

симости $\tau_r = \varphi(\alpha)$ в сравнении с экспериментальными данными [12] представлена на рис. 4. Как следует из изложенного, подобный характер протекания зависимости связан с уменьшением потоков реагентов при α , близких к единице, вследствие резкого снижения концентрации окислителя по мере выгорания частиц.

Время горения по мере роста d_{s0} возрастает (рис. 5), причем показатель степени в законе $\tau_r = ad_{s0}^n$ лежит в диапазоне $n = 1,5 \div 2,0$. Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных дает возможность сделать вывод о корректности предложенной модели, позволяющей проводить расчеты процессов воспламенения и горения газозвесей частиц металлов в широком диапазоне изменения параметров окислительной среды.

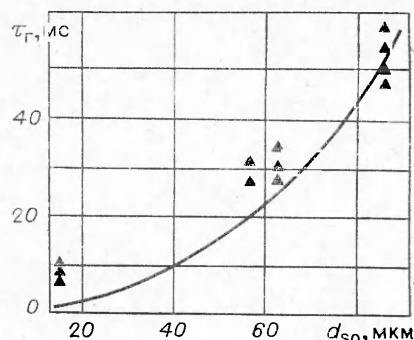


Рис. 5. Зависимость τ_r от d_{s0} ($H_2 + N_2 + O_2$, Al, $p = 40$ бар, $\alpha = 1,05$).

Поступила в редакцию
26/XII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Клячко. Теплоэнергетика, 1966, 8.
2. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1973, 9, 4.
3. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
4. Т. Бржустовский, И. Глассен. — В сб.: Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.
5. А. В. Воронежский, А. В. Сухов, А. П. Шпара. Вопросы двигателестроения/Под ред. В. М. Кудрявцева. Вып. 1. М.: Изд. МВТУ им. Баумана, 1979.
6. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов и др. ФГВ, 1979, 15, 6.
7. А. Г. Блох. Основы теплообмена излучением. М.—Л.: ГЭИ, 1962.
8. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
9. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
10. О. Кубашевский, Б. Голкинс. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
11. Р. К. Рид, Т. К. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
12. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов и др. Вторая Всесоюз. конф. по технологическому горению. Черногловка, 1978.
13. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов и др. Тринадцатая Всесоюз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1979.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ С МЕТАНОМ

О. П. Коробейничев, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон
(Новосибирск)

Знание механизма горения хлорной кислоты и кинетики ее химических реакций имеет важное значение для понимания механизма и создания математической модели горения твердых топлив на основе перхлората аммония. Исследование структуры разреженных пламен хлорной кис-

лоты имеет также большое значение с точки зрения дальнейшего развития и совершенствования методики масс-спектрометрического зондирования пламен, отработки на этой системе вычислительных методов расчета кинетики химических реакций в пламенах, которые затем могут быть применены для расчета кинетики химических реакций в пламенах твердых топлив. Отработку методики удобнее проводить на разреженных пламенах хлорной кислоты, поскольку в этом случае зона горения велика по сравнению с размерами вносимых возмущений.

К настоящему времени опубликовано несколько работ, посвященных изучению пламен хлорной кислоты, в том числе масс-спектрометрическому исследованию структуры этих пламен, стабилизированных на бунзенской горелке [1, 2]. Применяющаяся в [1] методика зондового отбора проб из пламен и дальнейшего анализа не позволяла регистрировать хлористые соединения в пламенах хлорной кислоты. В работе [2] использована методика с молекулярно-пучковым отбором проб из пламен хлорной кислоты, позволившая зарегистрировать даже атомы и свободные радикалы. Однако в [2] не получены температурные профили и профили концентраций, а профили интенсивностей пиков масс носят качественный характер, поскольку в качестве отборников использовались конусы с углом раствора 90° , которые, как показано в [3], вносят существенные искажения в пламя. В литературе поэтому нет количественных данных, описывающих полную химическую структуру пламен хлорной кислоты с горючими. Отсутствие таких данных не позволяет получить сведения о кинетике химических реакций хлорной кислоты в ее пламенах. Цель настоящей работы — получение количественных данных по химической структуре пламен хлорной кислоты в стехиометрических смесях с метаном.

Методика и установка для зондирования пламен хлорной кислоты

Применявшаяся в работе [1] методика с отбором пробы с помощью микрозонда не позволяла проводить анализ таких агрессивных и реакционноспособных соединений, как хлористые соединения. Для решения поставленной задачи разработана, создана и испытана экспериментальная установка (рис. 1), включающая в себя:

- 1) плоскую пирексовую горелку с системами дозированной подачи хлорной кислоты, горючего и инертного разбавителя, контроля расхода компонентов и давления в камере сгорания, поджига горючей смеси, перемещения горелки в вакууме относительно микрозонда;
- 2) кварцевый микрозонд, сочлененный с ионным источником время-пролетного масс-спектрометра (ВПМС);
- 3) микротермомоляр, размещенную вблизи отверстия в зонде;

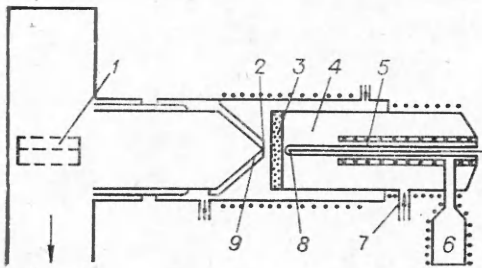


Рис. 1. Схема установки для исследования структуры пламен хлорной кислоты.

4) систему регистрации масс-спектров, температуры, расстояния между зондом и поверхностью горелки.

Отогнанная хлорная кислота заливалась в сосуд 6. При прохождении электрического тока по нихромовой спирали, обвивающей сосуд, кислота нагревается и испаряется. Пары ее проходят по внутренней трубке 5, нагретой до температуры $250-350^\circ\text{C}$, исключая конденсацию кислоты, а за-

тем поступают в смеситель 4, куда по трубке 7 подается смесь аргона с метаном. Аргон и метан поступали в трубку 7 отдельно, их расходы регулировались соответствующими вентилями и измерялись реометрами. Давление в реакторе измерялось ртутным манометром. В смесителе кислота и горючее перемешивались и проходили через пористый фильтр 3, а затем поджигались искрой. Образовывалось плоское пламя голубого цвета. Продукты сгорания и промежуточные соединения через отверстие 100 мкм в кварцевом отборнике 9 (угол раствора 20°) попадают в ионный источник ВПМС 1 и анализируются. Температура в пламени регистрировалась П-образной платина-платинородиевой термопарой 2, сваренной из проволок толщиной 25 мкм (толщина спая 50 мкм). Распределение температуры вдоль реактора измерялось медь-константановой термопарой 8. Расход кислоты определялся катетометром по изменению высоты уровня жидкости в сосуде 6. Пористый фильтр получен спеканием пирексовой крошки с диаметром частиц 0,3—0,5 мм. Диаметр горелки варьировался от 20 до 40 мм.

В экспериментах, результаты которых приведены ниже, диаметр горелки составлял 38 мм. Для перемещения поверхности горелки относительно микрозонда использовалась система (собранная из деталей шприца объемом 100 мл), состоящая из двух притертых друг к другу трубок, способных перемещаться одна относительно другой без нарушения вакуума (это обеспечивалось смазыванием скользящих поверхностей вакуумной смазкой). Одна трубка жестко соединилась с горелкой. Под действием перепада давления горелка двигалась к микрозонду. Равномерность движения со скоростью перемещения 0,1 мм/с достигалась равномерным отпуском горелки с помощью тонкой проволоки, соединенной с системой микрометрический винт — вал двигателя РД-09. Поверхность горелки могла быть приближена вплотную к микрозонду. Для фиксирования этого минимального расстояния (меньше 0,1 мм) между поверхностью горелки и микрозондом использовался стопор, части которого закреплялись на внешних поверхностях обеих трубок. Изменив направление движения вала двигателя, можно было изменить направление движения горелки относительно микрозонда.

Поверхность горелки и микрозонда фотографировалась в проходящем свете через микрофотонасадку, обеспечивающую небольшое увеличение (2—4 раза), киноаппаратом «Конвас» на пленку «Микрат-200». Скорость съемки 10 кадр/с. С помощью второй кинокамеры «Конвас» на кинопленку РФ-3 фотографировался масс-спектр с экрана осциллографической трубки, входящей в индикаторный блок радиотехнической стойки время-пролетного масс-спектрометра МСХ-3А. На валу двигателей обеих кинокамер имелись прерыватели, разрывавшие электрическую цепь после каждого оборота двигателей (соответствующего одному кадру). Электрический ток, протекавший в указанной выше цепи, создавал сигналы, служившие в качестве меток кадров обеих кинокамер. Метки кадров и сигнал термопары записывались на шлейфовом осциллографе. Таким образом, кинокамеры были синхронизированы и каждому положению зонда относительно поверхности горелки соответствовал свой масс-спектр и своя температура. При обработке экспериментальных данных определялись расстояние от поверхности горения до микрозонда, температура в этой точке, масс-спектр, по которому рассчитывались концентрации исходных реагентов и продуктов в этой же точке. Измерения проведены в 75 точках.

В отличие от описанной в [1] методики, разработанная методика обладает следующими преимуществами. Благодаря использованию улучшенной системы напуска (непосредственный напуск в ионный источник) и большой скорости откачки ионного источника масс-спектрометра появилась возможность регистрации всех стабильных соединений (включая

хлористые) в пламенах хлорной кислоты. Благодаря использованию время-пролетного масс-спектрометра, киносъемке микрозонда и регистрации температуры шлейфовым осциллографом процесс измерения микроструктуры пламени занимает несколько десятков секунд, поэтому отпадает необходимость тщательной стабилизации ряда параметров процесса (скорости подачи компонентов, начальной температуры, давления и др.).

Для проведения основных экспериментов проведена градуировка усилителя масс-спектрометра; зависимость сигнала на выходе усилителя (регистрируемого на осциллографической трубке) от сигнала, подаваемого на его вход. Градуировка проводилась по пикам кислорода ($m/e = 32$), аргона (20), метана (15). При изменении аттенюации в 2 раза сигнал на входе усилителя изменялся в 2 раза, а изменение сигнала на выходе определялось путем измерения высоты пиков. По результатам измерений при различных значениях входного сигнала построена градуировочная кривая усилителя.

Расчет мольных долей реагентов и продуктов горения

Продуктами горения стехиометрической смеси HClO_4 с CH_4 являются HCl , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2 , ClO_2 , Cl_2 . В связи с тем, что в масс-спектрах хлорной кислоты и двуокиси углерода имеются пики осколочных ионов, имеющих те же значения m/e , что и молекулярные ионы, образующиеся при ионизации молекул HCl , CO , CO_2 , O_2 , ClO_2 , необходимо проводить корректировку полученных интенсивностей пиков с целью определения значений интенсивностей пиков масс, соответствующих молекулам HCl , CO , CO_2 , O_2 , ClO_2 .

Скорректированные интенсивности пиков масс определялись по формулам

$$\begin{aligned} I_{\text{HCl}} &= I_{36} - \beta_1 I_{83}, & I_{\text{ClO}_2} &= I_{67} - \beta_6 I_{83}, \\ I_{\text{O}_2} &= I_{32} - \beta_2 I_{83}, & I_{\text{CO}_2} &= I_{44} - \beta_3 I_{83}, \\ I_{\text{CO}} &= I_{28} - \beta_4 I_{83} - \beta_5 I_{\text{CO}_2}. \end{aligned}$$

Коэффициенты перед I_{83} и I_{CO_2} находились по масс-спектрам хлорной кислоты и двуокиси углерода.

Следующий этап обработки — получение мольных долей из скорректированных интенсивностей пиков масс. Вычисление мольных долей газовых компонентов проводилось по формуле

$$\alpha_i = \frac{p_i}{n} = \frac{p_i}{p},$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента, которое определяется из интенсивностей пиков масс соответствующих компонентов с использованием найденных экспериментально коэффициентов чувствительностей по формуле: $p_{\text{Ar}} \cdot I_i / I_{20} \cdot p_i = A_i^*$; n — число компонентов.

Определение коэффициентов чувствительности проводилось с использованием данных по интенсивности пиков масс компонентов в масс-спектрах, а также парциальных давлений этих компонентов, определенных по их расходам в условиях струи,

$$A_i^* = I_i v_{\text{Ar}} / I_{20} \cdot v_i,$$

где v_i , v_{Ar} — объемные расходы i -го компонента и аргона; I_{20} — интенсивность пика с $m/e = 20$ в спектре аргона.

Расчет профилей скоростей химических реакций в пламени по экспериментальным данным

Для анализа микроструктуры пламени на основе экспериментальных данных масс-спектрометрического зондирования взяты за основу уравнения, описывающие квазиодномерное горение [5—7]. Процесс рассматривается в следующем приближении: стационарное, плоское, ламинарное горение происходит при низком давлении в перемешанной заранее смеси в избытке одного из компонентов (например, аргона). Стационарность и геометрическая симметрия горения позволяют использовать квазиодномерную модель. Как показано в [5], для этой модели безразмерный поток массы i -го компонента (равный потоку массы i -го компонента, деленному на поток массы смеси), выражается формулой

$$G_i = \frac{M_i}{M} \left[\alpha_i - \frac{D_i}{v_0} \left(\frac{d\alpha_i}{dL} + \frac{K_{iT}}{T} \frac{dT}{dL} \right) \right],$$

где $M = \sum_{i=1}^n \alpha_i M_i$ — средняя молекулярная масса смеси; D_i , K_{iT} — коэффициенты диффузии и термодиффузии i -го компонента в аргоне, которые определяются по формулам, взятым из [6], с использованием параметров потенциала Леннарда-Джонса и модифицированного потенциала Букингема; v_0 — скорость потока смеси.

Наиболее трудоемкая часть вычислений скорости потока и скоростей реакции, когда известны физические данные (такие как профили мольных долей и температуры, коэффициенты диффузии), — это вычисление производных. Разброс данных не позволяет точно вычислить производные. Небольшие отклонения данных от гладкой кривой усиливаются со взятием каждой производной и приводят в результате к большим локальным неточностям.

Для получения гладких профилей входных данных (концентраций и температуры), использована кубическая сплайн-интерполяция. По данным, полученным в 75 точках, построена гладкая кривая и выбрано нужным образом около 200 точек, используемых в дальнейшем для вычисления. Производные сплайн-кривой в центральных точках вычислялись через сплайн-коэффициенты. Таким же образом вычислялись вторые производные.

Выражение для скорости реагирования i -го компонента имеет вид

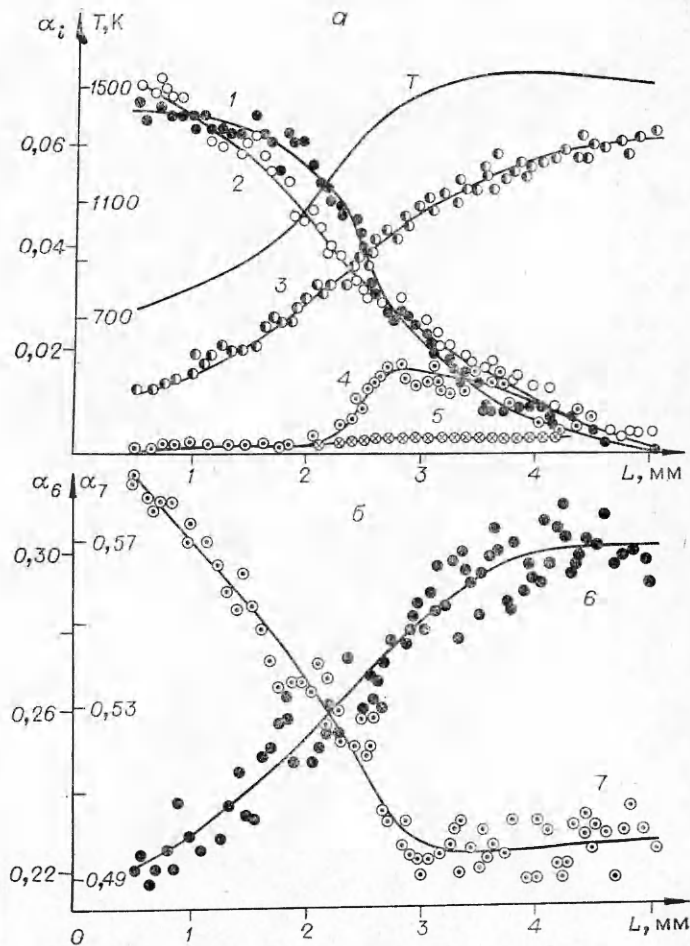
$$R_i = \rho_0 v_0 / M_i A \cdot dG_i / dL,$$

где $A(L)$ — коэффициент расширения потока [6]; ρ_0 — плотность смеси.

Аналогично работе [7] написаны и отлажены вычислительные процедуры на ЭВМ БЭСМ-6. В качестве входных данных комплекса программ «Пламя» берутся значения мольных долей и координат, температур и координат, размерности сеток и значения в узлах, значения давления, начальной скорости течения массы, максимальное число реагентов, начальные безразмерные потоки массы атомов химических веществ и параметр расширения площади. Кроме того, в качестве справочных массивов в программе заданы физические параметры веществ (такие как плотность, молекулярный вес, параметры потенциалов Леннарда-Джонса и Букингема и др.).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Пламя было стабилизировано при давлении 15 мм рт. ст., начальной температуре 350°C и расходах компонентов: дигидрата хлорной кислоты 382 см³/мин (из них хлорной кислоты 145 см³/мин), метана 154 см³/мин,



аргона $1020 \text{ см}^3/\text{мин}$. Скорость распространения пламени составляла 215 см/с , что находится в удовлетворительном согласии с имеющимися в литературе данными [1, 4]. Пламя имело голубой цвет, светящаяся зона толщиной 5 мм отстояла от плоскости горелки на расстоянии около 4 мм .

Визуальные наблюдения показали, что пламя достаточно плоское, стабильное и зонд не вносит заметных искажений в пламя. Измерены распределения температуры и интенсивностей пиков масс в пламени. Следует отметить, что максимальная температура в пламени ($\sim 1560 \text{ К}$) значительно меньше адиабатической ($\sim 2000 \text{ К}$), что связано с тепловыми потерями в пористый фильтр, благодаря которым пламя и стабилизируется на горелке. На рис. 2 представлены распределения температуры и концентраций компонентов (в мольных долях) в пламени ($L = 0$ соответствует поверхности горелки). Видно, что концентрация SiO_2 как промежуточного продукта проходит через максимум. На рис. 3 представлены рассчитанные описанным выше методом профили скоростей реакций компонентов. Критерием правильности измерений и вычислений является выполнение баланса потока химических элементов.

На рис. 4 представлена зависимость от расстояния до поверхности горелки степени разбаланса элементов $\Delta_k = (F_k - F_k^0)/F_k^0$, где F_k — рассчитанный на основании экспериментальных данных распределения мольных долей компонентов массовый поток i -го химического элемента; F_k^0 —

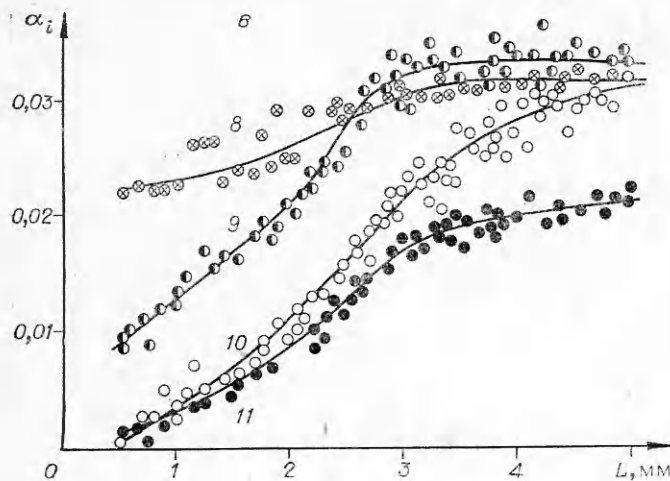


Рис. 2. Зависимости от расстояния до поверхности горелки температуры и мольных долей компонентов α_i .

1 — HClO_4 ; 2 — CH_4 ; 3 — HCl ; 4 — ClO_2 ; 5 — Cl_2 ; 6 — H_2O ; 7 — Ar ; 8 — H_2 ; 9 — O_2 ; 10 — CO ; 11 — CO_2 .

начальный поток. Принимая во внимание, что величина Δ_k включает в себя все ошибки измерений и вычислений, а также то, что при расчете Δ_k не учитывались атомы и свободные радикалы, полученные значения величин Δ_k могут служить достаточно хорошим подтверждением закона сохранения элементов, а также достаточной точности измерений и расчетов.

На рис. 5 представлены в аррениусовских координатах: определенная из экспериментальных данных (см. рис. 2, 3) зависимость скорости реагирования хлорной кислоты w_{HClO_4} , деленной на ее концентрацию n_{HClO_4} (эффективная константа скорости), и константа k^* скорости мономолекулярного распада хлорной кислоты — «константа Леви» [8], экстраполи-

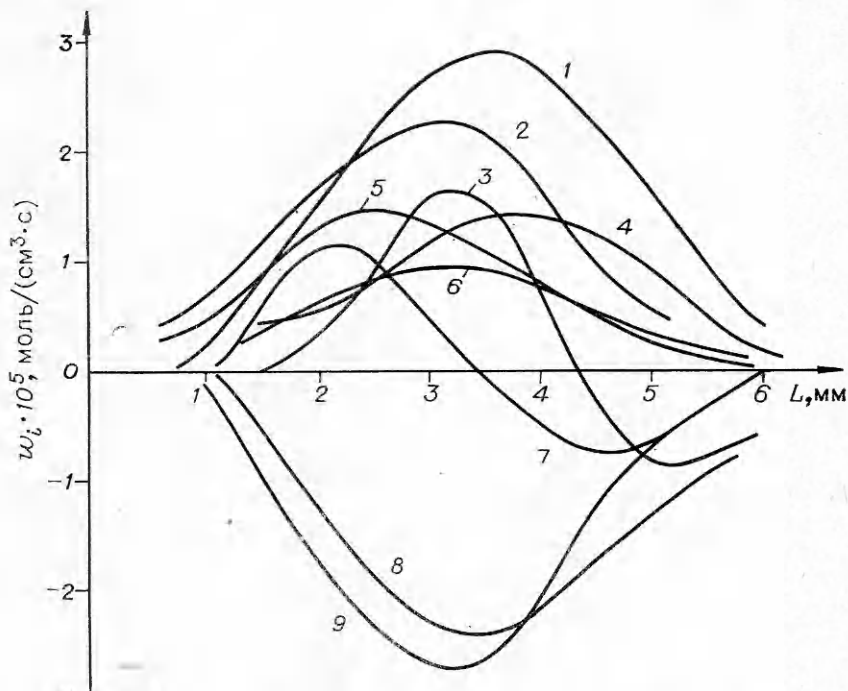


Рис. 3. Зависимости от L скоростей реакций компонентов.

1 — H_2O ; 2 — HCl ; 3 — H_2 ; 4 — CO ; 5 — O_2 ; 6 — CO_2 ; 7 — ClO_2 ; 8 — CH_4 ; 9 — HClO_4 .

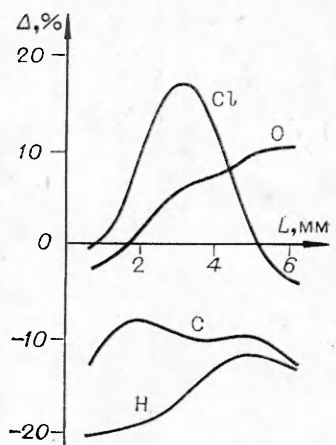


Рис. 4. Зависимость от L степени разбаланса элементов Δ_k .

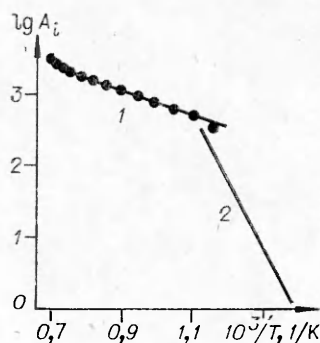


Рис. 5. Аррениусовы зависимости A_i .

$$1 - \frac{w_{\text{HClO}_4}}{n_{\text{HClO}_4}}; \quad 2 - k^*$$

рованная в область температур, измеренных в пламени HClO_4 . Видно, что скорость реагирования HClO_4 в низкотемпературной области пламени (до 700°C) много больше скорости мономолекулярного распада HClO_4 . Энергия активации эффективной константы скорости составляет около 8 ккал/моль. В области высоких температур (от 700 до 1200°C) скорость реагирования HClO_4 меньше скорости мономолекулярного распада HClO_4 . Отсюда можно сделать следующие выводы: лимитирующей стадией реакции в пламени является, вероятно, бимолекулярная реакция HClO_4 с радикалами, а не реакция мономолекулярного распада, и что константу скорости мономолекулярного распада HClO_4 («константу Леви») нельзя экстраполировать в область высоких температур в пламени.

Поступила в редакцию
31/III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Heath, G. S. Pearson. 11-th Symp. (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1967.
2. G. J. Williams, R. G. Wilkins. Comb. and Flame, 1973, 21, 325.
3. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp. Comb. and Flame, 1974, 23, 73.
4. G. A. Mc. D. Cummings, A. R. Hall. 10-th Symp. (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1965.
5. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
6. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
7. J. Papp, C. Lazzara, J. Biordi. Chemical Flame Inhibition. Using MBMS. RI 8019. US Bureau of Mines, 1975.
8. J. V. Levy. J. Phys. Chem., 1962, 66, 1092.