

А. Б. Фиалков, К. Я. Калинин

ФОРМИРОВАНИЕ ИОНОВ NO И NH₄⁺ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРИФЕРИЙНОЙ ЗОНЕ ПЛАМЕНИ

Обнаружено, что в пламени бунзеновского типа заряженные окислы азота образуются не только во фронте и в высокотемпературной зоне продуктов горения, но и в относительно холодной внешней области пламени вблизи среза горелки. «Периферийные» NO⁺ формируются с участием кислорода из окружающей пламя атмосферы. Их концентрация возрастает при обогащении горючей смеси топливом. Рассматриваются возможные пути появления «периферийных» NO⁺. Предполагается, что их предшественником является ион NH₄⁺, образующийся из аммиака.

Повышенный интерес, проявляемый к изучению формирования окислов азота при горении, связан прежде всего со значительной опасностью этого компонента продуктов горения для экологии.

В настоящее время известно три основных источника, ответственных за появление в продуктах горения органических веществ окислов азота:

- 1) так называемые топливные NO образуются при сгорании органических веществ, в состав которых входит азот;
- 2) термические NO получают из молекулярного азота воздуха в высокотемпературных пламенах. При $T > 2200$ К концентрация NO в продуктах горения соответствует равновесной концентрации термических NO. Механизм их формирования описан в [1];
- 3) низкотемпературные или быстрые NO образуются также из молекулярного азота воздуха, но при более низкой температуре в результате реакции N₂ с радикалами, генерируемыми фронтом пламени. Быстрые окислы азота впервые обнаружены в [2].

Высокотемпературные и быстрые NO в исследовательской практике различают обычно по месту локализации максимума профиля концентрации NO в пламени. Максимум профиля концентрации высокотемпературных NO совпадает с максимумом профиля температуры и располагается в ламинарном пламени в зоне продуктов горения на расстоянии нескольких миллиметров от фронта. Максимум профиля концентрации быстрых NO располагается во фронте пламени [3]. Для построения профиля [NO] измерения, как правило, проводят в точках, расположенных на оси пламени на различных расстояниях от горелки.

Профиль концентрации заряженных окислов азота NO⁺ вдоль оси бунзеновского пламени или по нормали к фронту плоского пламени подобен (по форме) профилю концентрации нейтральных NO и также имеет два максимума: первый — во фронте, второй — в точке с максимумом температуры (рис. 1). Механизм формирования NO⁺ исследован в [4—6]. Цель этих работ — изучение ионной химии азотсодержащих частиц и углубление представлений о формировании нейтральных NO в пламени. В последнем случае зарегистрированные заряженные частицы использовались для анализа превращений соответствующих нейтральных частиц.

В данной работе исследовался ионный состав обычного пламени бунзеновского типа, но изучались не осевые, а радиальные профили концентраций заряженных частиц на различных высотах от среза горелки. В нижней части факела с внешней стороны от зоны свечения обнаружен максимум [NO⁺]. В отличие от описанных выше случаев этот периферийный максимум [NO⁺] не совпадает ни с фронтом, ни с областью наивысшей локальной температуры.

Пламя. Исследовалось ламинарное коническое предварительно перемешанное пламя пропан-бутан — воздух или пропан-бутан — кислород — аргон (соотношение [O₂]/[Ar] было таким же, как [O₂]/N₂ в воздухе). Горелка схематически изображена на рис. 2. Она состояла из трех коак-

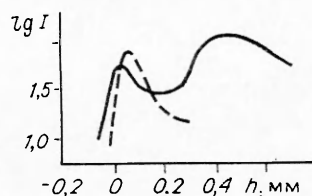


Рис. 1. Профили концентраций ионов NO^+ (сплошная кривая) и H_3O^+ (штриховая) по оси конического пламени; h — высота от среза горелки, отсчитываемая от вершины голубого конуса; I — ионный ток.

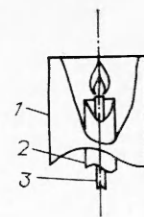


Рис. 2. Схема горелки.

сиальных труб. По внутренней трубе 3 (длина 400, внутренний диаметр 7,6, внешний 9,8 мм) подавалась горючая смесь. Средняя труба 2 диаметром 27,4 мм служила для создания вокруг пламени атмосферы заданного состава (например, $[\text{O}_2]/[\text{Ar}]$ или только инертный газ вместо воздуха). Внешняя труба 1 диаметром 80 мм из прозрачного кварца служила для защиты пламени от внешних воздушных потоков. Вся конструкция располагалась на координатном устройстве и могла перемещаться относительно пробоотборника молекулярно-пучковой масс-спектрометра. Расстояния от точки отбора до поверхности горелки (высота) и до оси пламени (радиус) измерялись с точностью 0,1 мм.

Молекулярно-пучковая масс-спектрометрическая установка для регистрации ионного и нейтрального состава пламени. Установка подробно описана в [7]. Проба из пламени в высоковакуумную часть установки натекает через отверстие диаметром 60 мкм (длина канала 60—100 мкм) в вершине стального конического тонкостенного пробоотборника. Высоковакуумная часть установки состоит из двух камер с рабочим давлением 10^{-3} и 10^{-6} Торр соответственно. При регистрации ионов заряженный компонент пробы в первой камере фокусируется ионно-оптической системой на отверстия скимера, а во второй — на входную диафрагму монополярного масс-анализатора. При регистрации нейтрального состава пламени вместо ионно-оптической системы включается источник ионов с ионизацией электронным ударом. Диапазон регистрируемых масс 2—400 а. е. м.

Для измерения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара с диаметром спая 0,5 мм. Зонд проводимости применялся для определения профиля суммарной концентрации заряженных частиц. Использовался двойной цилиндрический зонд с электродами длиной 2 и диаметром 0,4 мм. Зонд работал в режиме тока насыщения при разности потенциалов 20 В.

Ионный состав плоского пламени пропан-бутан — воздух (при низком давлении) описан в [8]. Радиальное распределение ионов в коническом пламени при атмосферном давлении в принципе имеет аналогичный характер, поэтому рассмотрим только основные черты распределения ионов. В отличие от плоского разреженного пламени в коническом пламени, горящем в атмосферном воздухе, локальное значение коэффициента избытка окислителя α зависит от расстояния от среза горелки. Таким образом, закономерности формирования ионов в общем случае изменяются по высоте. Особенно это проявляется в богатом пламени.

В хемилюминесцентной зоне (голубой конус) наибольшую концентрацию имеют ионы C_3H_3^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$. Кроме того, здесь регистрируется еще несколько десятков ионов типа C_xH_y^+ , $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}^+$ и $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2^+$; чем меньше локальное значение α , тем меньше подобных ионов регистрируется и тем меньше их концентрация. За внешней границей голубого конуса в пламени, близком к стехиометрии, и в нижней части факела богатого пламени все упомянутые ионы исчезают, превращаясь в H_3O^+ и его комплексы с водой.

Рис. 3. Радиальные профили концентраций ионов H_3O^+ (1:5) (1), NH_4^+ (2), NO^+ (3) вместе с их комплексами с молекулами H_2O на высоте 3 мм от среза горелки. *a* — положение внешней границы голубого конуса пламени; *b* — положение внешней границы фиолетового свечения.

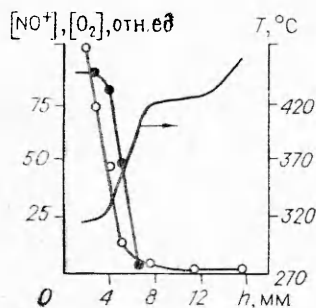
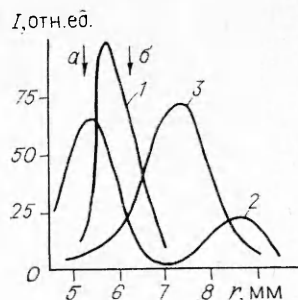
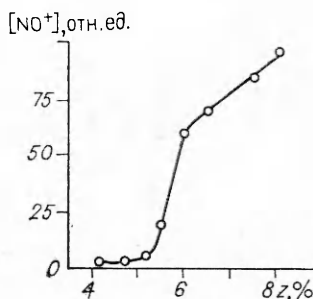


Рис. 4. Зависимость величины максимума концентрации периферийных NO^+ (светлые точки), концентрации O_2 (темные) и температуры от высоты над срезом горелки (концентрация кислорода и температура для каждой высоты измерялись в точке расположения максимума $[\text{NO}^+]$).

Рис. 5. Зависимость максимума $[\text{NO}^+]$ от доли горючего газа в топливно-воздушной смеси z ; $h = 3$ мм.



В несажистом плоском пламени и вдоль оси конического атмосферного пламени ион H_3O^+ образуется последним. Суммарная концентрация $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ имеет максимум вблизи внешней границы голубого конуса и быстро падает в так называемом темном пространстве между голубым конусом и областью фиолетового свечения. Однако при радиальном зондировании конического атмосферного пламени за внешней видимой границей пламени обнаружены ионы (рис. 3) с массами 30, 48 и 66. При замене молекулярного азота на аргон в горючей смеси, подаваемой на горелку, и в окружающей пламя атмосфере эти ионы полностью исчезали. Исходя из этого, они были распифрованы как NO^+ , $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_2$.

Максимум концентрации обнаруженных ионов располагается в области с температурой $T \leq 500-600$ К. Таким образом, обнаруженные окислы азота не могут формироваться ни по механизму Зельдовича (из-за очень низкой температуры), ни по механизму Фенимора (из-за локализации максимума $[\text{NO}^+]$ достаточно далеко от фронта).

Величина радиального максимума $[\text{NO}^+]$ (в дальнейшем, если не оговорено специально, будем под $[\text{NO}^+]$ подразумевать суммарную концентрацию NO^+ и его комплексов с молекулами воды) имеет наибольшее значение на высоте $h = 1 \div 2$ мм от среза горелки. С увеличением h величина максимума $[\text{NO}^+]$ быстро уменьшается (рис. 4), а расстояние между максимумом $[\text{NO}^+]$ и внешней видимой границей пламени (областью фиолетового свечения) возрастает. При этом также увеличивается расстояние между профилями $[\text{NO}^+]$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

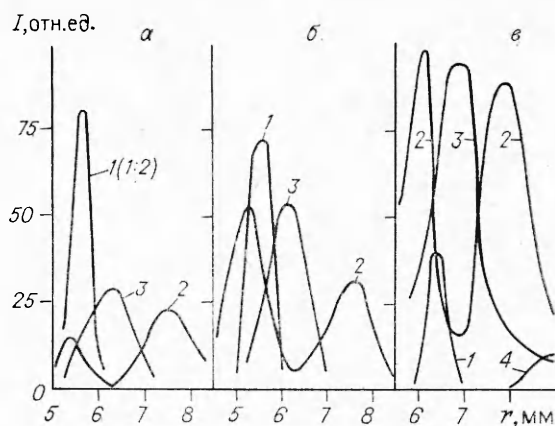


Рис. 6. Радиальные профили концентраций ионов H_3O^+ (1), NH_4^+ (2), NO^+ (3) и NO_2^+ (4) на высоте 3 мм от среза горелки при концентрации аммиака во внешней атмосфере 0,025 (а), 0,6 (б), 3,6 % (в).

С ростом высоты в рассматриваемой области повышается концентрация продуктов горения и уменьшается концентрация кислорода, поступающего из окружающей атмосферы (см. рис. 4). При отсутствии кислорода во внешней атмосфере (когда по средней трубе горелки подается только инертный газ) NO^+ в рассматриваемой области не регистрируются. Следовательно, для формирования периферийных NO^+ необходим кислород, поступающий из окружающей атмосферы.

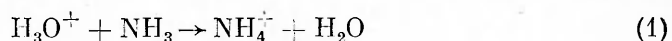
При увеличении доли топлива в горючей смеси концентрация периферийных NO^+ увеличивается (рис. 5), причем резкий рост $[\text{NO}^+]$ совпадает с появлением признаков начала сажеобразования в пламени (характерное красное свечение в верхней части). В богатом сажистом пламени график выходит на насыщение. Таким образом, периферийные NO^+ образуются, вероятно, с участием углеводородных радикалов, источником которых является богатое пламя.

Молекулярный азот также, естественно, необходим для образования NO^+ . Причем при поочередной замене азота на аргон в топливно-воздушной смеси, подающейся на горелку, и в окружающем воздухе оказалось, что концентрация периферийных NO^+ выше, если молекулярный азот поступает в составе горючей смеси (т. е. если азот попадает в зону формирования периферийных NO^+ через фронт пламени).

По результатам, полученным с помощью двойного электрического зонда, профиль суммарной концентрации ионов не имеет локального максимума в области формирования $[\text{NO}^+]$. Следовательно, ион NO^+ образуется по механизму перезарядки. Донором заряда является H_3O^+ , а акцептором — NO или промежуточная азотсодержащая частица. Последнее более вероятно, так как передача заряда непосредственно на NO энергетически невыгодна.

Образование периферийных NO^+ , возможно, происходит через промежуточные частицы $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$. Как видно из рис. 3, максимум $[\text{NO}^+]$ располагается между двумя максимумами $[\text{NH}_4^+]$. NH_4^+ может образовываться путем передачи протона от иона H_3O^+ молекуле аммиака. NH_3 имеет значение сродства к протону — 8,9 эВ, H_2O — 7 эВ.

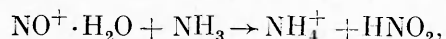
Реакция



протекает в прямом направлении с столкновительной константой скорости $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ [9].

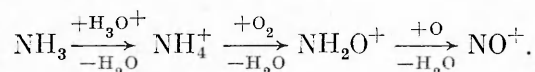
Для выяснения роли NH_3 в формировании периферийных NO^+ небольшое количество паров аммиака добавлялось в топливно-воздушную смесь или в окружающий пламя воздух. При внешней подаче NH_3 формируется два пика $[\text{NH}_4^+]$ — на границе с голубым конусом и во внешней части пламени (рис. 6). В первом пике NH_4^+ формируется, очевид-

но, в основном в реакции (1), а во втором, кроме того, в реакции [9]



причем только при очень малой концентрации NH_3 внешний пик больше внутреннего. Это можно объяснить тем, что при относительно большой концентрации аммиака скорость реакции передачи протона от иона H_3O^+ (или аналогичного) молекуле аммиака лимитируется концентрацией заряженных частиц, которая, очевидно, выше во фронте. Максимум концентрации NO^+ , как и при отсутствии добавки, располагается между двумя максимумами $[\text{NH}_4^+]$ и растет при увеличении концентрации аммиака. Кроме того, появляются ионы NH_2O^+ и NO_2^+ . Отметим, что при большой концентрации аммиака наряду с кластером $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$.

Таким образом, в данном случае, вероятно, образование NO^+ происходит по схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. и др. Окисление азота при горении.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.— 145 с.
2. Fenimore C. P. // 13th Symp. on Combust., 1971.— P. 373—379.
3. Сигал И. Я. // Окислы азота в продуктах сгорания.— Киев: Наук. думка, 1981.— С. 3—16.
4. Debrou G. B., Goodings J. M., Bolme D. K. Combust. Flame.— 1980.— 39.— P. 1—19.
5. Burdet N. A., Heyherst A. N. // 16th Symp. on Combust., 1977.— P. 903—915.
6. Bertrand C., Van Tiggelen P. J. // J. Phys. Chem.— 1974.— 78.— P. 2320—2326.
7. Филалков А. Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Одесса, 1985.
8. Филалков А. Б., Филалков Б. С. Ионный состав пламен пропан-бутан — воздух при пониженном давлении // ФГВ.— 1985.— 21, № 3.— С. 32—42.
9. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы.— М.: Мир, 1978.

г. Караганда

УДК 536.46

R. Akiba, M. Kohno, A. Volpi,
S. Tokudome, T. Shibata

INVESTIGATION ON ALUMINUM PARTICLES COMBUSTION IN THE FLAME OF SOLID ROCKET PROPELLANTS

Aluminum is widely used in modern solid rocket propellants for many purposes, but mainly to increase the specific impulse by raising the flame temperature. Most of the aluminum, present in powder state in the propellant, do not vaporize onto the burning surface so tending later to agglomerate into large particles difficult to burn even in the flame. The aim of this work is to study the behavior of the aluminum particles onto the burning surface and into the gaseous region of the propellant flame structure. Different diagnostic techniques have been used: SEM on the burning surface of extinguished samples, pictures taken during combustion by filtered still camera and a new developed laser diagnostic. By the use of an UV laser beam and a high speed shutter TV camera, the Al particles onto the burning surface has been visualized. A suitable Image Processor to extract information from the frames has been adopted. Tests on a HTPB.12/AP.68/Al.20 propellant in the pressure range 10—50 atm has been performed. Results show the reliability of the diagnostics here used and have contributed to a better characterization of the tested propellant.

© R. Akiba, M. Kohno, A. Volpi, S. Tokudome, T. Shibata, 1993.

8*

115