

размером, установить порядок времени, необходимого для развития ячеек, построить форму двумерных ячеек и обнаружить увеличение скорости перемещения ячеистого фронта пламени в сравнении с плоским. Уточнение расчетов такого рода должно идти по пути учета гидродинамических возмущений, вызываемых неоднородным распределением температуры на искривленном фронте.

Работа выполнена по предложению и под руководством академика С. С. Кутателадзе. Авторы выражают ему глубокую благодарность.

Поступила в редакцию 15/VII 1982,
после доработки — 21/X 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Маркштейн. ВРТ, 1951, 4.
2. Нестационарное распространение пламени/Под ред. Г. Маркштейна. М.: Мир, 1968.
3. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 6, 240.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М.: Гостехтеориздат, 1953.
5. Я. Б. Зельдович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
6. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. ПМТФ, 1966, 1, 67.
7. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
8. Г. И. Баренблатт, Я. Б. Зельдович, А. Г. Истратов. ПМТФ, 1962, 4, 21.
9. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. Устойчивость пламен (обзор). М.: ВИНТИ, 1966.
10. И. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963.
11. В. Экхаус. ВРТ, 1961, 11, 16.
12. А. И. Тихонов, А. А. Самарский. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1966.
13. Ф. Бартльме. Газодинамика горения. М.: Энергия, 1981.
14. Л. А. Гусак, Е. Н. Спринцина, К. И. Щелкин. ФГВ, 1968, 4, 3, 358.
15. Х. А. Ракипова, Я. К. Трошин, К. И. Щелкин. ЖТФ, 1947, 17, 12, 1397.
16. В. М. Мальцев, М. И. Мальцев, Л. Я. Кашпоров. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
17. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян. Докл. АН СССР, 1979, 244, 1, 67.
18. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1979, 247, 5, 1412.

ИОНИЗАЦИЯ В ДИФфуЗИОННЫХ ПАРОФАЗНЫХ ПЛАМЕНАХ МАГНИЯ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Ю. Ф. Банников, В. И. Струнин, В. В. Тихомиров

(Омск)

В большинстве работ, посвященных пламенам щелочно-земельных металлов, исследуются теплофизические, газодинамические, спектральные закономерности горения [1—3]. Определены кинетические коэффициенты реакций окисления металлов атомарным и молекулярным кислородом [4, 5]. Однако электрофизические характеристики пламен щелочно-земельных металлов изучены слабо. Косвенным образом указывается на наличие зарядов на поверхности конденсированной окиси магния [3], обнаружен собственный электрический потенциал горячей частицы магния [6, 7]. И если химическая природа ионизации в углеводородных пламенах общепризнана и механизм ее установлен, то вопросы образования зарядов в пламенах щелочно-земельных металлов, в частности магния, требуют детального изучения.

Настоящая работа посвящена исследованию электронного компонента пламени магния при пониженных давлениях в окислительной смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$. По экспериментальным результатам проведена количественная оценка эффективного коэффициента электронообразования, представляю-

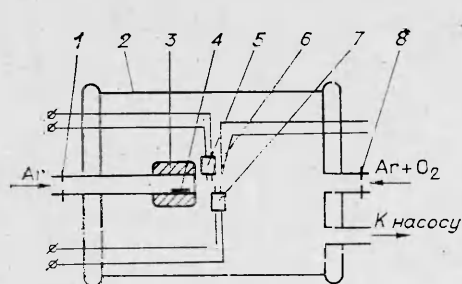


Рис. 1.

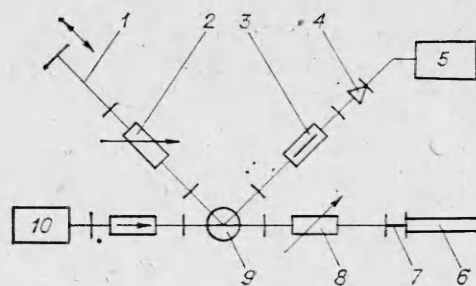


Рис. 2.

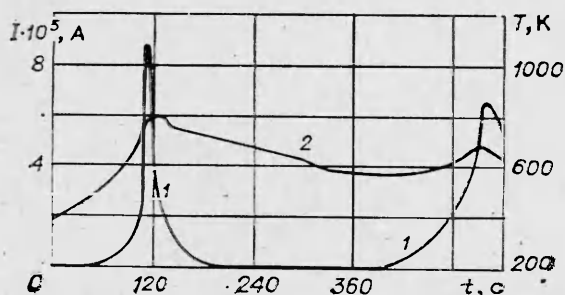


Рис. 3.

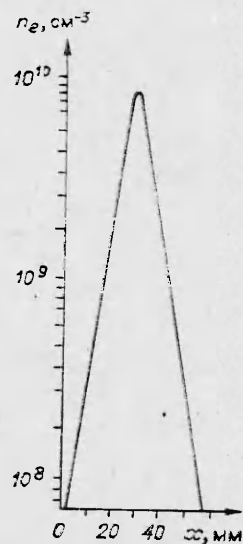


Рис. 4.

щего собой выход заряженных частиц (электронов) на один израсходованный атом магния.

Параметры электронного компонента пламени магния измеряли на экспериментальной установке, схематически представленной на рис. 1. Пламя формировалось в кварцевом реакторе 2 диаметром 0,2 и длиной 0,6 м, предварительно промытом аргоном и откачанном до остаточного давления ~ 10 Па. Окислительную смесь $\text{Ag} + \text{O}_2$ готовили в смесителе в соотношении 1:1 и через расходную шайбу 8 подавали в реактор. Навеска магния 4 испарялась в трубчатой печи 3, и магний в паровой фазе потоком аргона, расход которого задавался шайбой 1, транспортировался в реактор. Полное давление в реакторе поддерживалось неизменным и составляло 650 Па, парциальное давление кислорода 130 Па. С началом испарения магния на срезе испарителя формировалось белое диффузное пламя эллипсоидальной формы. Его размеры можно регулировать расходом магния, окислителя и транспортирующего газа. Структуру пламени изучали методом осаждения компонентов на металлической пластине, помещенной в пламя. Непосредственно у среза испарителя конденсировался магний, что соответствует внутренней зоне пламени, где происходит диффузия горючего к зоне реакции, за пределами внутреннего эллипсоида осаждалась конденсированная окись магния.

Горение магния при указанных условиях является парофазным и диффузионным, т. е. свойства пламени определяются скоростью взаимной диффузии реагентов. Поверхность горения устанавливается там, где горючее и окислитель поступают в зону реагирования в стехиометрических соотношениях [8]. Таким образом, с изменением мощности источника паров магния ϕ (с^{-1}), например по мере разогрева образца, при постоянной концентрации кислорода в реакторе зона реакции будет перемещаться в пространстве. Перемещение зоны реакции значительно упрощает методику измерения профилей концентрации электронов $n_e(x)$ и температуры среды $T_e(x)$ по зоне реакции.

Концентрацию и температуру электронов T_e измеряли зондовыми методами, путем снятия вольт-амперных характеристик и по току насыщения двойных зондов, помещенных в пламя. Зонды 7 (см. рис. 1) из-

готовлены из нихромовой проволоки диаметром 0,3 и длиной 5 мм. Из-за конденсации на поверхности зондов окиси магния для уменьшения искажения вольт-амперных характеристик зонды вводили в пламя только на время измерений, которое составляло ~ 2 с. Обработку вольт-амперных характеристик проводили по известным методикам [9]. Профили концентрации электронов по оси пламени определяли по току насыщения в цепи двойных зондов, неподвижно помещенных на расстоянии 15 мм от среза испарителя, а зона реакции по мере разогрева образца с определенной скоростью перемещалась в пространстве. Скорость перемещения зоны реакции (зоны ионизации) определяли по временной разнице появления пиков токов насыщения в цепях зондов 7 и 5 и составила ~ 1 мм/с. Температура среды определялась W — Re термопарой 6.

Одно из основных приближений используемых зондовых методик — отсутствие процессов образования заряженных частиц и их столкновений в приэлектродном слое. В условиях исследуемого пламени при давлениях порядка 200—1000 Па столкновения электронов и ионов в приэлектродном слое могут изменять поток заряженных частиц на поверхность зонда. Кроме того, возможно образование заряженных частиц в процессе химического реагирования в приэлектродном слое, поэтому результаты зондовых измерений необходимо дублировать другими методами диагностики, в частности методами, основанными на взаимодействии сверхвысокочастотного электромагнитного излучения с заряженными частицами (СВЧ-методы). В [10, 11] для измерения параметров плазмы ударных волн использовались СВЧ-интерферометры Маха — Цандера с двухпроводниковой линией Лехера в измерительном плече, при этом пространственное разрешение интерферометра составляло $\sim 0,1 \lambda$ [11], где λ — длина волны электромагнитного излучения. Для определения концентрации электронов в пламени магния использовался 35-миллиметровый интерферометр, представляющий собой волноводный вариант интерферометра Майкельсона (рис. 2).

В качестве генератора СВЧ-сигнала 10 использовали отражательный клистрон К-27 мощностью 5 Вт. Делителем СВЧ-излучения служило гибридное кольцо с развязкой между плечами на частоте 8,5 ГГц не хуже 18 дБ. В опорном плече интерферометра включены аттенюатор 2 и подвижный короткозамыкающий поршень 1, с помощью которого измеряли набег фазы волны, прошедшей через пламя в измерительном плече (аттенюатор 8, волноводно-двухпроводный переход 7, двухпроводная короткозамкнутая линия Лехера 6). Интерференционный сигнал регистрировался в смесительном плече гибридного кольца (ферритовый вентиль 3, детекторная секция 4). Сигнал с кристаллического детектора измерялся самопишущим потенциометром «Endim» 5. Волноводно-двухпроводный переход для уменьшения рассеяния излучения помещен в радиопоглощающий экран, изготовленный из карбонильного железа. Двухпроводная линия Лехера изготовлена из нихромовой проволоки диаметром 0,3 мм, расстояние между проводниками 5 мм. Пространственное разрешение линии, оцененное методом пробника [11], составило 5 мм.

В ходе экспериментов по измерению концентрации электронов в пламени магния на проводниках линии осаждается конденсированная окись магния, которая дает дополнительный сдвиг фазы, сравнимый с набегом фазы, обусловленным электронным компонентом пламени. Изменение фазы, обусловленное конденсацией окиси магния, измеряли при гашении пламени и вычитали из суммарного набега фазы.

Связь между фазовым сдвигом и концентрацией электронов, усредненной по пути распространения электромагнитного излучения (по оси линии), дается [12] следующим равенством:

$$\Delta\varphi = -\pi C_e \frac{l}{\lambda} \frac{\bar{n}}{n_c},$$

где l — длина пути электромагнитной волны, на котором происходит взаимодействие поля с пламенем; λ — длина волны используемого

радиоизлучения; \bar{n} — концентрация электронов, усредненная по пути распространения поля; $n_c = \frac{m\omega^2}{4\pi e^2}$ — критическая концентрация электронов для используемого зондирующего излучения с частотой ω ; m — концентрация паров магния; C_e — коэффициент формы, зависящий от функции распределения плотности электронов по пути распространения волны. Согласно [12], для $\bar{n} < 0,2 n_c C_e = 1$. Полученные с помощью линии Лехера значения концентрации электронов достаточно хорошо согласуются с результатами зондовых измерений.

Концентрация и температуры электронов, полученные в серии экспериментов, лежали в диапазонах 10^{14} — 10^{16} м⁻³ и 0,2—1,4 эВ; термопарные измерения дали значения температуры среды 700—950 К.

На рис. 3 приведены типичные зависимости токов насыщения (кривая 1) и температуры среды T_c (2) во времени. Видно, что максимумы тока насыщения в цепи зондов и ЭДС термопары совпадают и, по-видимому, согласно [3], соответствуют зоне реакции. Первые максимумы кривых соответствуют прямому ходу пламени, т. е. его развитию, вторые — обратному движению пламени при выгорании магния. Различие в амплитудах токов насыщения объясняется конденсацией на зондах окисла, а увеличение ширины пика тока насыщения обратного хода — меньшей скоростью перемещения пламени (0,2 мм/с). Зона ионизации, определенная по полуширине пика зондового тока насыщения, составила 14 мм.

По ионному току насыщения получен профиль концентрации электронов по зоне реакции, приведенный на рис. 4. При пересчете принималось, что основными ионами в пламени являются MgO^+ и температура электронов составляет 1 эВ.

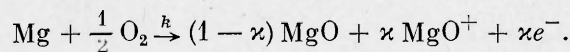
По профилю плотности электронов проведена оценка константы скорости окисления магния k и эффективного коэффициента образования электронов κ , т. е. выход электронов на один прореагировавший атом магния. При этом сделаны следующие предположения:

— электроны появляются в результате прямого или вторичных процессов окисления атома магния;

— поскольку температура среды в пределах зоны ионизации меняется незначительно (см. рис. 4), то k и κ принимаются постоянными по зоне реакции;

— процесс горения считается стационарным, т. е. реагенты на границах зоны реакции находятся в стехиометрических соотношениях, профили реагентов, конечных и промежуточных продуктов реакции (MgO , O , \bar{e} , MgO^+ , Mg^* и т. д.) не изменяются во времени.

Для реакции окисления магния суммарное уравнение реакции запишем в следующем виде:



Зону реакции представляем плоским слоем и решаем одномерную задачу, что вполне приемлемо, так как ширина зоны реакции значительно меньше радиуса кривизны поверхности зоны реакции. Запишем уравнения материального баланса для кислорода и магния

$$D_m \nabla^2 m(x) - km(x)n(x) = 0, \quad (1)$$

$$D_n \nabla^2 n(x) + km(x)n(x) = 0, \quad (2)$$

где D_m и D_n — коэффициенты диффузии магния и кислорода соответственно; $m(x)$ и $n(x)$ — профили концентраций паров магния и кислорода.

Если пренебречь скоростями диффузии электронов и прилипания их к компонентам смеси, то аналогичное уравнение для электронного компонента примет вид

$$k\kappa m(x)n(x) - \alpha n_e^2(x) = 0, \quad (3)$$

где α — коэффициент рекомбинации; $n_e(x)$ — профиль плотности электронов по зоне реакции.

Решая систему (1)–(3) вблизи внешней границы зоны реакции, где концентрация окислителя известна ($n(x) \simeq n_0 = \text{const}$), определим k . К уравнениям (1)–(3) добавим однократно и дважды продифференцированное уравнение (3)

$$kx [m'(x)n(x) + n'(x)m(x)] - 2\alpha n_e(x)n_e'(x) = 0, \quad (4)$$

$$kx [m''(x)n(x) + 2m'(x)n'(x) + n''(x)m(x)] - 2\alpha [n_e(x)n_e'(x) + (n_e'(x))^2] = 0, \quad (5)$$

где $n'(x) = \frac{dn}{dx}$; $n''(x) = \frac{d^2n}{dx^2}$. Уравнение (4) на внешней границе зоны реакции запишется в виде

$$kxm'(x)n_0 = 2\alpha n_e(x)n_e'(x). \quad (6)$$

Решение (1) для полубесконечного случая с условием $n(x) \simeq n_0 = \text{const}$:

$$m(x) = m_0 \exp(-ax), \quad (7)$$

где $a = \sqrt{kn_0/D_m}$.

Запишем уравнение (6) в относительных концентрациях, т. е. $X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$, подставим (7) и (6) и, учитывая, что на внешней границе зоны

реакции $n_e'(x) < 0$, после операций логарифмирования и дифференцирования, получим

$$k = \frac{D}{n_0} \left[X_e'(x) \frac{1}{X_e(x)} + X_e''(x) \frac{1}{X_e'(x)} \right]^2. \quad (8)$$

Экспериментально измеренный профиль плотности электронов на внешней границе зоны реакции можно представить в виде $n_e(x) = n_{e0} \exp(-bx)$, тогда из (8)

$$k = 4D/n_0 \cdot b^2. \quad (9)$$

Оценка коэффициента скорости реакции окисления магния в кислороде k при $D \simeq 10^2 \text{ см}^2/\text{с}$ [4], $n_0 \simeq 4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, $b \simeq 2,3$ дает $k = 5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$.

Согласно [4, 5], коэффициент скорости реакции окисления магния, определенный из профиля температуры по оси пламени, представлен в аррениусовской форме

$$k = 2 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{16800}{RT}\right) \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}). \quad (10)$$

В условиях эксперимента температура среды в пределах зоны ионизации лежит в интервале 800–850 К; из (10) для этих значений температуры $k \simeq 2 \cdot 10^{-20} \div 9 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3/\text{с}$.

Для определения k рассмотрим систему (1)–(5) в точке x_0 , где профиль плотности электронов имеет максимум, т. е. $n_e'(x_0) = 0$. Согласно [13], максимальное значение ионизационного тока насыщения наблюдается вблизи стехиометрического соотношения реагентов, т. е. в точке x_0 $m \simeq n$, тогда из (4)

$$m'(x_0) = -n'(x_0). \quad (11)$$

Суммируя уравнения (1) и (2) в предложении равенства коэффициентов взаимной диффузии реагентов, т. е. $D_m \simeq D_n$, имеем

$$\nabla^2[m(x) + n(x)] = 0. \quad (12)$$

Запишем уравнение (5) в точке x_0 с учетом (11) и (12)

$$kx [m'(x)]^2 = \alpha n_{e0} n_e''(x) \quad (13)$$

или

$$\kappa = - \frac{\alpha n_{e0} n_e''(x)}{k [n'(x_0)]^2}. \quad (14)$$

Для оценки κ экстраполируем зависимость (7) до точки x_0 , а распределение $n_e(x)$ в окрестности точки x_0 представим функцией

$$n_e(x) = n_{e0} \sin\left(\frac{x}{l} \pi\right) \quad (15)$$

так, чтобы при $x=0$ и $x=l$ $n_e=0$ и при $x=l/2$ $n_e=n_{e0}$. Так как стехиометрическое соотношение в данном случае равно единице, то очевидно $x_0=l/2$, где l — ширина зоны реакции. Тогда из (14), принимая, что рекомбинация носит диссоциативный характер ($\alpha = 10^{-13}$ м³/с), $\kappa = 2 \cdot 10^{-6}$. Определение механизма и коэффициента скорости элементарного процесса ионизации из указанных методик эксперимента и анализа результатов не представляется возможным вследствие отсутствия детальных представлений о процессах образования электронов.

Для идентификации возможных механизмов образования электронов проведены оценочные расчеты концентраций электронов в условиях эксперимента для процессов равновесной ионизации и термоэмиссии электронов с поверхности конденсированной окиси магния.

Расчет концентрации электронов по формуле Саха (для случая равновесной ионизации), проведенный для атомов магния в основном состоянии с потенциалом ионизации $I = 7,64$ эВ, для ³P-состояния магния с энергией возбуждения 2,71 эВ и временем жизни $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ с и для молекулы MgO(B¹Σ⁺) с энергией возбуждения 2,48 эВ и временем жизни $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ с, показал, что в условиях эксперимента ($T = 1000$ К, $p = 200 \div 600$ Па) равновесная ионизация паров Mg и MgO и их возбужденных состояний не может обеспечить зафиксированные в эксперименте значения электронной плотности.

Концентрацию электронов, эммитированных с горячих частиц конденсированной окиси магния, рассчитывали по [8]. Электронно-микроскопический анализ продуктов сгорания показал, что конденсированная фаза представляет собой частицы со средним размером $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ м. Работа выхода электрона с поверхности кристаллической окиси магния составляет 3,5 эВ. Концентрация электронов для приведенных параметров и условий эксперимента имеет величину $\sim 6 \cdot 10^{12}$ м⁻³.

Таким образом, установлено, что при давлении 400—800 Па в пламени магния в кислороде присутствует электронный компонент с концентрацией 10^{14} — 10^{16} м⁻³ и температурой электронов 0,2—1,4 эВ, эффективный выход электронов составляет 10^{-6} с атома магния. Анализ возможных механизмов ионизации показал, что процессами, ответственными за появление электронов в пламени магния, могут быть термоэмиссия электронов с поверхности конденсированной окиси магния и ионизация в ходе химической реакции окисления метастабильных состояний магния ³P с атомарным кислородом.

Поступила в редакцию 2/VIII 1983,
после доработки — 1/XI 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Бржустовский, И. Гласмен. — В кн.: Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.
2. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1977, 13, 6, 852.
3. А. В. Флорко, Л. Н. Золотко, Н. В. Каминская и др. ФГВ, 1982, 18, 1, 17.
4. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 4, 888.
5. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
6. Г. С. Драган, А. А. Мальгота, Ю. В. Соколов и др. IV Всесоюз. семинар по электрофизике горения. Караганда, 1981.
7. А. В. Флорко, С. В. Козицкий, В. В. Головкин и др. Там же.
8. Д. Лаутон, Ф. Вайнберг. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
9. О. В. Козлов. Электрический зонд в плазме. М.: Атомиздат, 1969.

10. А. И. Чеунг, Д. В. Купмен. Приборы для научных исследований, 1972, 10, 41.
11. Д. Г. Заварин, В. В. Рождественский, Г. К. Тумакаев.— В кн.: Диагностика низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1979.
12. В. Е. Голант. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы. М.: Наука, 1968.
13. Г. С. Аравин, Е. С. Семенов. ФГВ, 1979, 15, 5, 40.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПЛАМЕНИ И КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЕГО ГАШЕНИЯ В СМЕСЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ХЛОРОМ

А. В. Стеблев

(Москва)

До настоящего времени вопросы распространения и гашения пламени в смесях углеводородов с хлором изучены крайне недостаточно, что препятствует разработке рациональных систем локализации и подавления взрыва в хлорорганических производствах.

В данной работе приведены результаты определения нормальных скоростей пламени u_n и исследования критических условий его гашения в бинарных смесях пропана, этилена, хлористого этила и дихлорэтана с хлором при температуре 293 К и давлении 10^5 Н/м² (смеси с дихлорэтаном подогревались до 353 К). Величину u_n измеряли по методу полной поверхности внутреннего светящегося конуса пламени прямым фотографированием. Опыты проводили на бунзеновских горелках диаметром $5,5 \div 12$ мм, помещенных в бокс с окнами для фотографирования. Исходные компоненты дозировали реометрами, погрешность дозировки не превышала 5%. Расход смесей изменяли в диапазоне от 13 до 30 см³/с. С целью устранения влияния атмосферного воздуха горелку экранировали дозированной струей азота (до 5-кратного по отношению к расходу исследуемой смеси). Для предотвращения предпламенного взаимодействия этилена с хлором внутреннюю поверхность горелки пассивировали парафином.

Результаты измерения u_n представлены на рисунке (π — мольная доля горючего в смеси с хлором). Смеси пропана во всем диапазоне составов горят гораздо быстрее смесей этилена, максимальные значения $u_n^{\max} = 21$ и 10 см/с соответственно. Это более чем на порядок ниже величин u_n для аналогичных смесей с кислородом в качестве окислителя [1]. Следует отметить, что при изменении соотношений компонентов в смесях этилена с хлором скорость пламени меняется незначительно, ее минимальное значение $u_n^{\min} = 5$ см/с ($\pi = 9\%$). Замещение одного атома водорода хлором в молекуле алкана существенным образом влияет на u_n . Так, если в смесях этана с хлором $u_n^{\max} = 35$ см/с [2], то скорость горения хлористого этила с хлором не превышает 4,5 см/с. Эффект введения в молекулу алкана двух атомов хлора еще более значителен: в смесях $C_2H_4Cl + Cl_2$ устойчивое стационарное горение отсутствует при любых соотношениях компонентов.

Критические условия гашения пламени изучали в стеклянных трубках с внутренним диаметром $d = 4 \div 20$ мм. В смесях заданного состава инициировали горение, устанавливали стационарное пламя над выходным отверстием трубки, а затем поток газа останавливали и следили за проскоком или гашением пламени.

