

ИЗМЕРЕНИЕ ПРОФИЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ В ПЛАМЕНИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

*Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко, В. М. Фомин
(Новосибирск)*

Исследованию механизма горения ПХА и построению математической модели этого процесса посвящено значительное число работ [1—7]. Большая часть экспериментальных исследований направлена на выявление физической картины явления, в то же время химизм процесса изучен явно недостаточно. Даже измерения состава продуктов горения ПХА выполнены с большой недоуверенностью: авторы [6, 7] нашли состав продуктов горения косвенно, путем пересчета прямых экспериментальных данных с учетом ряда предположений.

Согласно современным представлениям, процесс горения ПХА определяется положенными в основу ряда моделей горения ПХА основными химическими стадиями:

- 1) обратимой диссоциативной сублимацией ПХА с образованием NClO_4 , NH_3 ;
- 2) параллельно с ней протекающей в к-фазе необратимой реакцией разложения ПХА;
- 3) газофазными реакциями разложения NClO_4 и окисления NH_3 , протекающими в пламени.

Следует отметить, что указанный механизм нашел прямое экспериментальное подтверждение лишь в последнее время в результате исследований химической структуры пламени ПХА и топлив на его основе в работах [8, 9], где показано, что аммиак и хлорная кислота являются основными продуктами газификации ПХА в волне горения. Важное место в механизме горения ПХА занимает стадия газофазных реакций разложения NClO_4 и окисления NH_3 . Протекание газофазных реакций в пламени ПХА на уровне элементарных стадий исследовалось теоретически в [3]. Авторы [3] при разработке модели горения ПХА рассмотрели кинетическую схему цепного процесса реагирования NClO_4 и NH_3 , состоящую из десяти элементарных реакций с участием атомов и свободных радикалов, большинство из которых обсуждалось в работе [10].

С использованием этой схемы в [3] проведены расчеты зависимости от времени концентраций компонентов в изотермических условиях без учета диффузии компонентов, т. е. в условиях, отличных от существующих в пламени.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют расчетные данные по химической структуре пламени ПХА. Предложенный же в работе [3] кинетический механизм слишком упрощен (рассмотрена лишь часть возможных реакций и реагирующих компонентов) и не отражает ряда особенностей реального процесса, в чем можно убедиться, сопоставив даже качественно результаты расчета [3] с экспериментальными профилями интенсивностей пиков масс в пламени ПХА [8].

С другой стороны, до сих пор отсутствовали экспериментальные данные по профилям концентраций компонентов в пламени ПХА. Для перехода от профилей интенсивностей пиков масс [8] к профилям концентраций компонентов необходимо преодолеть ряд трудностей, связанных с количественным анализом сложных газовых смесей, какими являются продукты горения, по их масс-спектрам. Представляло интерес провести как экспериментальные, так и теоретические исследования профилей концентраций реагирующих компонентов и температуры в пламени ПХА и путем сопоставления результатов расчета и эксперимента

провести отбор важнейших стадий из всей совокупности возможных реакций и оценку их кинетических констант.

На решение этих задач и направлен цикл статей, открываемый настоящей работой, посвященной экспериментальному исследованию профилей концентраций компонентов и температуры в пламени ПХА.

Методика эксперимента. Для масс-спектрометрического зондирования пламени ПХА использована методика, аналогичная описанной в [8]. Однако для повышения точности измерений она была модернизирована.

Отбор пробы из пламени, как и в [8], производился кварцевым зондом, имеющим форму конуса с внешним диаметром на конце 120 мкм (с отверстием при вершине 20 мкм) и углом раствора 30°. Отобранные газы попадали в ионный источник время-пролетного масс-спектрометра МСХ-3А. В результате улучшения конструкции ионного источника и увеличения длины дрейфа разрешающая способность датчика ($M/\Delta M$) повышена до 60.

Масс-спектры регистрировались кинкамерой с экраном двухлучевого осциллографа. При этом на одну из пар отклоняющих пластин электроно-лучевой трубки подавался исходный сигнал масс спектра, на другую — тот же сигнал, усиленный в 10 раз. Это позволило одновременно регистрировать большие и малые по высоте пики масс-спектра с одинаковой точностью, в результате чего существенно повысились динамический диапазон регистрируемых сигналов и точность анализа. В этих экспериментах были стабилизированы и контролировались те параметры (главным образом, ионного источника), от которых зависели соотношения интенсивностей пиков масс в масс-спектрах компонентов. Чувствительность усилительного тракта контролировалась регистрацией интенсивности реперного пика аргона, запускавшегося в ионный источник через второй патекатель из баллона с аргоном, давление в котором поддерживалось постоянным.

Образцы готовились по стандартной методике прессованием порошка с дисперсностью частиц 5 мкм и имели форму параллелепипеда размером 6×6×10 мм. Плотность образцов составляла 1,9 г/см³. В качестве брикетировки использовался линолеум. Температурные профили в пламени измерялись П-образной лепточной платина-платинорадиевой (10% Rh) термонарой, изготовленной из проволочек диаметром 25 мкм и затем прокатанной до 10 мкм (длина плеча 2 мм). Термонара вводилась со стороны газовой фазы.

Результаты эксперимента. В таблице представлены результаты измерения интенсивностей I_j пиков в масс-спектрах проб, взятых из нескольких точек, находящихся на различных расстояниях l от поверхности горения в пламени предварительно подогретого до 260°C ПХА при давлении $6 \cdot 10^4$ Па.

Как видно из сопоставления данных таблицы и работы [8], проведенное усовершенствование методики эксперимента позволило получить большую и более точную информацию по профилям интенсивностей пиков масс в пламени ПХА: дополнительно (по сравнению с [8]) заре-

M/e	I_j (отн. ед.) на расстоянии l , мкм						M/e	I_j (отн. ед.) на расстоянии l , мкм					
	0	30	80	150	240	1500		0	30	80	150	240	1500
17	1910	970	650	520	520	380	44	434	455	384	378	364	295
18	4319	4400	3969	3979	3969	2889	46	260	343	302	253	184	52,5
28	576	551	526	516	501	480	52	411	268	102,5	33	—	—
30	650	900	900	1095	1325	1150	67	950	470	84	—	—	—
32	3530	2500	1820	1840	1820	1450	70	274	370	357	343	329	212
36	1820	2190	2190	2250	2250	1390							

гистрированы пики с $M/e = 18$ (H_2O) и 52 ($ClOH$), с большей точностью измерены пики масс с малой интенсивностью ($46, 44, 28, 70$). Измерены масс-спектры индивидуальных компонентов ($NH_3, H_2O, N_2, NO, N_2O, NO_2, O_2, HCl, Cl_2$), коэффициенты чувствительности по пим, отработана методика количественного анализа сложных газовых смесей по их масс-спектрам в случае наложения пиков масс от индивидуальных компонентов смеси.

Анализ масс-спектров показал, что из содержащихся в продуктах горения компонентов, такие как $H_2O, N_2O, NO_2, O_2, Cl_2, ClO_2, ClOH$, могут быть определены по пикам молекулярных ионов. Для нахождения интенсивностей пиков масс NH_3, N_2, NO, HCl из приведенных в таблице данных использованы следующие соотношения, учитывающие вклад других компонентов в пики масс молекулярных ионов перечисленных выше компонентов:

$$I_{17}^{NH_3} = I_{17} - I_{18} \frac{J_{17}^{H_2O}}{J_{18}^{H_2O}}, \quad I_{28}^{N_2} = I_{28} - I_{44} \frac{J_{28}^{N_2O}}{J_{44}^{N_2O}}, \quad I_{30}^{NO} = I_{30} - I_{44} \frac{J_{30}^{N_2O}}{J_{44}^{N_2O}} - I_{46} \frac{J_{30}^{NO_2}}{J_{46}^{NO_2}}, \quad I_{36}^{HCl} = I_{36} - I_{70} \frac{J_{36}^{Cl_2}}{J_{70}^{Cl_2}}.$$

Здесь I_j^i — есть вклад i -го компонента в интенсивность пика с $M/e = j/e$ в масс-спектре продуктов горения; J_j^i — интенсивность j -го пика в масс-спектре i -го компонента.

При дальнейшем расчете принято, что в пик с $M/e = 67$ дает вклад двуокись хлора, часть которой (в настоящем расчете принято, что половина) возникла в результате распада хлорной кислоты на стенках отборника. Этот вывод следует из сопоставления данных результатов с результатами зондирования пламен ПХА и топлив на его основе с помощью молекулярно-пучковой системы отбора пробы.

Мольные концентрации компонентов α_i были рассчитаны по соотношениям $\alpha_i = K_j^i I_j^i / \sum_i K_j^i I_j^i$, где K_j^i — коэффициент чувствительности i -го компонента, определенный по j -му пика. Суммирование производится по всем компонентам смеси.

Результаты расчета концентраций компонентов и измерения температуры представлены на рис. 1, 2. Анализ профилей концентраций позволяет отметить следующие особенности: наличие минимума для концен-

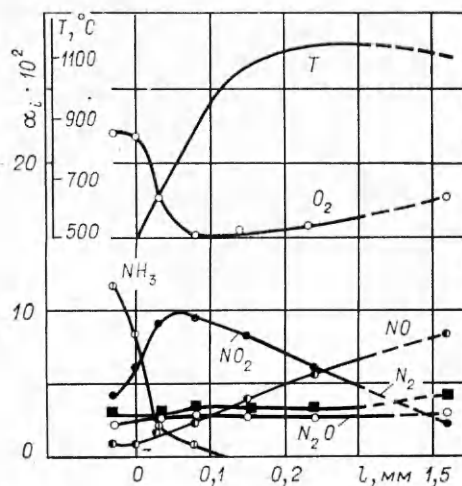


Рис. 1.

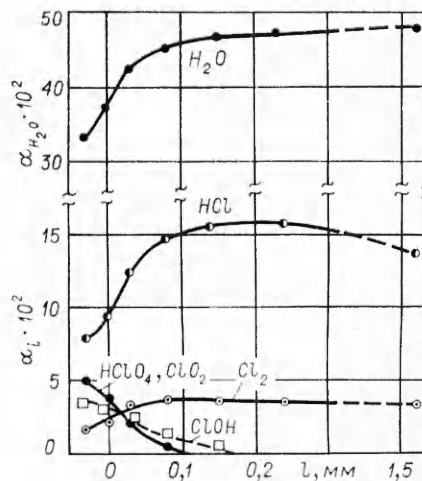


Рис. 2.

трации O_2 и максимума для концентрации NO_2 . Можно отметить первую узкую зону изменения концентраций NH_3 , $HClO_4$, ClO_2 , O_2 , NO_2 (ширина $\sim 0,1$ мм) и следующую за ней широкую зону уменьшения концентрации NO_2 с одновременным увеличением концентраций NO и O_2 ($\sim 1,5$ мм). Как следует из температурного профиля, максимальный темп роста температуры наблюдается лишь в первой узкой зоне.

Заметим, что разбаланс по элементам N, H, Cl, O, вычисленный по составу продуктов горения в сечении, отстоящем от поверхности горения на 0,3 мм (т. е. в зоне, где практически отсутствуют градиенты концентрации), мал и составляет $\pm 3\%$. Это служит доказательством достаточной точности проведенных анализов.

Авторы выражают благодарность Т. Н. Воробьевой за помощь в проведении количественного анализа.

Поступила в редакцию 14/1 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Hall, G. S. Pearson. Oxidation and Combustion Rev. 1968, 3, 129.
2. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Сб. переводов. Новосибирск: Наука, 1970.
3. Гайрао, Вильямс. РТК, 1971, 9, 7.
4. G. V. Manelis, V. A. Strunin. Comb. Flame, 1971, 17, 69.
5. О. П. Коробейничев, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян. ФГВ, 1972, 8, 3, 378.
6. E. E. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Comb. Flame, 1962, 6, 21.
7. J. B. Levy, R. Friedman. 8-th Symp. (International) on Comb. Baltimore, 1962, 663.
8. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
9. О. П. Коробейничев, Л. В. Куйбида. ФГВ, 1981, 17, 2.
10. P. W. M. Jacobs, G. S. Pearson. Comb. Flame, 1969, 13, 4, 419.

УДК 537.56

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

*Г. С. Аравин, И. А. Власов, Ю. К. Карасевич, Е. В. Маколкин
М. Г. Нейгауз
(Москва)*

Горение углеводородных топлив характеризуется сверхравновесной ионизацией нетермического происхождения [1, 2]. Исследование ее кинетики в условиях пламен представляет большие трудности вследствие обычно малой протяженности зоны химического превращения и значительных градиентов концентраций и температур. Поэтому представляется целесообразным изучать ионизацию в гомогенных условиях, за фронтом относительно слабой ударной волны, где концентрация частиц и температура практически постоянны в сравнительно большом объеме и интервале времени. Это и составляет цель настоящего исследования.

Имеющиеся в этом направлении работы с химически реагирующими смесями, включая и исследования по кинетике ионизации в периоде индукции, немногочисленны [3] и относятся, насколько нам известно, в основном к ацетилено-кислородным смесям. В данном случае в качестве объекта исследования выбран метан, для которого надежнее, чем для других, более сложных углеводородов, установлен механизм окисления и горения [4].