

## ИОННЫЙ СОСТАВ ПЛАМЕНИ И ЕГО СВЯЗЬ С ТЕМПЕРАТУРНЫМ ПОЛЕМ

Б. С. Фиалков, И. А. Ларионова, А. Б. Фиалков

*Химико-металлургический институт,  
470032 Караганда*

Анализируются основные закономерности формирования ионного состава пламен предельных и ароматических углеводородов, спиртов и кетонов при различных условиях горения и их связь с температурным полем. Установлено согласование теплофизических и ионизационных явлений в областях, предшествующих фронту. Показано, что при описании распределения температуры в этих зонах помимо теплопроводности следует учитывать и физико-химические процессы.

Принято считать, что основные химические реакции компонентов топлива с окислителем происходят в узкой высокотемпературной зоне — фронте пламени. Предполагается, что предпламенная зона выполняет лишь функции рекуперации тепла. Соответственно, изменение температуры в ней описывается экспонентой, показатель которой определяется теплофизическими свойствами смеси при данной температуре. Такая постановка задачи удобна для математического описания и была оправдана при объеме экспериментальных данных, имевшихся на момент создания соответствующей теории [1]. Однако в последние годы установлено, что исходное топливо претерпевает существенные преобразования по пути к фронту. Реакции идут как по нейтральному [2–3], так и по ионному [4–5] каналам. Ионы, например, начинают регистрироваться при температурах  $\sim 500\text{--}700\text{ К}$ . Ионный состав низкотемпературной зоны пламени полностью отличается от наблюдаемого во фронте [2, 4–6].

Для обозначения предфронтальной части факела, характеризующейся активными химическими процессами, предложен термин область подготовки. Температурный профиль в этой области при химических превращениях определяется не только условиями теплопередачи из фронта, но и тепловыми эффектами процессов, протекающих в реагирующем потоке, и его представление экспонентой будет некорректным. Изменение температуры по потоку в этом случае может описываться одним уравнением лишь при равенстве в каждой точке объема экзо- и эндотермических эффектов и скоростей порождающих их реакций или их соизмеримости, когда изменение теплосодержания соседних участков выравнивается за счет теплопередачи. В этом случае должен быть гладкий ход профилей изменения концентрации отдельных компонентов, что противоречит наблюдаемому в эксперименте экстремальному характеру при несовпадении координат экстремумов большинства из них [4, 5, 7]. В настоящей работе пытались уточнить характер изменения температуры в области подготовки и установить связь последнего с закономерностями формирования ионного состава.

Проанализированы закономерности распределений ионов и температуры в пламенах более чем 20 органических веществ, относящихся к насыщенным и ароматическим углеводородам, спиртам, эфирам, кетонам и др., горящих при пониженном давлении [6, 8–10]. Ионный состав плоских и растянутых пламен изучался с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки, описанной в [11]. Температура измерялась

хромель-алюмелевой термопарой с диаметром спая 0,8 мм. Термопара вводилась в пламя сверху через отверстие в пробоотборнике, при этом она выдвигалась из последнего так, чтобы ее спай совпадал с зоной отбора. Специально проведенные эксперименты показали, что искажения температурного поля вблизи точки измерения и размеров зоны отбора, связанные с введением термопары и тепловым потоком к спаям по электродам от расположенных во фронте более нагретых участков, не превышают 12–15 %, т. е. меньше суммарной ошибки эксперимента [13]. Для уменьшения влияния систематических погрешностей и удобства анализа профили концентрации ионов и температуры представлены в относительных координатах: значения температуры и ионного тока нормировались по их максимальным величинам, а координата точки измерения — по координате внешней границы хемиллюминесцентной зоны для каждого пламени (в дальнейшем —  $T$ ,  $N$  и  $L$  соответственно).

Было показано, что масса ионов, регистрирующихся по потоку первыми, пропорциональна массе исходной молекулы топлива. С использованием дейтерированных веществ был установлен их состав: в пламенах кислородсодержащих веществ это протонированный димер молекулы топлива, в насыщенных углеводородах —  $RO^+$  ( $R$  — углеводородный радикал топливной молекулы) [6, 8].

Число различных ионов  $N_1$ , формирующихся в области подготовки вслед за первыми ниже по потоку, а также их состав определяются химическим классом топлива и слабо зависят от коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ . В пламенах эфиров и кетонов  $N_1$  в области подготовки значительно (в некоторых случаях в 10 и более раз) меньше, чем в пламенах углеводородов. При этом градиенты концентраций и, следовательно, скорости ион-молекулярных реакций в этой области самые малые в пламени.

Максимальное число различных ионов в бедных и стехиометрических пламенах регистрируется в области с относительными координатами  $\tau = 0,65-0,75$  (рис. 1). В богатых и сажеобразующих пламенах максимальное число различных ионов наблюдается не в области подготовки, а в зоне сажеобразования. Здесь образуется большое число углеводородных ионов полициклической ароматической структуры (ПАУ-ионы). Появление в спектре нового иона свидетельствует о протекании еще одной ион-молекулярной реакции, т. е. по ходу кривых на рис. 1 можно судить о разветвленности процесса.

Резкое изменение ионного состава происходит перед внутренней границей фронта на расстоянии  $2 \div 10$  мм от нее ( $\tau = 0,75-0,90$ ) в зависимости от обогащения смеси. Массы образующихся здесь ионов значительно возрастают. Ионный состав этой области, в отличие от предшествующей, одинаков в пламенах различных веществ, однако, существенно зависит от  $\alpha$ . Наибольшую концентрацию имеют ПАУ-ионы. В работах [14, 15] эти ионы рассматриваются как возможные зародыши для образования сажи. Существенно, как показано в [15, 16], что формирование ПАУ-ионов перед внутренней границей фронта наблюдается не только в богатых, но

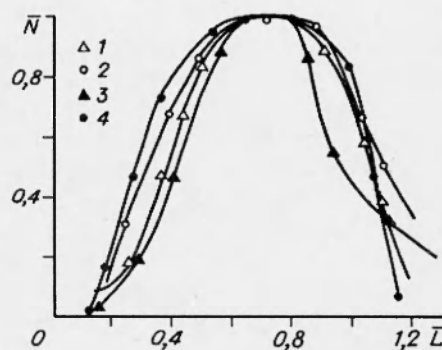


Рис. 1. Распределение числа различных положительных ионов по высоте пламени при горении гексана (1), октана (2), этилового спирта (3) и пропилового спирта (4) ( $\alpha = 1$ ,  $p = 45$  Торр).

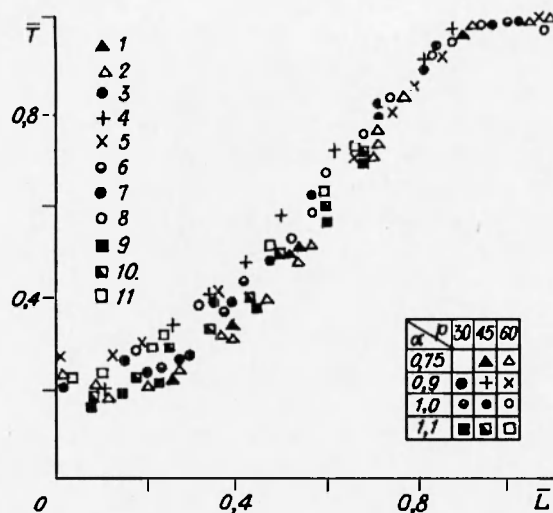


Рис. 2. Распределение температуры в пламени пропан-бутана при различных условиях горения:  $\alpha = 0,75$  (1, 2),  $0,9$  (3-5),  $1,0$  (6-8) и  $1,1$  (9-11);  $p = 30$  (3, 6, 9),  $45$  (1, 4, 7, 10) и  $60$  Торр (2, 5, 8, 11).

и в близких к стехиометрии пламенах. В последних ПАУ-ионы гибнут во фронте, реагируя с радикалами с образованием легких ионов и рекомбинируя, а в богатых пламенах они проходят через фронт в область догорания.

Во фронте пламени регистрируются примерно от десяти до нескольких сотен различных ионов. Независимо от вида топлива, наибольшую концентрацию здесь имеют два иона:  $C_2H_3O^+$  и  $C_3H_3^+$ . Соотношение их концентраций существенно зависит от  $\alpha$  и незначительно от топлива. Однако в пламенах ацетальдегида, уксусной кислоты и метана, наблюдается постоянное преобладание  $C_2H_3O^+$ . Количество регистрирующихся во фронте ионов также определяется  $\alpha$ . Во фронте близкого к стехиометрии пламени, кроме  $C_3H_3^+$  и  $C_2H_3O^+$ , заметную концентрацию имеют ионы с массой 53 и 63.

Ниже по потоку, в области догорания, ионный состав также качественно не зависит от вида горючего. В бедных и близких к стехиометрии пламенах здесь преобладает ион  $H_3O^+$ , при охлаждении потока образуются кластеры  $H_3O^+ \cdot nH_2O$  (37, 55 и др.). В богатых и сажеобразующих пламенах ниже по потоку от фронта происходит рост концентрации ПАУ-ионов.

Таким образом, в пламени могут быть выделены четыре участка с различными закономерностями формирования ионов: 1) область подготовки; 2) зона, прилегающая к внутренней границе фронта; 3) фронт, или хемилюминесцентная зона; 4) область, расположенная ниже по потоку от фронта.

Подобное деление пламени на структурные зоны согласуется с распределением температуры. Измерения температуры (рис. 2, 3) проводились в тех же пламенах, что и при изучении распределения ионов. Анализируя относительные значения температуры при варьировании параметров процесса, следует отметить единый ход изменения нормированных температурных профилей. В то же время, на абсолютные значения температуры и протяженности пламени условия горения влияют сильно. На рис. 4, 5 показано, как зависят от  $\alpha$  значения максимальной температуры и высо-

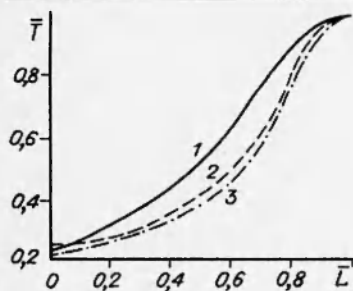


Рис. 3. Распределение температуры в пламенах пропан-бутана (1), этанола (2), ацетона и толуола (3) ( $\alpha = 1,0$ ;  $p = 45$  Торр).

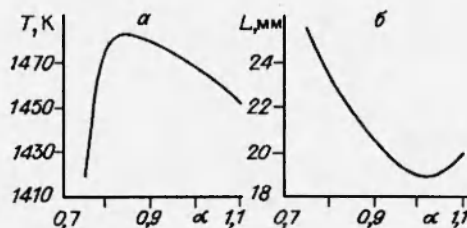


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры (а) и высоты пламени (б) от коэффициента избытка окислителя при  $p = 60$  Торр в пламени пропан-бутана.

та пламени или координата той точки пламени, где достигается максимальная температура, т. е. внешней границы хемилюминесцентной зоны. Максимальное значение температуры пламени зависит главным образом от соотношения топливо/окислитель (см. рис. 4, а), давление существенно влияния не оказывает. На положение внешней границы этой зоны при равных расходах топливоздушнoй смеси влияют и  $\alpha$  и  $p$  (см. рис. 4, б, 5). При этом, от давления высота пламени при различных  $\alpha$  зависит по-разному.

Различия в относительном распределении температуры уменьшаются по мере приближения к фронту ( $\tau \geq 0,75$ ). Последнее согласуется с идентичностью ионного состава во фронте и ниже по потоку. Учитывая относительно низкие температуры в области подготовки и небольшую долю топлива в стехиометрических топливоздушных смесях, логично было бы ожидать здесь слияния температурных кривых, а максимального разброса точек — вблизи фронта. Наблюдается обратная картина. Причина в том, что в области подготовки пламен различных веществ идут различные химические реакции. По мере приближения к фронту и далее по потоку состав реагентов выравнивается, идут фактически одни и те же реакции — температурные кривые в относительных координатах совпадают. В равной степени на начальном участке рассматриваемой области до появления первых ионов кривые распределения температуры для различных веществ и параметров описываются экспоненциальной зависимостью с коэффициентами, зависящими в основном от теплофизических характеристик смеси.

Общий характер изменения температуры в области подготовки описывается уравнением

$$\bar{T} = c\bar{L}^a \exp(b\bar{L}) + d. \quad (1)$$

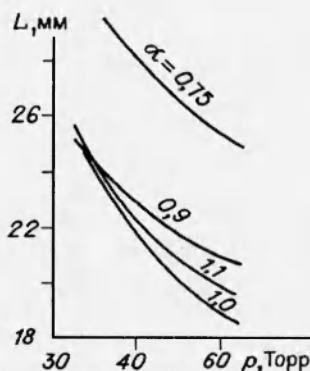


Рис. 5. Зависимость высоты пламени от давления при различных значениях  $\alpha$  (пламя пропан-бутана).

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  приведены в табл. 1. Для широкой группы веществ изменение относительной температуры описывается уравнением

$$\bar{T} = 0,019 \bar{L} \exp 4,31 \bar{L} + 0,27 \quad (2)$$

с максимальной дисперсией  $D = 3,09 \cdot 10^{-3}$ .

Т а б л и ц а 1  
Значения коэффициентов уравнения (1)

Вещество	$a$	$b$	$c$	$d$	$D \times 10^3$
Пропан-бутан	0,65	3,81	0,04	0,27	8,34
Этанол	0,72	4,51	0,017	0,28	1,73
Ацетон	0,28	4,27	0,016	0,22	6,6
Толуол	0,72	4,3	0,017	0,27	1,4

Т а б л и ц а 2  
Значения коэффициентов уравнения (3)

Вещество	$0 < \bar{L} < 0,66-0,68$		$0,66-0,68 < \bar{L} < 0,76-0,87$		$0,76-0,87 < \bar{L} < 1$	
	$b$	$c$	$b$	$c$	$b$	$c$
Пропан-бутан	1,84	0,21	2,71	0,113	0,55	0,58
Этанол	1,61	0,19	2,54	0,104	0,55	0,58
Ацетон	1,81	0,15	3,74	0,04	0,55	0,58
Толуол	1,84	0,15	2,88	0,08	0,55	0,58

Для определения абсолютных значений используются величины адиабатической температуры при сгорании топлива до оксида углерода и водорода, что согласуется с данными экспериментов, свидетельствующих о том, что превращение топлива и окислителя в области подготовки завершается именно на этой стадии [3].

Более детальный анализ распределения температуры в области подготовки показывает, что оно описывается функцией

$$T = c \exp (bL), \quad (3)$$

различной для отдельных интервалов.

Если представить ход температурной кривой в полулогарифмических координатах (рис. 6), отчетливо видны две точки изменения угла наклона прямых, соответствующих разным участкам пламени. Значения  $L$ , при которых происходит изменение угла наклона, а также коэффициенты уравнения (3) в пламенах различных веществ близки друг к другу. Несколько больше отличаются значения  $T$  в точках перегиба, составляющие соответственно 0,52–0,69 и 0,88–0,93, абсолютные же значения температур в этих точках практически совпадают. Значения коэффициентов уравнения (3) приведены в табл. 2. Последний участок температурной кривой для всех веществ описывается одним и тем же уравнением (см. рис. 6 и табл. 2). Координата точки перелома близка координате зоны, где начинается образование ПАУ-ионов. Это подтверждает общий характер во фронте и вблизи него. Вероятно, существенную роль здесь играют процессы, связанные с

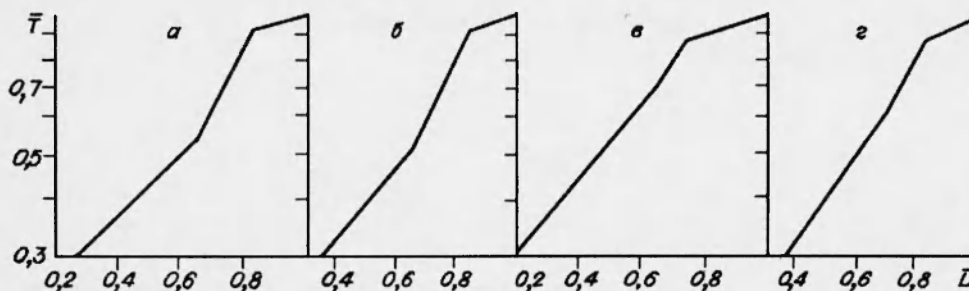


Рис. 6. Распределение температуры в пламени этанола (а), толуола (б), ацетона (в) и пропан-бутана (г) ( $\alpha = 1,0$ ,  $p = 45$  Торр).

формированием и разрушением частиц полициклической структуры как заряженных, так и нейтральных. Распад таких частиц вблизи фронта в реакциях с радикалами сопровождается большим удельным тепловыделением.

Точка, связанная с началом первой части температурной кривой (см. рис. 6), совпадает с областью, где начинают регистрироваться ионы.

Для принятого в теории горения представления температурной кривой вида  $T_i - T_0 = f(L)$  [1] и при помещении начала координат в точку с максимальной температурой, все отмеченные выше особенности хода кривой сохраняются, но число точек излома возрастает. Общий вид уравнения в этом случае

$$(T_i - T_0)/T_{\max} = (T_{\max} - T_0)/T_{\max} \exp [b(a - \bar{L})], \quad (4)$$

где  $T_0$  — температура смеси в начале области подготовки.

При таком представлении кривые для толуола и ацетона совмещаются. При представлении в полулогарифмических координатах значения температур, при которых изменяются углы наклона прямых, еще более сближаются и находятся для различных веществ в пределах  $(T_i - T_0)/T_{\max} = 0,26 \div 0,3; 0,6; 0,8$  и  $0,95$ . Относительные координаты расположения этих точек составили для разных веществ  $0,4-0,59; 0,65-0,76; 0,77-0,83$  и  $0,9$  соответственно (начало координат в плоскости выхода смеси из горелки). При отнесении текущего значения температуры (или разности текущего значения и температуры входа смеси) не к ее максимальному значению, а к температурам точек изменения хода кривых, их графики для различных веществ совмещаются, что, по-видимому, свидетельствует об общих закономерностях теплообменных процессов в соответствующих зонах.

При всех вариантах представления функции распределения температуры в области подготовки вид ее подобен михельсоновской и естественно предположить вслед за Михельсоном и последующими исследователями [16], что показатель экспоненты представляет собой функцию теплосодержания среды. Изменения хода температурной кривой могут быть следствием протекания на соответствующих участках области подготовки физико-химических процессов, сопровождающихся выделением либо поглощением тепла. Трудно предположить в связанной системе с обратными связями как по физическому (прежде всего — теплообмен), так и химическому каналам (соответствующий сдвиг скоростей прямых и обратных реакций в случае привнесенных извне изменений состава или температуры) возможность резкого и спонтанного изменения состава, не обусловлен-

ного ходом процесса и без сопровождающих тепловых эффектов. Последние должны влиять на составляющие в уравнении теплового баланса. Для области подготовки использовалось уравнение

$$1/A \left( \lambda \frac{d^2 T}{dy^2} - \rho c_p u \frac{dT}{dy} \right) - \Phi = 0, \quad (5)$$

где  $\Phi$  — локальная скорость тепловыделения, кал/(см<sup>3</sup> · с);  $A$  — расширение трубки тока (принято  $A = 1$ );  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении.

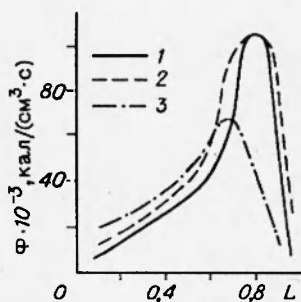


Рис. 7. Распределение объемной скорости тепловыделения в пламени этанола (1), толуола (2) и пропан-бутана (3) ( $\alpha = 1,0$ ,  $p = 45$  Торр).

На рис. 7 представлены результаты расчета объемной скорости тепловыделения в областях подготовки пламен пропан-бутана, этанола, ацетона и толуола с воздухом.

Сопоставление положений особых точек на распределении температуры в области подготовки пламен смесей различных веществ с воздухом свидетельствует о согласованности ионизационных и теплофизических явлений. Начало интенсивного тепловыделения наблюдается при значениях относительной координаты  $L$ , равных 0,3 для пламен пропан-бутана, 0,46 — этанола, 0,5 — ацетона и толуола (см. рис. 7). В этих же участках регистрируются первые ионы, несколько ниже по потоку радикалы, и наблюдается заметное изменение состава стабильных компонентов.

В более холодных зонах области подготовки величина коэффициента в показателе экспоненты уравнения (4) совпадает с частным от деления скорости смеси на величину ее теплопроводности, т. е. только в начале области подготовки выполняется михельсоновское предположение о прогреве смеси. Между этим участком и началом быстрого роста тепловыделения наблюдается не только изменение его скорости, но и смена знака, т. е. здесь проходят реакции и с поглощением тепла.

Таким образом, сопоставление основных закономерностей формирования ионного состава с температурным полем пламени свидетельствует об активном течении физико-химических превращений в области подготовки пламени, согласовании здесь теплофизических и ионизационных явлений, а соответственно, и некорректности описания изменения температуры в предшествующих фронту областях только механизмом переноса тепла из фронта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович и др.: М.: Наука, 1980.
2. Ксандопуло Г. И., Дубинин В. В. Химия газофазного горения. М.: Химия, 1987.
3. Божеева Г. М., Манжос В. К., Ксандопуло Г. И. // Структура газофазных пламен: Материалы междунар. семинара по структуре газофазных пламен. Новосибирск, 1988. Ч. 1. С. 136.
4. Фиалков Б. С. // Структура газофазных пламен: Материалы междунар. семинара по структуре газофазных пламен. Новосибирск, 1988. Ч. III. С. 209.
5. Фиалков А. Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Караганда, 1984.
6. Ларионова И. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Караганда, 1990.
7. Фиалков А. Б., Ларионова И. А. // Тез. научн.-практ. семинара по электрофизике горения. Караганда. С. 3.

8. Фиалков А. Б., Ларионова И. А., Фиалков Б. С. // Структура газофазных пламен: Материалы междунар. семинара по структуре газофазных пламен. Новосибирск. 1988. Ч. 1. С. 187.
9. Фиалков А. Б., Ларионова И. А., Фиалков Б. С. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 11. С. 2942.
10. Фиалков А. Б., Ларионова И. А., Фиалков Б. С. // Кинетика химических реакций: Материалы IX Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1989. С. 41.
11. Фиалков А. Б., Фиалков Б. С., Мальцев В. М. // Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22, № 4. С. 818.
12. Щербаков Н. Д., Фиалков Б. С. // Теплофизика высоких температур. 1978. Т. 6, № 6. С. 1307.
13. Муравлев В. К.: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Караганда, 1989.
14. Calcote H. F. // Combust. Flame. 1981. V. 42, N 3. P. 215-242.
15. Hauhurst A. N., Jones H. R. N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1987. V. 83, N 2. P. 1.
16. Ларионова И. А., Фиалков А. Б., Фиалков Б. С., Меркулов А. А. // Хим. физика. 1990. Т. 9, № 12. С. 1596.

*Поступила в редакцию 22/III 1995 г.,  
в окончательном варианте — 22/V 1995 г.*

---