

торого реакция карбидизации не в состоянии конкурировать с реакцией гидрирования, и существует одно возможное направление протекания процесса.

Таким образом, при взаимодействии в трехкомпонентной системе титан — углерод — водород обнаружена неединственность стационарного распространения зоны горения в зависимости от условий поджигания. В то же время следует отметить одно обстоятельство, не учтенное теорией и требующее дальнейшего изучения,— экспериментальные факты свидетельствуют о том, что от условий инициирования может зависеть не только стационарный режим волны горения, но и критические условия смены режимов.

Поступила в редакцию 15/XII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1981, 17, 4, 24.
2. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ГОРЯЩЕЙ ЧАСТИЦЫ МАГНИЯ

*А. В. Флорко, С. В. Козицкий, А. Н. Золотко, В. В. Головко
(Одесса)*

Многочисленные исследования горения частиц металлов (в частности, магния) показали [1—7], что образование конденсированных частиц оказывает существенное влияние на скорость горения. Из расчетов [4—6] и экспериментов [8] следует, что между зоной горения и каплей магния существует зона конденсации, где плотность частиц практически постоянна в стационарном режиме горения [8]. Это означает, что установленось равенство потоков образования конденсированных частиц окиси магния и их ухода к поверхности капли и в окружающее пространство. Учет этого процесса в различных теоретических работах проводится по-разному [3—5, 7], но везде исходят из уравнений тепло- и массообмена.

С другой стороны, процессы горения сопровождаются интенсивной ионизацией [9], приводящей к возникновению заряженных частиц с существенно различными подвижностями (электроны, ионы, заряженные конденсированные частицы). Различие в величинах подвижности может приводить к нарушению нейтральности пламени горящей частицы, что вызывает возникновение локальных электрических полей [9—11]. Последнее может инициировать дополнительный перенос массы и энергии между различными зонами горения. Исследования характеристик заряженных конденсированных частиц, локальных электрических полей, возникающих при горении частиц магния, их влияния на процессы массопереноса составляют цель настоящей работы, являющейся продолжением экспериментов, описанных в [8].

Авторы исходят из парофазной модели горения частиц магния. Внутренняя зона конденсации и зона химического реагирования удалены от поверхности капли на расстояния $\sim 2r_0$ и $\sim 3r_0$ соответственно (r_0 — радиус частицы) [8]. Внешняя зона конденсации разрушается конвективными потоками, поэтому она не наблюдается.

Методика эксперимента

Для выяснения влияния электрофизических процессов на механизм массопереноса необходима информация об электрических характеристиках заряженных частиц и о пространственном распределении электри-

ческого потенциала. Разработана импульсная методика, позволяющая измерять подвижности заряженных частиц, величину и знак заряда, судить о скорости образования этих частиц. Объект исследования помещался в

межэлектродное пространство плоского конденсатора, к пластинам которого прикладывалось импульсное напряжение прямоугольной формы. При появлении импульса напряжения в цепи начинал протекать электрический ток, однако он не мог сразу достичь своего максимального значения из-за наличия в пламени заряженных частиц с различной подвижностью. Первоначально ток обусловливается электронным компонентом, затем подключаются атомарные и молекулярные ионы и лишь потом крупные частицы — заряженные продукты конденсации. Это обстоятельство позволило выделить вклады различных носителей заряда в общий токоперенос, определить их подвижности и другие характеристики.

Блок-схема установки показана на рис. 1. Задающий генератор 1 формирует прямоугольные импульсы с длительностью $\tau = 100 \text{ мкс} \div 1 \text{ с}$ и с частотой следования $f = 1 \text{ Гц} \div 1 \text{ кГц}$. Импульсы усиливаются подмодулятором 2 и модулятором 3 до значения $U = 1 \div 4 \text{ кВ}$ и подаются на конденсатор 4 с плоскопараллельными пластинами, расстояние между которыми меняется с помощью микрометрического винта ($d = 1 \div 4 \text{ см}$). Частицы магния 5 диаметром от 2 до 5 мм помещались между пластинами и поджигались пламенем горелки 7. Импульсы тока и напряжения снимались с шунта 8 и делителя 6 и подавались на вход двухлучевого осциллографа 9, с экрана которого импульсы фотографировались.

Изучение пространственного распределения электрического потенциала проводилось в отсутствие внешнего электрического поля с помощью электростатического зонда (цилиндрический электрод диаметром 80 мкм, выступающий на 100 мкм из кварцевого капилляра). Частица магния заземлялась, поэтому распределение потенциала в пространстве измерялось относительно потенциала капли. Сигнал с зонда подавался на усилитель с входным сопротивлением 10^9 Ом и записывался на скоростном самописце Н-338-4П. Вся система помещалась в электростатический экран. Зонд совершил возвратно-поступательное движение через все зоны горения. Частота сканирования зонда подбиралась такой, чтобы его перегрев не приводил к термоэлектронной эмиссии. Время прохождения зонда через все зоны горения не превышало 0,1 с. Для сравнения укажем, что время горения частицы магния составляло несколько секунд, а постоянная времени системы $-5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$.

В процессе работы поверхность зонда покрывалась продуктами конденсации, что приводило к искажению формы регистрируемых импульсов. Однако первые 2—3 импульса менялись весьма мало. По ним и судили о пространственном распределении потенциала (пространственная разрешающая способность устройства $\sim 0,1 \text{ мм}$).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Характерная осциллограмма импульса тока, возникающего при горении частицы магния, приведена на рис. 2. Временную зависимость тока можно объяснить следующим образом. В отсутствие поля равновесная концентрация заряженных частиц определяется скоростью их образования и исчезновения за счет рекомбинационно-диффузационных процессов. Сначала ток будет обусловливаться наиболее подвижными частицами — электронами и ионами ($i = i_e + i_i$). Затем электрическое поле увлекает более крупные частицы — продукты конденсации и т. п., по-

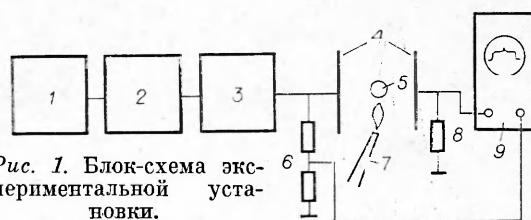


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

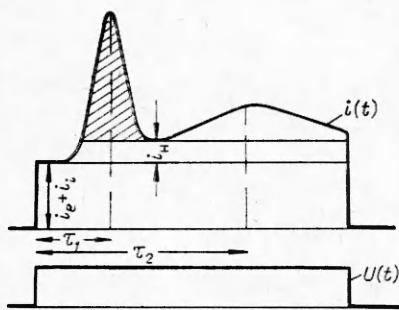


Рис. 2. Осциллограмма импульса тока $i(t)$ и напряжения $U(t)$, $i_e + i_i$ — составляющая тока, обусловленная ионно-электронным компонентом; i_n — ток насыщения; τ_1 , τ_2 — времена достижения максимумов тока.

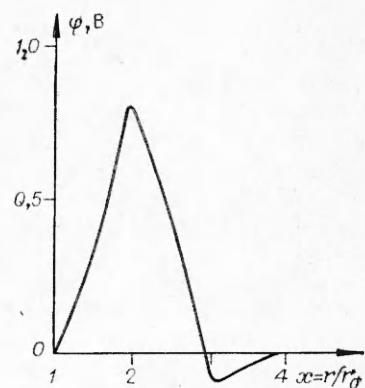


Рис. 3. Пространственное распределение электрического потенциала φ вокруг горящей частицы магния.

этому на осциллограмме наблюдается увеличение тока. Это приводит к понижению равновесной концентрации и дальнейшему уменьшению величины тока. При достаточно больших полях ток определяется темпом генерации частиц этого сорта и выходит на насыщение ($i = i_e + i_i + i_n$). Второй максимум связан с образованием частиц при горении с еще меньшей подвижностью и объясняется аналогично.

Наличие двух максимумов на импульсе тока свидетельствует о бимодальной функции распределения частиц по подвижностям и, вероятно, по размерам. Действительно, измерения с помощью электронного микроскопа показали, что на пластине с положительным потенциалом осаждались частицы со средним размером 0,34 мкм, несущие отрицательный заряд, а на отрицательной пластине — положительно заряженные частицы со средним размером 0,075 мкм. Обе фракции имели кубическую форму, что находится в соответствии с данными работ [12, 13].

Уменьшение длительности импульса позволило исключить влияние частиц, ответственных за появление второго максимума. Оказалось, что при этом конденсированные частицы переносятся на пластину с отрицательным потенциалом. Следовательно, первый максимум обусловлен положительными частицами, а второй — отрицательными.

Поскольку частицы могут заряжаться в электрическом поле, для установления факта образования заряженных конденсированных частиц при горении горящая капля опускалась под срез плоского конденсатора. Установлено, что и в этом случае происходит разделение зарядов. Поскольку расстояние до конденсатора было достаточно велико, электронно-ионный компонент успевал прорекомбинировать. Следовательно, разделение продуктов сгорания свидетельствует о том, что заряженные частицы возникают при горении.

Для определения среднего заряда, переносимого частицей данного сорта, находилась масса частиц, осевших на соответствующей пластине конденсатора, и суммарный заряд Q , перенесенный ими. Зная средний размер частицы и плотность оксида магния, по суммарной массе находились число частиц N , а затем средний заряд $q = Q/N$.

Подвижности заряженных частиц вычислялись по формуле

$$b_i = d/2\tau_i E = d^2/2\tau_i U, \quad (1)$$

где d — расстояние между пластинами; E — напряженность электрического поля; U — амплитуда импульсов напряжения; τ_i — время достижения максимумов тока ($i = 1, 2$; см. рис. 2). Варьирование напряженности поля $E = 2 \cdot 10^4 \div 6 \cdot 10^4$ В/м оставляло практически неизменной величину подвижности, что свидетельствует о справедливости дрейфово-

го приближения. Это дает основание предполагать отсутствие зависимости заряда конденсированных частиц от величины внешнего поля.

В таблице приведены результаты измерений характеристик конденсированных частиц. Эксперименты проводились в воздухе при атмосферном давлении.

С помощью электростатического зонда в отсутствие внешнего электрического поля измерено пространственное распределение электрического потенциала относительно капли магния. По оси абсцисс на рис. 3 отложена приведенная координата $x = r/r_0$ (r_0 — радиус частицы). Из рисунка видно, что при удалении от поверхности капли наблюдается рост потенциала, который вблизи $x = 1,8 \div 2,2$ достигает максимального значения. Этой области пространства соответствует зона конденсации [8]. Затем потенциал уменьшается и вблизи $x = 3$ становится равным нулю. Здесь, как показали спектральные измерения [8], находится зона реакции. При дальнейшем увеличении x потенциал меняет знак. Отрицательное значение потенциала при $x > 3$ можно интерпретировать как существование избыточного отрицательного заряда с внешней стороны зоны реакции. Однако это может быть связано и с перезарядкой входной емкости устройства.

Для адекватной трактовки результатов эксперимента для $x > 3$ необходимы дополнительные измерения, требующие еще большего повышения входного сопротивления и уменьшения входной емкости схемы. Положительный знак потенциала при $1 < x < 3$ свидетельствует в пользу существования положительного пространственного заряда в этой области. Кроме того, результаты киносъемки показали, что во время действия импульса внешнего электрического поля отрицательно заряженные частицы движутся с внешней стороны зоны горения, в то время как положительно заряженные частицы формируют поток с внешней и внутренней областей, что сопровождается при больших полях прорывом зоны горения. Положительно заряженные частицы могут попасть во внешнюю область благодаря массовому потоку от частицы и существованию электрического поля между зонами конденсации и горения (см. рис. 3, где $|E_{23}| = \text{grad } \varphi$ направлен от частицы при $2 < x < 3$). В области $1 < x < 2$ $|E_{12}| = \text{grad } \varphi$ направлен к частице, обуславливая перенос конденсата к ее поверхности. Причем, как видно из рис. 3, $|E_{12}| > |E_{23}|$. Таким образом, горящая частица магния представляет собой сложное в электрическом отношении образование со слоистой структурой пространственного заряда. Положительно заряженные частицы образуются во внутренней зоне конденсации.

Следует отметить, что результаты измерений потенциала могут быть занижены на величину порядка kT_e (T_e — электронная температура) [14]. Эта величина при условии локального термодинамического равновесия не может превышать $0,2 \div 0,3$ В.

Обсудим вопрос о возможности переноса конденсированных частиц за счет их дрейфа во внутреннем электрическом поле $E_{\text{вн}}$, который может обеспечить баланс числа частиц в зоне конденсации. Проведем верхнюю оценку величины $E_{\text{вн}}$, предполагая, что заряженные частицы «гибнут» лишь за счет дрейфа к поверхности капли в этом поле. В стационарном случае

$$\Delta N_{\text{об}} = \Delta N_y, \quad (2)$$

где $\Delta N_{\text{об}}$ и ΔN_y — число частиц, образующихся в зоне конденсации и уходящих из зоны конденсации к капле в единицу времени соответственно.

$a, \text{ мкм}^*$	Знак за- ряда	$q \cdot 10^{19}, \text{ Кл}$	$\sigma \cdot 10^8, \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$
0,075	+	$9 \div 10$	8
0,34	-	$800 \div 1000$	3

* a — размер осаждающихся частиц.

Величину $\Delta N_{\text{об}}$ можно оценить по величине тока насыщения для положительных частиц (см. рис. 2) и по их заряду q_+

$$\Delta N_{\text{об}} = i_{\text{n}} / q_+. \quad (3)$$

Поток уходящих частиц в дрейфовом приближении

$$\Delta N_y = n_+ S b_+ E_{\text{вн}}, \quad (4)$$

где n_+ — концентрация положительно заряженных частиц; S — площадь поверхности зоны конденсации; b_+ — подвижность частиц в области между поверхностью капли и зоной горения (область A).

С учетом температурной зависимости подвижности имеем

$$b_+ = b_+^0 \sqrt{T_0/T_c} = 0,4 b_+^0, \quad (5)$$

где b_+^0 — измеренная величина подвижности положительных конденсированных частиц при $T = T_0$ ($T_0 = 300$ К — температура в условиях эксперимента, $T_c = 1800$ К — средняя температура в области A).

Число частиц в зоне конденсации по порядку величины определяется зарядом $Q = S l dt$, переносимым конденсированными частицами при наложении внешнего электрического поля (см. заштрихованную область рис. 2). Чтобы исключить влияние объемного заряда, накапливающегося между пластинами конденсатора, уменьшалась скважность импульсов. Таким образом, концентрацию положительно заряженных частиц можно определить из соотношения

$$n_+ \sim Q / S l q_+, \quad (6)$$

где l — толщина зоны конденсации ($l \sim 0,2$ мм [8]). Подставляя (3)–(6) в уравнение баланса (2), можно получить

$$E_{\text{вн}} \sim i_{\text{n}} l / Q b_+. \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет оценить напряженность внутреннего электрического поля, необходимого для обеспечения уравнения баланса числа частиц при сделанных выше предположениях. Как показали результаты экспериментов, величина тока насыщения $i_{\text{n}} \approx 0,5 \cdot 10^{-6}$ А при напряженности внешнего электрического поля $E = (2 \div 6) \cdot 10^4$ В/м, а величина суммарного заряда Q , переносимого конденсированными частицами за время действия импульса напряжения, $-5 \cdot 10^{-8}$ Кл. С учетом опытных данных, представленных в таблице, расчетная величина $E_{\text{вн}} = (5 \div 10) \cdot 10^2$ В/м. С другой стороны, из результатов зондовых измерений (см. рис. 3) $E_{\text{вн}} \sim 0,8/r_0$ [В/м]. Учитывая, что эти эксперименты проводились с частицами $r_0 = 1,5 \div 2$ мм, получаем $E_{\text{вн}} \sim (4 \div 6) \cdot 10^2$ В/м. Таким образом, результаты оценочных расчетов и измерений находятся в удовлетворительном согласии, а это означает, что продукты конденсации могут переноситься на поверхность капли металла за счет дрейфа во внутренних электрических полях.

Как следует из работы [5], непосредственно у поверхности горящей частицы магния конденсированный окисел накапливаться не может, поскольку сносится массовым потоком газа. Интересно сравнить скорость дрейфа заряженных конденсированных частиц окиси магния во внутреннем электрическом поле с линейной скоростью массового оттока газа от частицы.

Величина возникающего конвективного потока I_k может быть найдена как разность полного массового потока I_n и собственно диффузионного I_d потока паров магния. I_n и I_d определяются из решения системы основных уравнений, описывающих процесс горения легокипящих металлов [3]. Тогда максимальная линейная скорость конвективного потока будет:

$$v_{\text{max}} = I_k R T_m / 4\pi r_0 p,$$

где R — универсальная газовая постоянная; T_m — температура капли магния; p — давление насыщенных паров магния.

Оценка скорости массового потока газа дает величину $v_{\max} \sim 0,6 \times 10^{-2}$ м/с, тогда как скорость дрейфа положительно заряженных конденсированных частиц окиси магния оказалась $\sim 0,3 \cdot 10^{-2}$ м/с. Как видно, по порядку величины эти скорости сравнимы.

Таким образом, наряду с переносом конденсированных продуктов сгорания магния конвективным потоком от капли существует и перенос заряженных конденсированных частиц к капле, обусловленный их дрейфом во внутреннем электрическом поле, возникающем при горении. Учет указанного процесса может улучшить согласие расчетного и экспериментально наблюдаемого времени горения частиц магния.

Авторы выражают благодарность В. Г. Шевчуку и Я. И. Вовчуку за обсуждение результатов работы.

Поступила в редакцию 13/VIII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Cassel, I. Leibman. Comb. Flame, 1962, 6, 3.
2. Г. Бржустовский, И. Глассмен.— В кн.: Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.
3. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
4. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ПМТФ, 1974, 4.
5. М. А. Гуревич, А. Я. Лукин и др. ПМТФ, 1977, 4.
6. Г. К. Ежовский, А. С. Мочалова и др.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
7. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
8. А. В. Флорко, А. И. Золотко и др. ФГВ, 1982, 18, 1.
9. Дж. Даутон, Ф. Вайнберг. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
10. Г. М. Кидин, Г. М. Махвидадзе. ФГВ, 1976, 12, 6.
11. Б. С. Фиалков, Н. Д. Щербаков, В. Т. Плицын. ФГВ, 1978, 14, 3.
12. В. П. Грачухо, А. М. Степанов, А. А. Хватцев. ФГВ, 1976, 12, 4.
13. М. Е. Деревяга, Л. И. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1978, 15, 5.
14. Методы исследования плазмы/Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. М.: Мир, 1971.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ИОНОВ В ПРОПАНО-ВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕНАХ, ГОРЯЩИХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Н. Д. Щербаков

(Караганда)

Современная теория горения не учитывает влияние заряженных частиц, хотя и очевидно, что даже в теплофизику процесса ионизационно-рекомбинационные явления должны вносить существенные корректизы. Большое количество наблюдающихся в углеводородных пламенах разновидностей молекул и атомов, радикалов и ионов [1—4], по-видимому, можно объяснить последовательностью химических реакций, включающих и ионизацию в особых зонах пламени [5, 6].

Рассмотрим предпосылки для создания схемы возможного механизма ионных превращений. Изучение распределений ионов [7] показало, что они разделены относительно структурных элементов на две группы: к первой относятся углеводородные, располагающиеся внутри «голубого» конуса, ко второй — кислородсодержащие, находящиеся вне «голубого» конуса. Прежде всего необходимо рассмотреть структурные элементы пламени развития электронно-ионных процессов и их взаимосвязи с основными физико-химическими параметрами.

Результаты хроматографического изучения распределения нейтральных молекул в пламени углеводородных топлив [8] показали, что расходование исходных молекул топлива и окислителя начинается при низких температурах перед фронтом горения с образованием при этом значительного количества CO₂, CO, H₂ уже на ранних стадиях горения, что