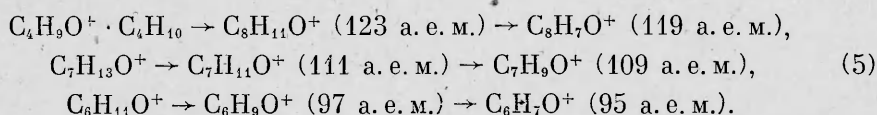
Первым по потоку и в плоском пламени, и на оси пламени с цилиндрической хемилюминесцентной зоной регистрируется ион 73 а.е.м. В последнем при нулевой разности потенциалов на сетках координата его появления чуть выше (меньше чем на 1 мм) координаты проекции на ось пламени верхней границы кольцевой части хемилюминесцентной зоны (см. схему на рис. 4), откуда в область подготовки идет наибольший поток электронов. После иона 73 а.е.м. появляются ионы 131, 123, 119, 95, 109 а.е.м., далее ион 81 а.е.м. и ионы 67, 57, 59 а.е.м., концентрации которых достигают максимума уже вблизи хемилюминесцентной зоны (см. рис. 2). Следует отметить, что перечисленным ионам, имеющим относительно большие концентрации, всегда сопутствуют в меньших концентрациях ионы, отличающиеся по массе на $\pm 2n$ а.е.м., где $n = 1, 2, \dots$ т.е. на четное число атомов Н. По мере продвижения по конвективному потоку сначала достигают своих максимальных значений концентрации ионов с большим числом атомов Н (см. рис. 3). Например, в группе ионов $C_nH_nO^+$ максимумы концентраций располагаются в последовательности: $C_6H_{11}O^+ - C_6H_9O^+ - C_6H_7O^+$. Относительные концентрации этих ионов различаются иногда на порядок. По-видимому, ион с большим количеством атомов Н и одинарными связями С—С быстро теряет водород (при этом образуются двойные связи С=С). Взаиморасположение профилей концентраций основных ионов области подготовки (см. рис. 2), возможно, обусловлено реакциями



а в бедном пламени



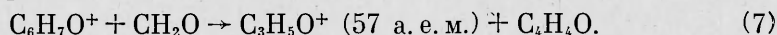
Ионы, образующиеся в (3), имеют, вероятно, циклическую форму. Далее следует быстрый процесс:



Ион 81 а.е.м. образуется в $C_6H_7O^+$ в результате отрыва CH_2 , например,

$$C_6H_7O^+ + O_2 \rightarrow C_5H_5O^+ + CH_2O_2. \quad (6)$$

Вблизи хемилюминесцентной зоны с (6) может конкурировать реакция с участием формальдегида



Ион 67 а.е.м. может образоваться из $C_5H_5O^+$ при отрыве CH_2 , тогда он имеет формулу $C_4H_3O^+$ и, как ионы 81, 57 а.е.м., циклическую форму. Разумеется, приведенные реакции не полностью описывают ионообразование в области подготовки.

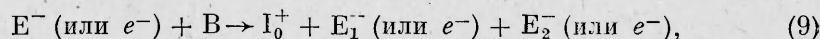
Заключение

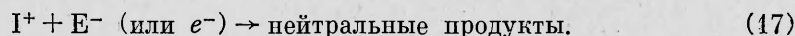
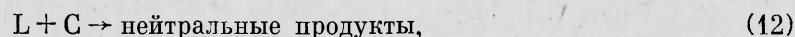
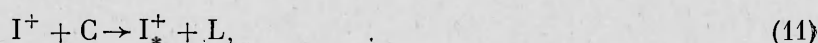
Гипотеза о возможности ионизации топливовоздушной смеси перед хемилюминесцентной зоной при относительно низкой (несколько сотен градусов Цельсия) температуре газа позволяет объяснить наблюдаемое распределение ионов и согласуется с обнаруженным эффектом ионообразования во время индукционного периода при самовоспламенении [5]. В последнем случае электроны, инициирующие ионизацию в объеме, могут генерироваться в гетерогенных процессах на стенках реактора.

Скорость экзотермических ионно-молекулярных реакций во внутренних областях благодаря отсутствию энергии активации и большому сечению может, несмотря на низкую концентрацию ионов, превосходить скорость реакций нейтральных частиц. В ионно-молекулярных реакциях наряду с новыми ионами могут образовываться и радикалы, в частности водород при дегидратации. В ходе реакции, если это энергетически выгодно, возможна достаточно сложная перегруппировка, вероятность которой значительно выше, чем у соответствующей нейтральной частицы [34]. Наконец, и рекомбинация ионов вследствие диссоциативного характера порождает атомы и радикалы.

Таким образом, в низкотемпературной зоне перед фронтом пламени процесс ионообразования может оказывать влияние на весь ход химических реакций, как источник радикалов для зарождения цепей. Возможно, отмеченный в [21] и других работах расход топлива в области подготовки, который начинается почти при комнатной температуре смеси, вызывается безактивационными ионно-молекулярными реакциями, служащими источником ионов и радикалов и инициирующимися, в свою очередь, электронами, способными из «горячей» зоны хемиионизации проникать глубоко в свежую смесь. В соответствии с изложенными представлениями находятся экспериментальные работы [35–37], в которых продемонстрировано снижение температуры воспламенения смеси, увеличение пределов самовоспламенения и скорости распространения пламени, т. е. ускорение химических реакций при введении заряженных частиц в свежую смесь. Об этом же свидетельствуют работы [38–40], в которых показано, например, что наибольшее влияние электрическое поле оказывает на процессы в пламени (критерием служило изменение интенсивности излучения радикалов CH^* и C_2^* и изменение концентрации некоторых нейтральных молекул), когда оно действует на область подготовки [38], и что облучение свежей смеси электронами снижает энергию активации, увеличивает разветвленность реакций, что приводит к уменьшению периода индукции и росту скорости реакций самовоспламенения бутана [39, 40].

Таким образом, механизм ионообразования в пламени в общем виде может быть представлен следующей схемой:





Реакции (8)–(13) идут в области подготовки, (14)–(16) — в хемилюминесцентной зоне. Здесь e^- — электроны; I^+ , E^- — положительные и отрицательные ионы соответственно; I_0^+ , I_1^+ — первичные ионы области подготовки и хемилюминесцентной зоны; А, В, С — нейтральные молекулы и радикалы, имеющиеся в области подготовки; L — нейтральные продукты ионно-молекулярных реакций; R, P — нейтральные молекулы и радикалы, имеющиеся вблизи хемилюминесцентной зоны. В схему входят реакции: (8) — диссоциативного или трехчастичного захвата электрона; (9) — ионизации в области подготовки; (10), (11) — безактивационные ионно-молекулярные в области подготовки; (12) — нейтральных частиц, одна из которых — продукт реакций (8), (10), (11); (13) — цепные с участием нейтральных частиц; (14) — хемиионизации вблизи хемилюминесцентной зоны; (15) — ионно-молекулярные вблизи хемилюминесцентной зоны; (16) — цепные с участием нейтральных частиц, в том числе образующихся в (15); (17) — рекомбинации. Электроны, участвующие в реакциях (8), (9), образуются в (14) и диффундируют в области подготовки.

*Поступила в редакцию 16/IX 1983,
после доработки — 4/IV 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. I. M. Goodings, S. D. Tanner, D. K. Bohme. Can. J. Chem., 1982, 60, 22, 2766.
2. D. B. Olson, H. F. Calcote. 18-th Symp. (Internat.) Combustion. The Combustion Inst. Pittsburgh, 1981.
3. H. F. Calcote. Comb. Flame, 1981, 42, 3, 215.
4. I. L. Delfau, P. Michaud, A. Barrasin. Combust. Sci. and Technol., 1979, 20, 5–6, 165.
5. Ю. Н. Шебеко и др. Хим. физика, 1982, 12, 1721.
6. Б. С. Фиалков, Н. Д. Щербаков. ЖФХ, 1980, 10, 2655.
7. В. И. Богова, Н. Д. Щербаков, Б. С. Фиалков. ФГВ, 1980, 16, 3, 136.
8. Дж. Лаутон, Ф. Вайнберг. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
9. A. J. C. Nicholson, D. L. Swingler. Comb. Flame, 1980, 39, 1, 43.
10. H. F. Calcote, J. L. Reuter. J. Chem. Phys., 1963, 38, 2, 310.
11. J. Peeters, G. Vinckier. 15-th Symp. (Internat.) Combustion. The Combustion Inst. Pittsburgh, 1975.
12. D. E. Jensen, G. A. Jones. Comb. Flame, 1978, 32, 1, 1.
13. J. A. Green, T. M. Sugden. 9-th Symp. (Internat.) Combustion. Academic Press, N. Y., 1963.
14. A. N. Hayhurst, H. R. N. Jones. Nature, 1982, 296, 5852, 61.
15. T. McAllister. Nature, 1982, 300, 5888, 199.
16. А. Г. Гейдон, Х. Г. Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температура. М.: Металлургиздат, 1959.
17. Чан, Л. Тэлбот, К. Турян. Электрические зонды в неподвижной и движущейся плазме. М.: Мир, 1978.
18. А. Б. Фиалков, Б. С. Фиалков, В. М. Мальцев. ТВТ, 1984, 22, 4, 818.
19. I. C. Biordi. Prog. Energy Comb. Sci., 1977, 3, 3, 151.
20. O. J. Smith. Comb. Flame, 1981, 40, 2, 187.
21. Г. И. Кеандоуло. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
22. А. Б. Фиалков, В. М. Мальцев. — В кн.: Тез. докл. VI Всесоюз. семинара по электрофизике горения. Караганда, 1983.
23. Б. М. Смирнов. УФН, 1977, 121, 2, 231.
24. Б. И. Королев и др. Основы вакуумной техники. М.: Энергия, 1975.
25. Н. И. Кидин, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. Электрические свойства ламипарных пламен. Препринт ИПМ АН СССР, № 51. М., 1975.
26. S. D. Tanner, J. M. Goodings, D. K. Bohme. Can. J. Chem., 1981, 59, 112, 1760.

27. А. Б. Фиалков.— В кн.: Тез. докл. VII Всесоюз. семинара по электрофизике горения. Караганда, 1984.
28. К. С. Smyth, S. G. Lias, P. Ausloos. Comb. Sci. and Technol., 1982, 28, 314, 147.
29. Л. И. Вирин и др. Ионно-молекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979.
30. Л. А. Гуссак, Е. С. Семенов.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
31. А. С. Зайцев и др.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
32. А. Engel, J. R. von Cozens. Proc. Phys. Soc., 1963, 82, 1, 85.
33. А. С. Зайцев, С. В. Китова.— В кн.: Физика горения и методы ее исследования. Вып. 5, Чебоксары, 1975.
34. Э. Н. Король и др. Физические основы полевой масс-спектрометрии. Киев: Наук. думка, 1978.
35. N. Semenov, A. Nalbandjan, F. Rubowizky. Trans. Far. Soc., 1933, 29, 606.
36. А. Э. Малиновский. Соц. реконструкция и наука, 1934, 7, 24.
37. Б. Скалов, А. Соколик. ЖФХ, 1934, 5, 5, 617.
38. А. Б. Фиалков, В. К. Муравлев, Б. С. Фиалков. ФГВ, 1981, 17, 2, 152.
39. Н. А. Славинская и др. ЖФХ, 1960, 34, 6, 1169.
40. Н. А. Славинская и др. ЖФХ, 1962, 36, 6, 1293.
41. А. Б. Фиалков, И. А. Ларионова.— В кн.: Тез. докл. VII Всесоюз. семинара по электрофизике горения. Караганда, 1984.
42. А. Б. Фиалков, Л. А. Зиновьев, Б. С. Фиалков. ФГВ, 1983, 19, 6, 41.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И СКОРОСТНОЙ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ПРЕДЕЛЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЛАМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПОДГОТОВЛЕННЫХ ТОПЛИВОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

В. Н. Груздев
(Казань)

Влияние скоростной и температурной неоднородностей набегающего потока на пределы стабилизации пламени плохообтекаемым телом в виде желоба в гетерогенных смесях рассмотрено в [1]. Однако чтобы выделить влияние лишь неравномерностей по температуре и скорости, следует создать поток с равномерным распределением топлива по пространству и по фазе. С этой целью проводилось настоящее исследование на предварительно подготовленных смесях.

Схема рабочего участка установки представлена на рис. 1. По середине трубы прямоугольного сечения $12,6 \times 20$ см вдоль его короткой оси на расстоянии 40 см от выходного сечения располагался стабилизатор пламени, изготовленный в виде тела V-образного профиля с углом раскрытия 60° и характерным размером $d_{ст} = 1$ или 4 см. Затенение площади проходного сечения трубы стабилизатором составляло 5 или 20% соответственно.

Поток на входе в рабочий отсек формировался с помощью трех сопел размером 20×4 см с толщиной разделительных перегородок 3 мм. Создаваемая неоднородность была симметрична относительно среднего сопла и ориентирована вдоль стабилизатора пламени. Такую неоднородность принято называть продольной относительно стабилизатора пламени. Расстояние от края сопел до кромок стабилизатора выполняло роль камеры смешения. В одном случае стабилизаторы располагались вплотную к разделительным кромкам сопел и длина камеры смешения $L_k = 0$ (точнее, равна высоте профиля стабилизатора), в другом случае $L_k = 34,5$ см.

К среднему соплу воздух подавался по одному трубопроводу диаметром 15 см, к двум крайним — по другому трубопроводу того же диаметра с разделением на два канала. Воздух предварительно подогре-

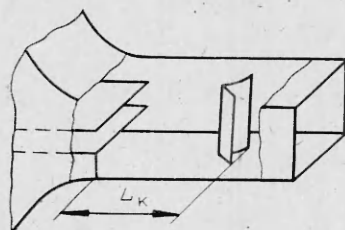


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.