

структуры пламени при превышении коэффициентом диффузии коэффициента температуропроводности κ при одинаковых величинах нормальной скорости горения либо температуры продуктов. Мгновенные фотографии ламинарных пламен, проведенные шпирен-методом, действительно показывают, что поверхности ламинарных пламен имеют характерную раздробленную структуру в диапазоне бедных составов (ячейки увеличиваются при $\alpha = 3,5$ и $3,8$ в соответствии с ростом отношения κ/u_n , пропорционального тепловой толщине ламинарного фронта пламени). Пламена богатых составов имеют гладкую поверхность.

Таким образом, проведенный эксперимент подтвердил рациональность разложения метанола с последующим использованием смесей бедного состава в двигателях.

Поступила в редакцию 11/XI 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Соколик, В. П. Карпов. Докл. АН СССР, 1959, 129, 168.
2. В. П. Карпов, Е. С. Северин. ФГВ, 1980, 16, 45.
3. В. П. Карпов, Е. С. Северин. ФГВ, 1978, 14, 2, 33.

К ВОПРОСУ О КОРРЕКТНОСТИ ЗОНДОВЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

А. Г. Терещенко, О. П. Коробейничев

(Новосибирск)

Масс-спектрометрическое зондирование пламен [1, 2] — единственный широко применяемый метод изучения химической структуры пламен и кинетики химических реакций в пламенах. К настоящему времени опубликовано большое число работ [2—6], посвященных вопросам корректности зондовых измерений при определении профилей концентраций реагирующих компонентов в пламенах. Наиболее серьезные возмущения, вносимые зондом в процессе горения, — аэродинамические и тепловые. Зонд, представляющий конус конечной длины с отверстием, играет роль стока тепла и вещества, что приводит к искривлению вблизи места отбора пробы линий равных концентраций и температур в изучаемом плоском пламени. Вопрос о наиболее существенных (тепловых) искажениях уже обсуждался в литературе [4, 5]. Суммируя и анализируя результаты этих работ, можно выделить следующие факторы, от которых зависят тепловые искажения, вносимые зондом в пламя:

- 1) теплопроводность материала, из которого изготовлен зонд;
- 2) форма и размеры зонда: диаметр отверстия, толщина стенки, внешний и внутренний углы раствора конуса, длина конуса;
- 3) интенсивность отвода тепла от основания конуса;
- 4) параметры набегающего потока, которые определяют процессы тепло- и массообмена между пламенем и зондом (Re , Pr);
- 5) величина градиента концентраций и температуры в пламени, а также соотношение между шириной пламени и размерами зонда.

В [1—6] перечисленные выше параметры были различными. Поэтому нужно с осторожностью относиться к выводам этих работ, распространяемым на все случаи.

Исследовались два типа отборников: 1) микрозонды — конусы с малым углом раствора 10° , 2) «звуковые» зонды — конусы с углом раствора 30 — 40° , на выходе в которые скорость газа равна скорости звука. В литературе есть указания на то, что первый тип отборников не вносит искажений вверх по потоку в исследуемые пламена. Измерения [7] по-

казали, что температура поверхности торца кварцевого зонда лишь на 50° ниже температуры газа в пламени с температурой 1700°C .

Для второго типа отборников получены следующие результаты. В случае кварцевого зонда максимальная температура в пламени в точке, находящейся от места отбора пробы на расстоянии двух диаметров отверстия в зонде, понижается на 6%. В случае металлического зонда (никель, нержавеющая сталь) аналогичным образом определенная температура понижается на 10%. При этом наклоны кривых температурных профилей в пламени, измеренных термопарой без зонда и с зондом, удаленным от спая термопары на расстояние двух диаметров отверстия зонда, практически не изменяются. Таким образом, хотя температура в возмущенном потоке и понижается по сравнению с температурой в невозмущенном потоке, профили температуры в возмущенном и невозмущенном потоках практически не отличаются во всей области температур, за исключением небольшого участка вблизи максимальной температуры.

Результаты проведенных в работе [7] исследований позволили высказать следующее утверждение: хотя зонд второго типа и вносит возмущения в пламя, однако величина этих возмущений достаточно мала, чтобы по данным исследований микроструктуры пламен определять константы скоростей элементарных актов с точностью не хуже той, с которой эти константы измеряются кинетическими методами в условиях, далеких от условий горения. В пользу малости возмущений, вносимых зондом второго типа, свидетельствуют также результаты сопоставления профиля концентрации исходного реагента в пламени с профилем его концентрации в невозмущенном потоке, полученным из невозмущенного профиля температуры в предположении подобия полей температур и концентраций [8].

Все упомянутые выше данные получены при исследовании газовых разреженных пламен, в которых ширина зоны горения (несколько миллиметров) много больше диаметра кончика зонда (доли миллиметра) и тем более больше диаметра отверстия в зонде (как правило, сотые доли миллиметра). При зондировании пламен конденсированных систем, например, пламени перхлората аммония [9], а также газовых атмосферных пламен диаметр кончика зонда может мало отличаться от ширины зоны пламени. Вопрос о корректности зондовых измерений профилей концентраций в пламенах для этого случая никем не рассматривался. Для его исследования в настоящей работе проведены измерения температурных профилей в невозмущенном и возмущенном отборником пламени ПХА. С целью определения коэффициентов теплообмена пламени с зондом проведены также измерения температуры зонда в точке, расположенной на расстоянии 1 мм от кончика.

Методика эксперимента

В работе проводились исследования с кварцевым зондом с углом раствора конуса 20° (ближе ко второму типу зондов), диаметр кончика зонда 0,12 мм, диаметр отверстия зонда 0,02, толщина стенки 0,04—0,05 мм на расстоянии от кончика до 1,5 мм. Конус длиной 40 мм своим основанием был приварен к кварцевой трубке. Этот зонд использовался в [9] для масс-спектрометрического зондирования пламени ПХА. В качестве пробного выбрано пламя ПХА (давление 450 мм рт. ст.) предварительно подогретого до 250°C . Использовались образцы ПХА, спрессованные в виде параллелепипедов размером $6 \times 6 \times 10$ мм до плотности $1,9 \text{ г/см}^3$ из частиц дисперсностью 8—30 мкм. Трубка с приваренным к ней зондом откачивалась форвакуумным насосом до 10^{-2} мм рт. ст.

Температурные измерения проводились с помощью ленточных платина-платинородиевых (10% Rh) П-образных микротермопар (длина плеча 0,9 мм), сваренных из проволочек диаметром 30 мкм и прокатанных до толщины 12 мкм. Спай термопар устанавливались на опреде-

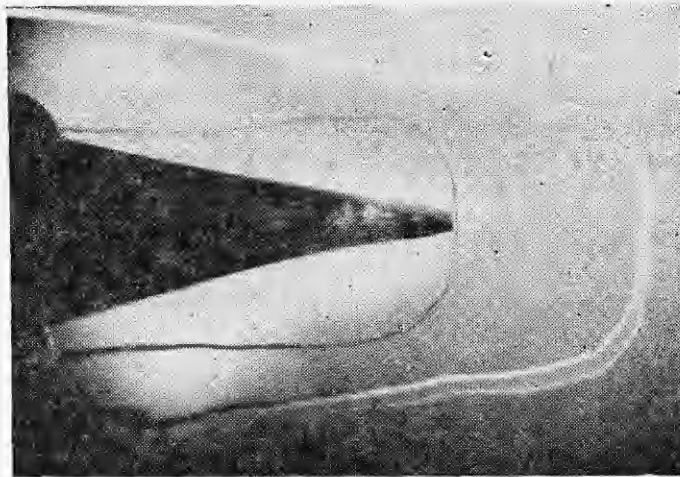


Рис. 1.

ленном расстоянии от зонда вверх по потоку, приклеивались высокотемпературным клеем к торцу и к стенке зонда на расстоянии 1 мм от его вершины. Одновременно регистрируемые сигналы от двух термопар подавались через двухканальный усилитель (с входным сопротивлением 10^3 Ом и коэффициентом усиления 10) на шлейфовый осциллограф Н700. Точность измерения температуры $\pm 3^\circ$. Одновременная регистрация двух температурных профилей позволяла избавиться от возможной невоспроизводимости от опыта к опыту процесса горения образца ПХА и тем самым увеличить надежность измерения исследуемых эффектов.

Образец ПХА поджигался и двигался равномерно со скоростью 1,5 мм/с по направлению к зонду аналогично тому, как это описано в [9, 10]. В процессе движения образца термопары сканировали всю зону горения и затем сминались при соприкосновении с поверхностью горения. На рис. 1 показана микрофотография взаимного расположения зонда и термопар в одном из вариантов эксперимента. Расстояние между кончиком зонда и спаями термопар определялось по данным микрофотоснимков, полученных в процессе горения образца ПХА.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В таблице представлены условия, в которых находились термопары, а также максимальные значения температур в каждом из профилей. Проводились одновременные измерения температурных профилей термопарами 2 и 3, 3 и 4, 3 и 5. Результаты измерений термопарами 1—4 суммированы на рис. 2. Максимальная температура 1135°C достигается в невозмущенном пламени на расстоянии $l \approx 220$ мкм от поверхности горения (см. рис. 2). Следует отметить, что достаточно хорошо воспроизводимы измерения при температурах $700\text{—}1135^\circ\text{C}$. При $t \leq 700^\circ\text{C}$ (этой температуре соответствует, по оценкам, расстояние до поверхности горения $\sim 20\text{—}30$ мкм) термопара, вероятно, дает завышенные значения температуры. Это является следствием ошибки при вычислении расстояния между поверхностью горения и спаем термопары, возникающей в результате небольшого перекоса (с углом в несколько градусов) плоскостей плеча ленточной термопары и поверхности горения.

В диапазоне температур $700\text{—}1000^\circ\text{C}$ температура почти линейно меняется с расстоянием. Положения поверхности горения и значения температур в диапазоне $500\text{—}700^\circ\text{C}$ получены линейной экстраполяцией температурного профиля из области $700\text{—}1000^\circ\text{C}$ в область $500\text{—}700^\circ\text{C}$. Минимальная температура 500°C , зафиксированная термопарой при зондировании пламени ПХА (достигалась при соприкосновении спая тер-

Номер термопары	Местонахождение спая термопары	Максимальная температура, °C
1	Термопара без отборника в невозмущенном пламени	1135
2	На расстоянии 40 мкм от кончика зонда	1085
3	На расстоянии 700 мкм от кончика зонда	1100
4	Приклеен к торцу зонда	1065
5	Приклеен к поверхности зонда на расстоянии 1 мм от его торца	1050

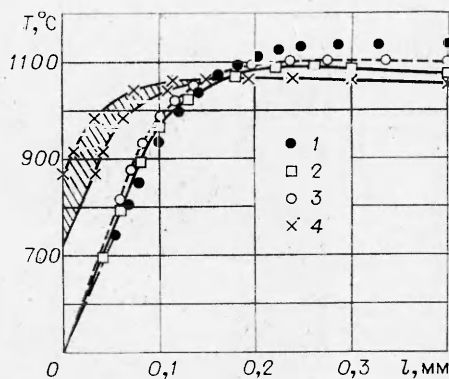


Рис. 2.

термопары с поверхностью горения без сминания термопары), была принята равной температуре поверхности горения.

Максимальная температура, измеренная термопарой 3, находящейся на расстоянии 700 мкм от кончика зонда, была на 35° меньше максимальной температуры, измеренной термопарой 1. На расстоянии 40 мкм от зонда максимальная температура понижается еще на 15° (общее понижение 50°) и составляет 1085°C (термопара 2). Профили температуры, измеренные в возмущенном пламени термопарами 2 и 3 (см. рис. 2), практически не отличаются от профиля температуры невозмущенного пламени во всей области температур, исключая небольшой участок вблизи максимальной температуры, где отличие мало. Следует отметить практическое равенство градиентов температур при $T = 700 \div 1000^\circ\text{C}$ в возмущенном и невозмущенном пламенах.

Максимальная температура кончика зонда, найденная из измеренного термопарой 4 температурного профиля, равна 1065°C . На рис. 2 крестиками представлены два температурных профиля, отличающихся сдвигом на величину (30 мкм), равную неточности в определении положения поверхности горения на профиле температуры кончика зонда. Область между указанными температурными профилями заштрихована. Все в целом свидетельствует о малом тепловом возмущении отборником фронта пламени. Максимальная температура стенки зонда в точке, удаленной на 1 мм от кончика зонда, равна 1050°C .

Таким образом, температурные профили в невозмущенном и в возмущенном пламени (в месте отбора пробы) отличаются менее чем на 3,5%. Эта величина достаточно мала, чтобы эффектами теплового возмущения пламени в месте отбора пробы можно было пренебречь. Как показывает анализ кинетического механизма процесса горения ПХА, проведенный в [9], наиболее существенные радикальные реакции в пламени ПХА имеют энергию активации около 10 ккал/моль. Ошибка в определении температуры на 3,5% при 1130°C вызывает ошибку в 15% в определении скорости реакции, имеющей энергию активации 10 ккал/моль. Эта ошибка приемлема при определении констант скоростей реакций по данным исследований микроструктуры пламен.

Полученные в работе данные позволяют вычислить коэффициент теплопередачи между зондом — конусом и набегающим потоком в пламени. Если обозначить (рис. 3) через d_2 внешний диаметр конуса зонда, δ — толщину стенки зонда, d_1 — внутренний диаметр конуса зонда и принять, что температура по толщине стенки зонда постоянна, а ось x направить по оси симметрии зонда, то уравнение теплопроводности в материале зонда примет вид

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{\alpha}{\lambda\delta} \frac{T - T_r}{1 - \delta/d_2} = 0.$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности материала зонда; α — коэффициент теплообмена; T — температура зонда; T_r — температура набегающего потока ($T_r = \text{const}$). Заменяя выражение $1 - \delta/d_2$ его средним значением и обозначив его через φ , уравнение можно решить, используя граничные условия: при $x=0$ (кончик зонда) $T = T_0$ и при $x=l$ $T = T_l$ и условия теплообмена на границе $x=0$ в виде $\alpha(T_r - T_0) = \lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0}$.

Для определения коэффициента теплообмена α получаем следующее уравнение:

$$(T_r - T_l)/(T_r - T_0) = \text{ch } z - z\delta/l \cdot \varphi \text{ sh } z,$$

где $z = l\sqrt{\alpha/\lambda\delta\varphi}$. Решая его с учетом конкретных параметров отборника и экспериментально измеренных температур — $\delta = 0,05$ мм, $d_2|_{x=0} = 0,12$ мм, $l = 1$ мм, $d_1|_{x=0} = 0,02$ мм, $\varphi = 0,75$ (для угла раствора конуса 20°), $\lambda = 1,5 \cdot 10^{-2}$ кал/(см · с · град) [13] (при 1130°C), получим $\alpha = 7 \cdot 10^{-3}$ кал/(см² · с · град). Эта величина согласуется с данными работы [4], приведенными в критериальном виде: $\text{Nu} = 0,93 \text{ Re}^{0,5} \cdot \text{Pr}^{0,4}$, где Re , Nu , Pr — числа Рейнольдса, Нуссельта и Прандтля. Полученное значение α может быть использовано для расчета процессов теплообмена пламени с зондом в условиях, отличающихся от условий, имеющих место в данной работе.

Рассмотрим тепловые искажения, вносимые зондом в пламя при его введении в область с градиентом температур и концентраций. С этой целью проведем расчет распределения температуры по зонду в случае, когда его кончик (через который производится отбор пробы) помещен в зону с минимальной температурой. При этом аппроксимируем распределение температуры в пламени T_1 уравнением

$$T_1 = T_0 + (T_r - T_0)(1 - e^{-\beta x}).$$

Здесь T_0 и T_r — минимальная (при $x=0$) и максимальная (при $x=\infty$) температура в невозмущенном пламени; β — величина, характеризующая ширину фронта пламени (в нашем случае принимаем $\beta = 100 \text{ см}^{-1}$).

Распределение температуры в отборнике T будет описываться уравнением

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \psi(T - T_1) = 0,$$

где $\psi = \alpha/\lambda\delta\varphi$,
с граничными условиями

$$x=0: T = T_0, \quad \alpha(T_0 - T_0) = \lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0},$$

$$x=\infty: T = T_r.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$T = T_r - (T_r - T_0) \left(B e^{-\sqrt{\psi} x} - \frac{\psi}{\psi - \beta^2} e^{-\beta x} \right),$$

где

$$B = \frac{1}{\sqrt{\psi} + \alpha/\lambda} \left[\frac{\alpha}{\lambda} \left(1 + \frac{\psi}{\psi - \beta^2} \right) - \frac{\beta\psi}{\psi - \beta^2} \right].$$

Подстановка численных значений параметров, входящих в B , дает для температуры кончика зонда

$$T^0 = T_r - 0,2(T_r - T_0).$$

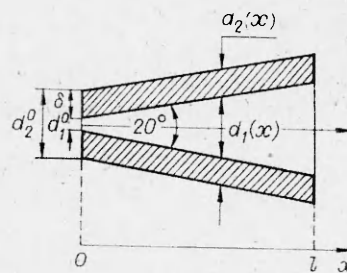


Рис. 3.

При $T_r = 1130^\circ\text{C}$ и $T_0 = 530^\circ\text{C}$ $T^0 = 1010^\circ\text{C}$. Результаты эксперимента дали более низкое значение $T^0 = 830 \div 880^\circ\text{C}$ (в пределах точности экспериментальных данных, представленных на рис. 2).

При $x = 0$ тепловой поток из зонда

$$Q_1 = \alpha (T^0 - T_0) \frac{\pi d_2^2}{4} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ кал/с},$$

а тепловой поток из невозмущенного пламени в той же точке

$$Q_2 = \lambda_{\text{газ}} \left(\frac{dT_i}{dx} \right)_{x=0} \frac{\pi d_2^2}{4} = \lambda_{\text{газ}} (T_r - T_0) \beta \frac{\pi d_2^2}{4} \simeq 3 \cdot 10^{-3} \text{ кал/с}.$$

Таким образом, Q_1 меньше Q_2 и зонд не будет нагревать набегающий на него поток газа сильнее, чем этот поток нагревается в пламени. Однако в тонком пограничном слое перед кончиком зонда должен иметь место скачок температуры газа от T_0 до T^0 . Учитывая малую толщину пограничного слоя и увеличенную (по сравнению со скоростью набегающего потока) скорость газа при входе в отверстие зонда, можно полагать, что время пребывания газа в пограничном слое у кончика зонда будет мало (по сравнению со временем химических реакций) и изменения химического состава пробы за это время не произойдет.

Кратко рассмотрим вопрос о замораживании химических реакций при отборе пробы. При течении газа в отборнике происходит понижение давления по закону $p^*/p_0 = (d_1^0/d_1)^5$ (если течение газа Пуазейлево) и падение температуры (T^*) по закону $T^*/T_0 = (d_1^0/d_1)^{3(1-1/\gamma)}$ (если в первом приближении принять, что течение газа адиабатическое, γ — показатель адиабаты). Здесь d_1^0 — диаметр входного отверстия зонда.

За счет теплообмена с внутренней стенкой зонда газ пробы будет нагреваться. Приближенные оценки показывают, что скорость нагрева газа за счет теплообмена со стенкой зонда значительно меньше скорости охлаждения газа за счет расширения, так что эффектом нагрева пробы в отборнике можно пренебречь (на это указывают также результаты экспериментов [11] по зондированию газовых пламен, в которые зонд вводился со стороны горячей и холодной частей пламени). В результате скорость реакций будет падать как из-за уменьшения давления (для бимолекулярных и тримолекулярных реакций), так и из-за падения температуры. Эти вопросы более подробно рассмотрены в [1, 12].

Об аэродинамических искажениях, вносимых зондом при отборе пробы

Зонд возмущает набегающий поток газа. Величина этого возмущения зависит от степени отбора пробы $\alpha_1 = Q/\pi r_0^2 v_\infty$, где Q — объемная скорость отсасываемого зондом потока газа; r_0 — радиус отверстия зонда; v_∞ — скорость набегающего потока вдали от зонда. В случае $\alpha_1 = 1$ зонд никакого влияния на поток не оказывает. Чем больше α_1 отличается от единицы ($\alpha_1 > 1$), тем сильнее это влияние. В случае исследованного пламени ПХА и зонда $\alpha_1 \sim 10$. Вблизи зонда линии равной концентрации искривляются. Это приводит к тому, что, во-первых, отбираемая проба соответствует точке, находящейся в невозмущенном потоке на расстоянии z_0 от зонда вверх по потоку. Во-вторых, состав отбираемой пробы является интегральной характеристикой для области размером ε . ε и z_0 зависят от α_1 , и если $\alpha_1 = 10$, то, согласно расчетам [11], $\varepsilon = r_0$, $z_0 = 2r_0$. Нами проведены расчеты искаженных отборником профилей концентраций, полученных путем интегрирования неискаженных профилей с помощью «окна» шириной $\varepsilon = 5r_0$ (в 5 раз большей, чем для исследованного отборника) по формуле

$$f_1(x) = \frac{1}{\varepsilon} \int_{x-\varepsilon}^x f_0(x) dx,$$

где f_0 — неискаженный профиль; f_1 — получаемый в эксперименте.

На рис. 4 темными точками представлены неискаженные профили концентраций ClO_2 и HCl в пламени ПХА [9], а также рассчитанные указанным выше образом искаженные отборником профили концентраций, которые совмещены с неискаженными путем сдвига на $\epsilon/2$. Видно, что различие между ними невелико (менее 10%). Таким образом, искажения зондом профилей концентраций малы даже в случае, когда диаметр отверстия зонда соизмерим с шириной зоны горения. В рассматриваемом на рис. 4 случае он принят равным 50% ширины зоны горения, в условиях анализируемого эксперимента он равен 20% ширины зоны горения.

В заключение выражаем благодарность В. Я. Зырянову за полезные замечания при обсуждении статьи.

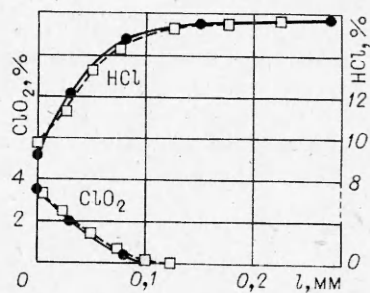


Рис. 4.

Поступила в редакцию 24/XII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
2. О. П. Коробейничев. Усп. химии, 1980, 6, 945.
3. T. Yanagi. Comb. Flame, 1977, 28, 33.
4. A. N. Hayhurst, P. B. Kittelson. Comb. Flame, 1977, 28, 67—80, 123—135, 137—143.
5. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp. Comb. Flame, 1974, 23, 73.
6. R. M. Fristrom. Comb. Flame, 1957, 1, 467.
7. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp. Comb. Flame, 1976, 26, 57.
8. G. Klein. Proc. Roy. Soc., 1957, A249, 387.
9. И. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев и др. ФГВ, 1982, 18, 1, 46.
10. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко. — В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
11. Г. И. Кеандопуло. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
12. В. С. Янг. РТК, 1975, 11, 81.
13. Р. Е. Кржижановский, З. Ю. Штерн. Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л.: Энергия, 1973.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ТРУБЕ В УСЛОВИЯХ НЕВЕСОМОСТИ

В. П. Самсонов, С. А. Абруков, А. Е. Давыдов,
В. А. Данилкин, В. Я. Тямейкин

(Чебоксары)

Развитие глубоких представлений о влиянии гравитационных условий на широкий круг явлений горения сдерживается отсутствием достаточного числа экспериментальных данных по горению в условиях невесомости [1]. Существуют лишь немногочисленные работы, например [2—7], посвященные исследованию горения гетерогенных и газовых систем в невесомости.

Данная работа посвящена изучению закономерностей изменения формы ламинарного пламени под влиянием тепловой естественной конвекции при стационарном распространении в вертикальной трубе в обычных гравитационных условиях и в условиях невесомости, когда конвекция отсутствует.

Проведение экспериментов на лабораторных стендах, когда невесомость моделируется в камере, падающей с небольшой высоты, сопряжено с основной трудностью — малым временем опыта [1, 8]. При правильно поставленном эксперименте время развития конвекции должно