

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Раушенбах. Вибрационное горение. М., ГИФМЛ, 1961.
2. С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964.
3. Р. Хаазе. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967.
4. Д. Н. Зубарев. Неравновесная статистическая термодинамика. М., «Наука», 1971.
5. М. Клейн. В сб. Термодинамика необратимых процессов. М., ИЛ, 1962.
6. И. С. Боровков. ИФЖ, 1974, XXVI, 4.
7. Дж. Рэлей. Теория звука. Т. II. М., ГИТТЛ, 1955.
8. П. Гленсдорф, И. Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., «Мир», 1973.

УДК 536.462

ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

Ю. С. Иващенко, Ю. Г. Коробченко, Т. С. Бондаренко
(Красноярск)

Вопрос об «отрыве» электронной температуры в зоне химических реакций углеводородного пламени постоянно привлекает внимание исследователей и является еще дискуссионным. В работах [1—3] и др. приведены результаты измерений электронной температуры, значение которой достигают 10 000—30 000 К. В то же время имеется ряд работ [4—8], в которых отрыв электронной температуры от газовой оценивается величиной не более 300—500 К. В связи с этим представляет интерес изучение электронной температуры углеводородного пламени с привлечением новых инструментальных средств.

В работе дан теоретический анализ условий отрыва электронной температуры пламени в случае стационарной химической ионизации и приведены результаты измерений температуры по тепловым шумам пламени с помощью емкостного преобразователя.

1. Основным источником нарушения термодинамического равновесия в углеводородных пламенах (в отсутствие электрического поля) является процесс химической ионизации, сопровождающийся появлением «горячих» электронов в зоне химических реакций. Зона реакций может быть локализована или распределена по объему газа за счет реакций дожигания.

Рассмотрим электронный газ, состоящий из двух групп электронов — термализованных электронов, образовавшихся в результате изотермических процессов ионизации (термическая ионизация, термоэлектронная эмиссия) и нетермализованных («горячих») электронов, появившихся в результате химических реакций.

Средняя энергия электронного газа равна

$$\varepsilon_e = \frac{n_+ \varepsilon_+ + n_x \varepsilon_x}{n_e}, \quad (1)$$

где n_+ , n_x , ε_+ и ε_x — концентрация и средние энергии термализованных и «горячих» электронов; $n_e = n_+ = (n_+ + n_x)$ — общая концентрация электронов, равная числу положительных ионов n_+ .

Уравнения рекомбинации и релаксации электронов в пламени имеют вид

$$dn_x/dt = -\alpha n_+ n_x \quad (2)$$

и

$$d\varepsilon/dt = -\beta(\varepsilon - \varepsilon_+), \quad (3)$$

где α и β — коэффициенты рекомбинации и релаксации.

Найдем среднюю энергию «горячих» электронов

$$\varepsilon_x = \frac{\int_{\varepsilon_T}^{\varepsilon_0} \varepsilon S(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_T}^{\varepsilon_0} S(\varepsilon) d\varepsilon}, \quad (4)$$

где ε_0 — начальная энергия «горячих» электронов, $S(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям.

Рассматривая малый фазовый объем, из уравнения неразрывности после ряда преобразований можно получить

$$\varepsilon_x = \varepsilon_T \frac{\int_0^\delta \Lambda^{\gamma-1} \left(\frac{d\Lambda}{2-\Lambda} \right)}{\int_0^\delta \Lambda^{\gamma-1} \frac{(\Lambda-1)^2}{(2-\Lambda)} d\Lambda}, \quad (5)$$

где $\delta = 1 - (\varepsilon_T/\varepsilon_0)^{1/2}$; $\Lambda = 1 - (\varepsilon_T/\varepsilon)^{1/2}$; $\gamma = \alpha n_+/\beta$, α и β взяты при $\varepsilon = \varepsilon_T$.

Интегралы в уравнении (5) в общем виде через элементарные функции не выражаются. Разлагая подынтегральные функции в ряды и интегрируя, получим

$$\varepsilon_x = \varepsilon_T \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\delta^{\gamma+n}}{(\gamma+n) 2^{n+1}}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\delta^{\gamma+n}}{(\gamma+n) 2^{n+1}} - \frac{\delta^{\gamma+1}}{\gamma+1}}, \quad (6)$$

где $\gamma > 0$ и $0 < \delta < 1$. В силу малости γ выражение (6) в первом приближении будет иметь вид

$$\varepsilon_x \approx \varepsilon_T + 2\delta\gamma\varepsilon_T. \quad (7)$$

Представим теперь среднюю энергию ε_x в виде

$$\varepsilon_x = \varepsilon_T + \Delta\varepsilon, \quad (8)$$

где $\Delta\varepsilon$ — величина, на которую энергия «горячих» электронов превышает энергию термализованных электронов. Подставляя (8) в (1) и учитывая, что $n_T = (n_e - n_x)$, запишем

$$\varepsilon_e = \varepsilon_T + \frac{n_x}{n_e} \Delta\varepsilon. \quad (9)$$

Заметим, что всегда $n_x/n_e \leq 1$.

Переходя к относительному превышению электронной температуры над газовой, найдем

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{n_x}{n_e} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_T}. \quad (10)$$

Тогда из уравнений (7)–(9) с учетом $\gamma = \alpha n_e/\beta$ (при $n_+ = n_e$) получим

$$\frac{n_x}{n_e} \Delta\varepsilon = 2\delta\varepsilon_T \frac{n_x}{n_e} \frac{\tau_{pe\bar{n}}}{\tau_{pek}}, \quad (11)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = 2\delta \frac{n_x}{n_e} \frac{\tau_{pe\bar{n}}}{\tau_{pek}} \leq 2\delta \frac{\tau_{pe\bar{n}}}{\tau_{pek}}, \quad (12)$$

где $\tau_{\text{рел}} = 1/\beta$ — время релаксации электронов по энергии; $\tau_{\text{рек}} = 1/\alpha n_e$ — время рекомбинации электронов. Величины α и β взяты при $\epsilon = \epsilon_T$. Из уравнения (12) следует, что по мере увеличения n_e , например, за счет введения в пламя щелочных металлов величина $\Delta T/T$ уменьшается пропорционально $1/n_e$.

Рассмотрим практический пример. В углеводородном пламени низкого давления при концентрации электронов $n_e = 10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и коэффициенте рекомбинации $\alpha = 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ времена релаксации и рекомбинации составляют $\tau_{\text{рел}} \approx 10^{-8} \text{ с}$ [8, 9] и $\tau_{\text{рек}} \approx 10^{-3} \text{ с}$ [10]. Задаваясь начальной энергией «горячих» электронов $\epsilon_0 = 4\epsilon_T$, из выражения (12) получим $\Delta T/T \leq 10^{-5}$, т. е. практически отрыв электронной температуры от газовой отсутствует.

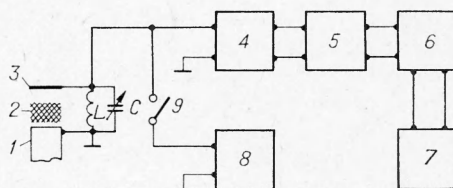
Таким образом, из-за различия во временах релаксации и рекомбинации часть «горячих» электронов оказывается термализованной раньше, чем они успевают рекомбинировать. В результате электроны, образовавшиеся в процессе химических реакций, накапливаются на равновесных энергетических уровнях. Появляющиеся в процессе стационарной хемионизации быстрые электроны составляют, таким образом, небольшую часть по сравнению с уже термализованными электронами и поэтому слабо влияют на среднюю температуру электронного газа. Уменьшению доли «горячих» электронов способствуют также изотермические механизмы ионизации.

2. Для измерения температуры электронной компоненты пламени использовался шумовой метод. В случае максвелловского распределения электронов по скоростям шумовая температура совпадает с электронной. При отклонении функции распределения от максвелловской шумовая температура более точно характеризует среднюю энергию электронов, нежели электронная температура, определенная с помощью зондов Лэнгмюра, поскольку слабо зависит от формы функции распределения [11].

Измерение шумовой температуры электронов пламени осуществлялось путем измерения активного сопротивления и тепловых шумов пламени, вносимых в резонансный колебательный контур с помощью неконтактного емкостного преобразователя.

Рис. 1. Блок-схема измерений шумовой температуры пламени.

1 — горелка (электрод); 2 — пламя; 3 — электрод; 4 — предусилитель; 5 — селективный микровольтметр; 6 — квадратичный детектор с фильтром низких частот; 7 — индикатор; 8 — измеритель добротности; 9 — переключатель.



На рис. 1 дана схема расположения электродов преобразователя и блок-схема измерений, на рис. 2 — эквивалентная схема неконтактного емкостного преобразователя, включенного в колебательный LC-контур.

Анализ схемы приводит к выражению для активного сопротивления R_a , вносимого пламенем в контур при резонансе

$$R_a = R \left(1 + \frac{C_2}{C_1} \right)^2 + \frac{1}{\omega^2 C_1^2 R}, \quad (13)$$

где R — сопротивление пламени; C_1 — емкость связи электродов преобразователя с пламенем; C_2 — емкость пламени; ω — резонансная частота.

Связь вносимого активного сопротивления R_a и среднеквадратичного напряжения теплового шума \bar{u}_T^2 в контуре с величиной шумовой температуры электронов пламени $T_{\text{ш}}$ выражается известным соотношением Найквиста

$$\bar{u}_T^2 = 4kR_a T_{\text{ш}} \Delta f, \quad (14)$$

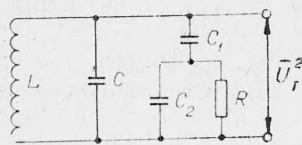


Рис. 2. Эквивалентная схема измерительной цепи.

где k — постоянная Больцмана; Δf — полоса частот, в которой усиливается тепловой шум. Собственными шумами контура в выражении (14) для простоты пренебрегаем.

Анализ характера усреднения шумовой температуры емкостным преобразователем приводит к выражению

$$T_{ш} = \frac{\int T_{ш}(x) \Phi(x) dx}{\int \Phi(x) dx}, \quad (15)$$

где $\Phi(x) = \frac{\rho(x)}{1 + \omega^2 a^2 \rho^2(x)}$; ρ — удельное сопротивление пламени; a — емкость единичного объема пламени. Из соотношения (15) видно, что вклады различных областей пламени в величину шумовой температуры $T_{ш}$ будут различны. Наибольший вклад будут давать те области, где функция $\Phi(x)$ максимальна. Легко получить условие максимума $\Phi(x)$

$$\rho_{\max} = 1/\omega a. \quad (16)$$

Таким образом, участки пламени, обладающие удельным сопротивлением $\rho \ll 1/\omega a$ и $\rho \gg 1/\omega a$, будут давать незначительный вклад в эффективную шумовую температуру. Учитывая, что емкость единичного объема пламени равна $a = \epsilon_n \epsilon_v$ и переходя к удельной электропроводности σ , с учетом $\epsilon_n \approx 1$ и $\epsilon_v = 8,86 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, получим

$$\sigma_{\max} = 0,56 \cdot 10^{-10} f, \quad (17)$$

где f — частота, Гц. Так, например, на частоте 10 МГц максимальный вклад в шумовую температуру будут давать участки пламени с электропроводностью $\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$ Ом/м. Изменяя рабочую частоту шумового термометра, можно селективно измерять электронную температуру отдельных участков пламени, отличающихся по концентрации электронов, т. е. осуществлять структурную температурографию пламени.

Исследовалось ацетилено-кислородное пламя при давлении 20—25 мм рт. ст. Одним электродом емкостного датчика служило латунное основание горелки, другим — пластина из титана размером 7×40 мм, помещенная над основанием горелки на расстоянии 30 мм. Полная емкость датчика составляла ~ 4 пФ. Горелка плоского пламени помещалась в барокамеру. Воспламенение горючей смеси осуществлялось электрической искрой. Наличие темной зоны между основанием горелки и пламенем исключало электрический контакт между ними.

Измерения шумовой температуры ацетилено-кислородного пламени производились в диапазоне частот от 10 до 130 МГц. Вносимое в измерительный контур сопротивление потерь контролировалось в диапазоне 10—30 МГц измерителем добротности Е4-4 и в диапазоне 40—130 МГц измерителем добротности Е9-5. Усиление теплового шума производилось широкополосным предусилителем и селективными микровольтметрами В6-1 (10—30 МГц) и WMS-2А (40—130 МГц). На выходе микровольтметров использовался квадратичный детектор с фильтром низких частот, аппроксимирующий квадратичную характеристику с погрешностью $\leq 1\%$. В качестве индуктивности L использовались комплекты сменных катушек индуктивностей куметров Е4-4 и Е9-5.

Шумовой термометр калибровался по собственным шумам измерительного контура. Величина измеряемой температуры определялась по формуле

$$T_{ш} = T_0 \left[1 + \frac{(\bar{u}_x^2 - \bar{u}_0^2)}{\bar{u}_0^2} \cdot \frac{Q_k}{(Q_k - Q_{\text{общ}})} \right], \quad (18)$$

где T_0 — комнатная температура измерительного контура; Q_k — начальная добротность контура; $Q_{\text{общ}}$ — добротность контура с внесенными потерями; u_t^2 — шумовой сигнал датчика с пламенем; u_0^2 — шумовой сигнал датчика при $Q_{\text{общ}}$ и T_0 . Параллельно с измерениями шумовой температуры производились контрольные измерения температуры пламени с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20.

На рис. 3 приведена частотная зависимость температуры для разряженного ацетилено-кислородного пламени при разных режимах горения.

Режим 1 характеризуется расходами ацетилена и кислорода 0,8 и 1,2 л/мин, близкими к стехиометрическому отношению, а также максимальной температурой пламени $T_{\text{max1}} = 1950$ К. В режиме 2 расходы ацетилена и кислорода составляют 0,8 и 0,7 л/мин соответственно. В последнем режиме наблюдается коптящее пламя с максимальной температурой $T_{\text{max2}} = 1560$ К. На рис. 3 дана также шкала концентраций электронов в пламени, вычисленная по значениям электропроводности,

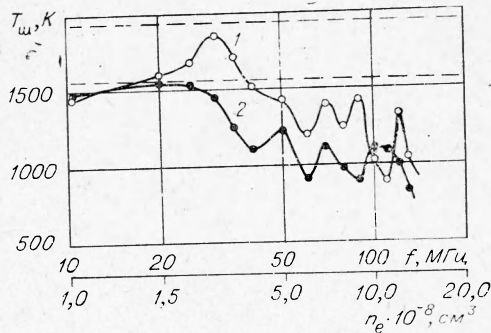


Рис. 3. Спектр шумовой температуры электронов пламени при разных режимах горения.

полученным с помощью (17). В расчетах принималось сечение соударений электронов с нейтральной компонентной пламени, равное $\sim 10^{-15}$ см².

На низких частотах (< 20 МГц) измеренная температура соответствует, по-видимому, охлажденным (наружным) областям пламени. По мере роста частоты шумовая температура возрастает, приближаясь к максимальной температуре пламени. При этом максимум в режиме 1 достигается на частоте 30 МГц и в режиме 2 — на частоте 20 МГц. Соответствующие концентрации электронов равны $\sim 2 \cdot 10^8$ и $\sim 1,5 \cdot 10^8$ см⁻³. Смещение максимума температуры в режиме 1 в сторону более высоких частот вызвано увеличением электропроводности зоны продуктов сгорания вследствие повышения температуры пламени.

При дальнейшем увеличении частоты, т. е. по мере перехода к более высоким концентрациям электронов, шумовая температура уменьшается. Это свидетельствует о наличии участков пламени с высокой концентрацией электронов, но низкой температурой. Подобное явление может быть характерно лишь для зоны химической ионизации, в которой, как известно, максимум ионизации предшествует максимуму температуры газа. Именно в этих областях пламени были измерены с помощью зондов высокие значения электронной температуры. Однако, как следует из рис. 3, во всем исследуемом диапазоне частот шумовая температура электронов не превышает максимальную температуру пламени и снижается в областях хемиионизации. При этом характерной особенностью зоны хемиионизации является ее температурная неоднородность.

Таким образом, отрыв электронной температуры в углеводородном пламени с точки зрения статистического понятия температуры отсутствует. При этом не исключается существование группы «горячих» электронов, являющейся, по-видимому, довольно малочисленной. Наблюдаемые в опытах с зондами высокие значения электронной температуры можно объяснить лишь методическими ошибками. Так, завышение измеряемой температуры возможно при охлаждении плазмы пламени зондом и появлении в пограничном слое значительного количества отрицательных ионов за счет явления прилипания электронов [12]. Кажущееся повышение измеряемой электронной температуры возможно при загрязнении поверхности зонда [13], например, частицами углерода.

Поступила в редакцию 30/IX 1974

