

Отметим в заключение, что учет теплообмена излучением, вдува через поверхность и нелинейного отвода тепла в тело существенно изменит всю картину тепломассообмена при тех же параметрах задачи. В этом случае система (3) формально не изменится, появятся лишь дополнительные безразмерные критерии во введенных ранее обобщенных параметрах Θ^* , τ^* , ϑ^* и Le^* .

Поступила в редакцию
23/IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967.
2. В. Главачек. Неединственные и автоколебательные режимы в каталитических химических процессах (препринт). Минск, ИТМО им. А. В. Лыкова АН БССР, 1977.
3. Б. В. Вольтер, Н. Е. Сальников. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М., Химия, 1972.
4. Л. Ю. Артюх, Л. А. Вулис, В. П. Кашкаров. ИФЖ, 1961, IV, 3.
5. Рознер.— В сб.: Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М., ИЛ, 1962.
6. В. М. Агранат, А. М. Гришин. ПММ, 1978, 42, 6.
7. М. Н. Баутиц, Е. Е. Леонтович. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М., Наука, 1976.
8. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., Мир, 1975.
9. D. Meksyn. New methods in laminar boundary layer theory. Pergamon Press, 1961.
10. В. И. Резников, Ю. Н. Смыслов. ПМТФ, 1964, 1.
11. А. В. Лыков. Тепломассообмен. Справочник. М., Энергия, 1978, с. 262.

О МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИИ В ПЛАМЕНАХ ЭТИЛЕНА — ЗАКИСИ АЗОТА

Е. Л. Давидчук, В. М. Мальцев, А. С. Рогачев
(Москва)

Для некоторых классов твердых топлив основными компонентами пламени являются углеводороды и окислы азота. Изучение процессов горения углеводородов с окислами азота можно проводить на модельных пламенах предварительно перемешанных газов. Этот метод позволяет исследовать стадийные превращения реагентов пламен в продукты. Наличие ионизированных частиц в пламенах — один из показателей радикальной природы процессов горения. Измерения распределений концентраций заряженных частиц по высоте пламен могут указать зоны интенсивных химических реакций и выяснить некоторые детали механизма горения в этих пламенах.

В работе с помощью одиночного электростатического зонда исследованы процессы ионизации в плоских пламенах предварительно перемешанных газов C_2H_2 — воздух, C_2H_4 — N_2O и H_2 — N_2O .

Вакуумная горелка плоского пламени. Для получения достаточно протяженных плоских газовых пламен сконструирована установка, показанная на рис. 1, а. Горючее и окислитель из баллонов 12 через демпфирующие резиновые мешки 16 и смеситель 1 поступили в горелку 3. Скорость подачи горючего и окислителя регулировалась вентилями 2 и измерялась расходомерами 15. Горелка представляет собой полый цилиндр с водяной рубашкой охлаждения, внутри которого находится 10—15 слоев сеток (все детали горелки изготовлены из нержавеющей стали). В нижнее основание горелки вварена трубка для ввода горючей

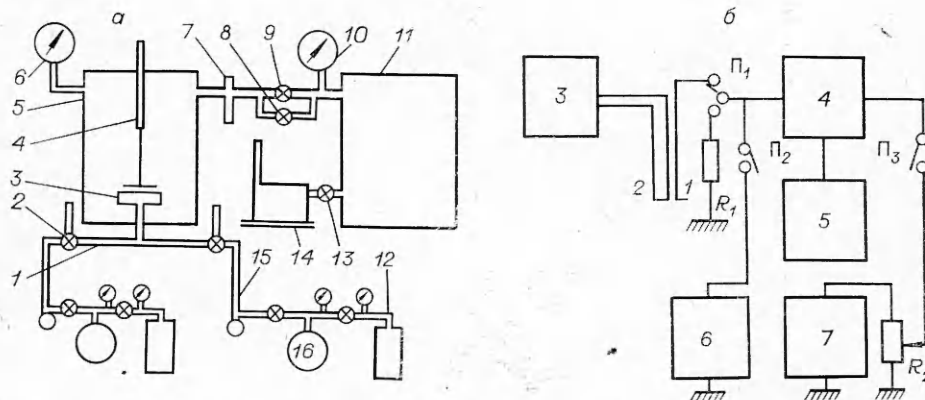


Рис. 1. Горелка плоского пламени (а) и блок-схема измерений ионизации и температуры (б).

смеси, а верхнее основание представляет собой прямоугольную матрицу 40×15 мм из сетки.

Рабочее давление в камере сгорания 5 ($V = 20$ л, $p = 50 \div 150$ торр) поддерживается с помощью регулировочного вентиля 8, соединяющего ее с предварительно откачанным ресивером 11 ($V = 500$ л). В боковых стенках камеры сгорания имеется 4 окна, через которые проводятся фотографирование и оптические измерения пламен. Давление в камере сгорания и ресивере измеряется вакуумметрами 6 и 10 соответственно. Выходящие из камеры газы проходят через ловушку с жидким азотом 7, ресивер и откачиваются вакуумным насосом 14.

Измерения ионизации и температуры в пламенах проводились с помощью Г-образных одиночного электростатического зонда и термопары 4. В верхней крышке камеры сгорания расположено устройство, позволяющее геометрично перемещать зонд и термопару по высоте пламени.

Зонд 1 (рис. 1, б) изготовлен из алюминиевой проволоки диаметром 0,3 мм и располагается параллельно плоскости пламени (рабочий участок длиной 1,7 мм). Нерабочая часть зонда изолирована кварцевым капилляром. ЭДС хромель-алюмелевой термопары 2 (диаметр спая 0,3 мм), расположенной в том же сечении пламени, что и зонд, регистрировалась термопарным милливольтметром 3. В большинстве опытов для измерения ионизации в пламенах в качестве источника напряжения на зонде использовался генератор з пилообразного сигнала осциллографа С1-18. Амплитуда сигнала регулировалась потенциометром R_2 . В качестве усилителя 4 использован прибор Ф116/1. Сигнал с выхода 4 подавался на записывающий милливольтметр 5 (ЛКС4). При калибровке пилообразного напряжения в цепь вместо зонда включается калибровочное сопротивление $R_1 = 10$ МОм. Кроме генератора «пилы» можно использовать источник постоянного напряжения, контролируемый цифровым вольтметром 6 (тип 4027). При использовании пилообразного напряжения на диаграммной ленте выписывается зондовая характеристика для данной точки пламени.

Концентрация ионов n_i определялась из ионной части этой характеристики по формуле Калькота [1]

$$n_i = \frac{j_{i0}}{e} \left(\frac{2\pi M_i}{kT_i} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{0,75LR}{2\lambda_i B} \operatorname{th} \left(\frac{x+B}{x-B} \right) \right], \quad (1)$$

где $x = L + 2\lambda_i$; $B = [x^2 - 4(R + \lambda_i)^2]^{1/2}$; j_{i0} — плотность тока на зонд при потенциале зонда, равном потенциалу пламени; e — заряд электрона; M_i — масса ионов; T_i — температура ионов; k — постоянная Больцмана; L — длина зонда; R — его радиус; λ_i — длина свободного пробега иона.

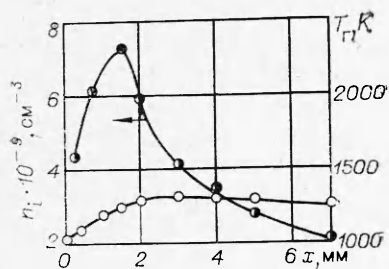


Рис. 2. Распределения n_i и T_r по высоте пламени C_2H_2 —воздух (x — расстояние от матрицы горелки); $\varphi=22$, $p=100$ торр.

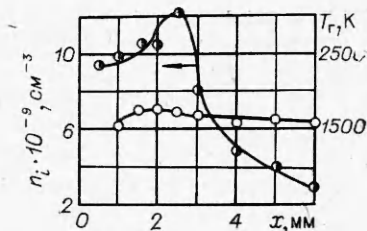


Рис. 3. Распределения n_i и T_r по высоте пламени $C_2H_4-N_2O$; $\varphi=8,4$, $p=110$ торр.

Плотность тока рассчитывалась по формуле $j_{i0} = I_{i0}/S_c$, где I_{i0} — зондовый ток при потенциале зонда, равном потенциалу пламени; S_c — площадь слоя объемного заряда, образующегося вокруг зонда. Величина I_{i0} получалась линейной экстраполяцией ионного тока в точку, где потенциал зонда равен потенциалу пламени. Радиус слоя объемного заряда R_c оценивался по формуле [2]

$$R_c/R = (1 + \alpha)(1 + k\alpha),$$

где $k = 0,05$; $\alpha = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{R} \left(\frac{U^3 \lambda_i}{j_i^2 A} \right)^{1/5}$; A — атомная масса ионов; j_i — плот-

ность тока ионов на поверхности слоя заряда при потенциале зонда U . Таким образом, зная j_i при некотором отрицательном потенциале зонда U , можно найти R_c , а затем вычислить n_i по формуле (1).

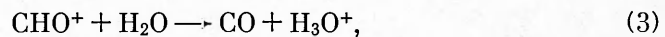
Методика измерений ионизации и температуры в пламенах проверена на пламени ацетилена с воздухом ($p \sim 100$ торр). Полученное пламя соответствовало модели плоского пламени: отклонения от плоскости наблюдались на расстоянии не более 2—3 мм от края матрицы. Толщина яркосветящейся зоны $\approx 0,8$ мм, выше нее наблюдается слабое голубое свечение до расстояния 30—40 мм от матрицы. Между яркосветящейся зоной и матрицей располагается темная зона прогрева толщиной около 1 мм. Размеры зон в 2—3 раза превышают размеры зонда и термопары, что позволяет измерять распределения температуры и концентраций ионов по высоте пламен.

Профили концентрации n_i и температуры T_r для пламени ацетилена с воздухом при соотношении массовых расходов окислителя и горючего $\varphi = 22$ и давления $p = 100$ торр показаны на рис. 2. По спадающей части кривой n_i определен коэффициент рекомбинации ионов $k_p = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ по методике, описанной в работе [3]. Эта величина согласуется с данными других авторов, что подтверждает правильность выбранной методики. Температура, измеренная с помощью термопары, значительно ниже адиабатической, что объясняется потерями тепла в матрицу и неполнотой сгорания смеси. В целом результаты проверки методики на пламени C_2H_2 — воздух позволили в дальнейшем разработать методику применить для исследования ионизации.

Устойчиво пламя $C_2H_4 - N_2O$ горело при давлении 80—110 торр и при соотношениях расходов окислителя и горючего $\varphi = 3,6 \div 12,5$. Толщина зоны реакции составила 1—2 мм (в зависимости от величины φ), причем при всех полученных значениях φ наблюдалась темная зона прогрева толщиной не менее 0,8 мм. Результаты измерений профилей концентрации положительных ионов и температуры показаны на рис. 3. Величина n_i на шесть порядков превышает равновесную (тепловую) ионизацию, что типично для химионизации. Существование максимума ионизации по высоте пламен, за которым следует резкое уменьшение

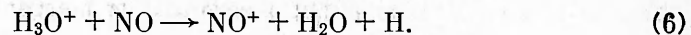
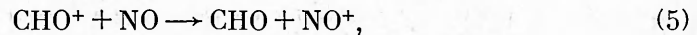
концентрации ионов, в то время как температура газа почти не изменяется, указывает на нетепловой характер ионизации. Это подтверждается несовпадением, величин φ , при которых наблюдается наибольшая температура пламени и максимальная ионизация. Наибольшая температура (1950 К) имеет место при $\varphi = 4,7$, а максимальная ионизация $n_{i \max} \approx 12 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ отмечается в пламени с $\varphi = 8,4$ и температурой сгоревших газов 1750 К. Таким образом, в пламени $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2\text{O}$ наблюдается химическая ионизация.

В настоящее время наиболее обоснована точка зрения, что в пламенах углеводородов с воздухом или кислородом химионизация происходит по механизму Калькота [4]:



Если образование первичного иона происходит по реакции (2), то, очевидно, замена углеводородного горючего на горючее, не содержащее углерод, должна привести к исчезновению сверхравновесной ионизации.

В результате проведенных зондовых измерений в пламени $\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$ сверхравновесной ионизации не обнаружено. Следовательно, образование первичных ионов в пламени $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2\text{O}$ происходит, вероятно, по механизму (2). Реакциями продолжения цепи в пламени $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2\text{O}$ могут быть, наряду с (3), реакции



В зависимости от преобладания реакции (3) или (5) основным ионом в пламени будет H_3O^+ либо NO^+ . Скорости образования ионов H_3O^+ и NO^+ определяются выражениями

$$q_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_3 [\text{CHO}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}], \quad (7)$$

$$q_{\text{NO}^+} = k_5 [e \text{HO}^+] \cdot [\text{NO}], \quad (8)$$

где $k_3 = 7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_5 = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$. Отсюда

$$\frac{q_{\text{H}_3\text{O}^+}}{q_{\text{NO}^+}} = \frac{k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_5 [\text{NO}]}. \quad (9)$$

В исходной смеси $[\text{NO}] \gg [\text{H}_2\text{O}]$ (при $T \sim 1000 \text{ К}$), т. е. здесь может иметь место преимущественно реакция (5). Согласно же термодинамическому расчету состава продуктов сгорания для пламени $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2\text{O}$ при давлении 100 торр и различных составах исходной смеси (различных φ),

величина $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{NO}]$ меняется от 5,3 до 68. Из (9) получаем $\frac{q_{\text{H}_3\text{O}^+}}{q_{\text{NO}^+}} \approx$

$\approx 300 \div 4000$, т. е. скорость образования H_3O^+ во много раз превосходит скорость образования NO^+ . Таким образом, нельзя пренебречь ни одной из реакций (3) или (5). Каждая из них может преобладать в некоторой части пламени при определенных условиях.

В результате определения коэффициента рекомбинации ионов в пламени $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2\text{O}$ при $p \sim 100 \text{ торр}$ получено $k_r = 1 \cdot 10^{-7} \div 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$. Эти величины характерны для электрон-ионной диссоциативной рекомбинации (согласно теории Бейтса [5]). Подобной может быть реакция (4), для которой по данным различных авторов $k_4 = (1 \div 3) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, а также реакция



где $k_{10} \simeq (4 \div 5) \cdot 10^{-7}$ см³/с согласно [6]. Величины k_4 и k_{10} хорошо согласуются с полученными в данной работе коэффициентами рекомбинации.

Поступила в редакцию
10/VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Calcote. 9-th Symp. (Internat.) on Combustion, 1962, p. 622.
2. В. М. Захарова, Ю. М. Каган и др. ЖТФ, 1960, XXX, 4, 442.
3. В. И. Твердохлебов. Докт. дис. М., 1967.
4. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, XXXVIII, 7, 1784.
5. Д. Бейтс, А. Далгарно. Атомные и молекулярные процессы. М., Мир, 1964.
6. M. A. Biondi, T. R. Connor, C. S. Weller. 10-th Symp. (Internat.) on Combustion, 1964, p. 579.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГОРЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В ВОДОРОДЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ НИЖЕ АТМОСФЕРНОГО

Э. В. Агабабян, С. Л. Харагян, А. Г. Мержанов
(Ереван)

Исследование механизма горения пористых металлических образцов в газообразной среде имеет важное значение как для развития теории фильтрационного горения [1], так и для разработки эффективной технологии получения тугоплавких неорганических соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Среди большого класса систем переходный металл — неметалл особый интерес представляют гидриды переходных металлов, синтез которых в режиме горения происходит в условиях сильной диссоциации продуктов, в результате чего, как отмечено в [3, 4], во фронте горения образуются несильно прогидрированные продукты, а образование стехиометрических гидридов (например, дигидридов титана и циркония) происходит при остывании сгоревшего образца из-за смещения термодинамического равновесия. Такой характер протекания процесса приводит к необходимости изучения термодинамического равновесия в системах переходный металл — водород применительно к условиям горения. В работе [5] на примере системы Ti — H₂ показана плодотворность такого подхода для установления истинной природы недогорания и для расчета основных характеристик горения.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по термодинамическому равновесию и горению в системе Zr — H₂ при давлениях водорода ниже атмосферного и на основании сопоставления полученных результатов сделаны определенные выводы о механизме горения.

Эксперименты проводились на порошках циркония различных марок (М-43 и М-41) и фракций ($d \sim 50, 100, 150, 250, 630$ мкм) в диапазоне давлений водорода 50—600 торр. Методика эксперимента основана на регистрации изменения давления водорода в системе постоянного объема и подробно описана в [5].

Результаты эксперимента

Равновесие в системе Zr — H₂. Зависимость равновесного состава от температуры изучалась в температурном интервале 0—1000°С, в изобарных условиях ($p_{H_2} = 50, 100, 200, 400, 600$ торр). Изобарные кривые,