

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1980 г.

ТОМ XLIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 536.46—543.225

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН И ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

O. P. Коробейников

Рассмотрены общие методические особенности масс-спектрометрического исследования пламен и процессов горения, а также последние достижения в технике эксперимента при молекулярно-пучковой диагностике пламен. Проанализированы проблемы, связанные с применением зондовых методов: эффекты замораживания химических реакций, поступательно-колебательная релаксация, возмущения, вносимые зондом в процесс горения. На различных примерах показаны возможности метода при исследовании горения газообразных, жидких и твердых топлив, в том числе в различных технических устройствах — двигателях внутреннего сгорания, жидкостных ракетных двигателях. Обсуждены вопросы, связанные с применением масс-спектрометрического зондового метода для исследования механизма и кинетики химических реакций в пламенах, для определения констант скоростей элементарных актов.

Библиография — 53 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 945 |
| II. Анализ проблем, связанных с применением масс-спектрометрического метода зондирования пламен для исследования структуры пламен и процессов горения | 947 |
| III. Исследования микроструктуры пламен, механизма и кинетики химических реакций в газовых пламенах | 954 |
| IV. Нестационарные процессы | 959 |
| V. Горение конденсированных и гетерогенных систем | 961 |
| VI. Жидкостные ракетные двигатели | 962 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрический метод — один из наиболее популярных и эффективных методов исследования пламен и процессов горения^{1, 2}. Одна из причин этого — универсальность метода, с помощью которого можно: 1) идентифицировать компоненты, присутствующие в пламени, 2) определять их количественный состав (концентрации), 3) измерять распределение этих концентраций в зонах горения (исследовать структуру пламен), на основе чего рассчитывать потоки концентраций и скорости реакций.

Пламена — это высокоскоростные потоки реакционноспособных газов с большими градиентами температур и концентраций исходных компонентов, конечных и промежуточных продуктов реакции. Газообразные компоненты в пламенах можно разделить на стабильные и высокоактивные — атомы, радикалы, ионы, возбужденные частицы. Типичные максимальные их концентрации в пламенах приведены ниже.

| Частицы | <i>N</i> , мол. доли |
|--|-------------------------|
| Стабильные (CH_4 , O_2 , H_2O) | $0,1 \div 1$ |
| Атомы и свободные радикалы (H , O , OH) | $10^{-1} \div 10^{-2}$ |
| Ионы (CHO^+ , H_3O^+) | $10^{-7} \div 10^{-12}$ |
| Возбужденные (HF^*) | 10^{-5} |

Первая важная проблема масс-спектрометрии пламен — отбор частиц из зоны горения и ввод их в ионный источник масс-спектрометра. Максимальные температуры в пламенах составляют от 1000 до 3000°C , а времена химических реакций в этих условиях равны $10^{-4} \div 10^{-7}$ сек. Для обеспечения сохранности частиц времена отбора их из зоны горения должны быть значительно меньше времени их жизни. В процессе зондового отбора необходимо быстро понижать температуру. При такой «закалке» легче всего сохраняются стабильные частицы, труднее — активные.

При сравнении масс-спектрометрического зондового метода с бесконтактными спектроскопическими можно отметить два преимущества первого для зондирования пламен: 1) возможность регистрировать все частицы (что особенно существенно для таких сложных систем, как пламена); 2) большую пространственную разрешающую способность. Например, в новейшем методе лазер-рамановской спектроскопии предельная чувствительность измерения составляет 10^{11} частиц³, что при давлении 25 мм рт. ст. $T = 2000\text{ K}$ и точности регистрации 1% соответствует области с характерным размером 2 мм. Пространственная разрешающая способность метода ИК-спектроскопии в тех же условиях не лучше 0,1 мм⁴. При этом в последнем случае зондирование производится не локально, а вдоль прямой, благодаря чему метод оказывается применим лишь к однородным, одномерным системам со строго параллельными фронтами — линиями равной концентрации (с отклонениями от параллельности $\ll 0,1$ мм).

С помощью спектроскопического метода нельзя из-за сложности спектра обнаружить многие частицы, существующие в пламенах. В то же самое время спектроскопический метод обладает тем важным преимуществом перед масс-спектрометрическим, что он является бесконтактным и не вносит возмущений в исследуемый процесс. Таким образом, оба метода дополняют друг друга, и для достижения наилучших результатов в исследовании пламен и процессов горения необходимо их комплексное применение.

Масс-спектрометрия на протяжении нескольких десятилетий с успехом применяется для изучения пламен и процессов горения. В монографии Фристрома и Вестенберга¹ описаны результаты исследований в этой области, полученные до 1965 г. В последние годы в связи с быстрым развитием экспериментальной техники появились новые достижения и перспективы в области масс-спектрометрического исследования пламен и процессов горения, что, однако, не нашло пока должного отражения в литературе.

**II. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМ, СВЯЗАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ЗОНДИРОВАНИЯ ПЛАМЕН
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН И ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ**

1. Техника отбора пробы

Зондовые отборы представляют собой весьма простой процесс. В качестве зондов используются два типа устройств. Во-первых, это так называемые «изокинетические» микрозонды — конусы с малым углом раствора ($10-20^\circ$), которые отбирают пробу газа со скоростью набегающего потока; отверстие в вершине зонда $\sim 10-100 \mu\text{m}$. Достоинство этого типа отборников — малые аэродинамические и тепловые возмущения пламени; их недостаток — плохие условия для тушения химических реакций и сохранения активных частиц. Этот тип отборников используется для исследования медленно реагирующих систем. Второй тип — это звуковые зонды, на входе в которые скорость газа равна скорости звука; они представляют собой конусы с углом раствора $30-40^\circ$ и больше. В результате расширения потока у входа в конус образуется сверхзвуковая струя. Падение температуры и тушение химических реакций происходит на расстоянии нескольких диаметров отверстия зонда. После того как проба отобрана, необходимо ее без искажений доставить в ионный источник масс-спектрометра. Системы напуска бывают двух типов. В первом анализируемый газ вводится в ионный источник в виде молекулярного потока, во втором — в виде сверхзвуковой струи, из которой в дальнейшем может быть сформирован молекулярный пучок.

2. Применение молекулярно-пучковой системы отбора пробы

Молекулярные пучки представляют собой наиболее эффективную систему доставки отобранных из пламени частиц в ионный источник масс-спектрометра, поскольку отсутствие столкновений частиц пучка как между собой, так и со стенками системы отбора и напуска, обеспечивает наилучшие условия сохранности частиц. Существует два типа источников молекулярных пучков: эфузионный и газодинамический (сверхзвуковой). Молекулярный пучок образуется в результате истечения газа в вакуум через тонкое отверстие диаметром d . В зависимости от значения числа Кнудсена $Kn = \lambda/d$ (где λ — длина свободного пробега молекул газа в источнике) могут осуществляться два режима истечения: при $Kn \gg 1$ — эфузионный, при $Kn \ll 1$ — сверхзвуковой⁵.

Важнейшее преимущество газодинамического источника по сравнению с эфузионным состоит в том, что с его помощью можно получать на два порядка более интенсивные пучки, чем с помощью эфузионного источника.

Основные элементы пучка, создаваемого газодинамическим источником, изображены на рис. 1. Поток расширяется, истекая через отверстие, и образует обычно гиперзвуковую свободную струю в камере расширения, которая откачивается до $10^{-2}-10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ^{5,6}. Назначение конического сепаратора (скиммера) состоит в том, чтобы без возмущений пропустить ядро свободной струи с высокоупорядоченным движением в камеру коллиматора, где создается глубокий вакуум, обычно $\sim 10^{-6}-10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$, исключающий рассеяние. Коллиматор предназначен для выделения рабочего пучка, который попадает в рабочую камеру масс-спектрометра.

Общие идеализированные характеристики системы были определены⁷ при следующих допущениях: 1) расширение является изоэнтропи-

ческим вплоть до скиммера; 2) поток проходит через скиммер невозмущенным; 3) за скиммером уже не происходит столкновений между молекулами. При числах Маха, больших трех, эти предположения приводят к следующим основным уравнениям, определяющим характеристики пучка⁵.

Расход через скиммер N_s (молек./сек) составляет

$$N_s = \frac{1}{4} \pi d_s^2 n_s a_0 M_s \left\{ 1 + [(\gamma - 1)/2] M_s^2 \right\}^{-1/2},$$

где a_0 — скорость звука в покоящемся газе, γ — отношение удельных теплоемкостей, d_s — диаметр отверстия скиммера, M_s , n_s — число Маха и плотность молекул на входе в скиммер, связанные изоэнтропически

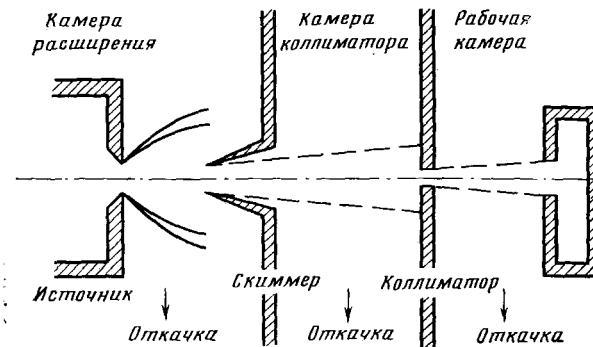


Рис. 1. Основные элементы пучка, создаваемого газодинамическим источником

с параметрами в источнике. Эти величины могут быть рассчитаны и являются функциями расстояния между звуковым отверстием и скиммером. Расход газа через коллиматор N_c равен

$$N_c = \frac{1}{2} n_s a_0 \left(\frac{\pi}{4} d_c^2 \right) \left(\frac{\pi}{4} d_s^2 \right) \frac{M_s (3 + \gamma M_s^2)}{\pi L_s^2 \left\{ 1 + [(\gamma - 1)/2] M_s^2 \right\}},$$

где d_c — диаметр коллиматора, L_s — расстояние от коллиматора до скиммера.

Приведенная выше картина истечения относится к идеальному случаю, когда рассеяние молекул пучка пренебрежимо мало. Осуществить такой режим можно лишь в установке, в которой обеспечена высокая степень откачки фонового и рассеянного газов в результате применения: а) насосов высокой производительности и необходимой геометрии вакуумных камер, имеющих большую пропускную способность на всех ступенях откачки; б) достаточно больших отверстий в скиммере и углов раствора конуса скиммера; в) достаточно острых краев отверстия скиммера и высокой степени чистоты механической обработки его поверхности. В противном случае может иметь место образование ударных волн, проникновение фонового газа в пучок, приводящее к рассеянию молекул пучка, и др.

Согласно расчетным данным, интенсивность молекулярного пучка должна постоянно возрастать с уменьшением расстояния между отверстиями сопла и скиммера. Однако на практике с уменьшением этого расстояния возрастает давление между соплом и скиммером вследствие уменьшения пропускной способности промежутка сопло — скиммер (особенно в случае, когда в качестве сопла-отборника используется конус с малым углом раствора). Это в свою очередь приводит к падению интенсивности пучка вследствие рассеяния.

3. Эффекты замораживания химических реакций

Для получения представительной пробы необходимо, чтобы в процессе ее отбора происходило эффективное замораживание химических реакций и внутреннего состояния частиц. В типичном случае расширение имеет место в течение нескольких микросекунд и вовлекает несколько тысяч бимолекулярных соударений. При этом достигается релаксация поступательной температуры; в конце расширения вращательные температуры существенно выше поступательных; колебательная релаксация значительно менее полна, чем вращательная. В замороженных за счет расширения молекулах по пути их следования в камеру детектора могут протекать мономолекулярные реакции. Гибель активных частиц, атомов, радикалов, ионов может происходить в процессе расширения газа в результате бимолекулярных реакций. В работе⁸ проведены расчеты, позволяющие оценить вероятность гибели тех или иных частиц в процессе расширения потока при отборе пробы, если известны константы скорости протекающих реакций. Эти расчеты дают обнадеживающие оценки, позволяющие пренебречь указанным эффектом во многих представляющих интерес случаях.

Следует иметь в виду, что все отмеченное в полной мере относится лишь к молекулярно-пучковому способу отбора пробы с использованием отборников в форме конуса с углом раствора 30° и с достаточно широким отверстием при вершине. В этом случае ядро струи, из которого затем формируется молекулярный пучок, оказывается невозмущенным. Это обусловлено малостью (по сравнению с диаметром струи) ширины пограничного слоя, который образуется на внутренних стенках зонда при расширении пробы и в котором с большей вероятностью могут протекать химические реакции (в том числе гетерогенно-катализитические реакции на стенках зонда). В случае применения в качестве отборников капиллярных микрозондов, имеющих малые углы раствора конуса (10°), не происходит эффективного замораживания химических реакций.

4. Установки с молекулярно-пучковым отбором проб из пламен и масс-спектрометрическим детектированием

В последние годы в связи с развитием техники эксперимента в ряде лабораторий мира (в США — в Национальном Бюро Стандартов⁹, в Горном бюро¹⁰⁻¹¹, Институте технологий газа¹² и др.¹³, в Англии — в Центре по исследованию ракетных двигателей¹⁴, в Бельгии¹⁵ и др.) созданы установки с молекулярно-пучковым отбором проб и дальнейшим масс-спектрометрическим анализом пламен, позволяющим регистрировать в них атомы и радикалы.

В СССР имеются установки по исследованию кинетики реакций атомов и радикалов в изотермических условиях струи (методом «диффузионного облака в потоке»¹⁶). Значительный вклад в молекулярно-пучковую масс-спектрометрию пламен (особенно атмосферных) сделали Грин и Милн, в обзоре¹⁷ которых систематизированы работы, выполненные в этой области до 1968 г.

На рис. 2 изображена типичная установка (установка Биорди и сотр.¹⁰⁻¹¹), использовавшаяся для исследования структуры газовых пламен и механизма их ингибирования. Она включает камеру сгорания со стационарной плоской горелкой, способной перемещаться относительно зонда, в качестве которого использовался кварцевый конус. Установка включает также систему формирования и детектирования молекуляр-

ного пучка (скиммер, модулятор и др.). Как детектор использовался квадрупольный масс-спектрометр.

С помощью аналогичных установок исследованы распределения концентраций атомов, молекул, радикалов в пламенах. В качестве детектора используется главным образом квадрупольные и время-пролетные масс-спектрометры. Применение квадрупольных масс-спектрометров связано с их очень высокой чувствительностью (до 10^{-15} мм рт. ст.). Время-пролетные масс-спектрометры, обладая по сравнению с квадрупольными меньшей чувствительностью, имеют значительно большее

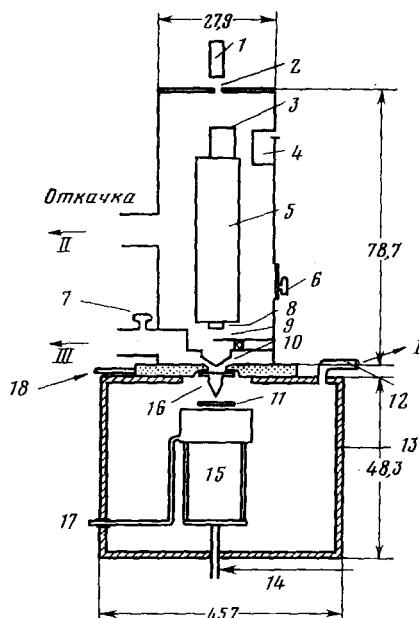


Рис. 2. Установка Биорди и сотр.¹⁰:
 1 — лазер, 2 — окно, 3 — детектор,
 4 — охлаждаемая ловушка, 5 — датчик масс-спектрометра, 6, 7 — ионизационные лампы, 8 — ионный источник, 9 — модулятор пучка, 10 — скиммер, 11 — пламя, 12 — медный фланец, 13 — камера горения, 14 — устройство передачи перемещения горелки в камере горения, 15 — плоская горелка, 16 — зонд, 17 — подача газообразных компонентов топлива, 18 — вода для охлаждения; I — к бустерному насосу, II, III — к диффузионному

быстродействие, что позволяет использовать их также для исследования быстрых процессов. Для выделения сигнала пучка на фоне рассеянных стенками камеры молекул используется механическое модулирование пучка (с помощью его прерывания) и последующее синхронное детектирование; частота модуляции от нескольких десятков до нескольких сотен герц. При использовании модуляции пучка отношение сигнал/шум возрастает в $10^2 \div 10^4$ раз. В результате применения этой техники существенно повышается также чувствительность детектирующей аппаратуры. Наблюдается тенденция использования управляющих ЭВМ для сопряжения с масс-спектрометрами.

Важной проблемой является повышение жаропрочности материала зонда. Максимальные температуры в зоне горения составляют $1000 \div 3000^\circ\text{C}$ и часто превышают температуру плавления материалов, используемых в качестве отборников. Материал отборника должен удовлетворять следующим требованиям: 1) иметь высокую температуру плавления, 2) быть инертным и не разрушаться в высокотемпературной активной газовой среде. В качестве материалов для отборников чаще всего используют кварц, корунд и тугоплавкие металлы (платина, tantal, сплав tantal — гафний). Однако зонды из металлов, имеющих значительно больший коэффициент теплопроводности по сравнению с кварцем и корундом, существенно сильнее, чем зонды из кварца, корунда, отводят тепло из зоны горения и тем самым вносят более силь-

ные тепловые искажения в пламя. Можно рекомендовать в качестве материала зондов высокотемпературную керамику. Однако при использовании керамики возникают трудности в изготовлении микрозондов. Необходимо, чтобы отверстие в вершине зонда было малым, имело малую толщину стенок, а длина канала была меньше диаметра отверстия зонда. Скиммер должен иметь острые края и малую шероховатость стенок для исключения возникновения отраженных ударных волн.

В ряде работ для выбора оптимальных параметров установки (в частности, расстояния между отборником и скиммером L) проводились исследования зависимости интенсивности пучка I от L/d (при фиксированном давлении p в источнике; d — диаметр отверстия отборника) или зависимости $I = f(p)$ при разных L/d . Данные разных авторов недостаточно хорошо согласуются друг с другом. Согласно^{18, 19}, на кривой $I = f_1(L/d)$ имеется максимум при $L/d = 30 \div 100$, тогда как, согласно¹², интенсивность непрерывно возрастает с уменьшением L/d до $2 \div 3$. В установке Грина и Милна¹⁸ достигнута интенсивность молекулярного пучка 10^{17} молек./см²·сек при давлении в источнике 1 атм. В этой работе приведены детальные исследования с отдельными газами и их смесями и показано, что интенсивность пика I_i компонента в смеси пропорциональна его парциальному давлению в источнике p_i и его молекулярной массе M_i :

$$I_i = kp_i M_i.$$

5. Возмущения, вносимые зондом

Этот вопрос является одним из основных вопросов, определяющих количественную сторону метода масс-спектрометрического зондирования пламен. Поэтому неудивительно, что его рассмотрению посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических исследований. Наиболее важные возмущения, вносимые зондом в процесс горения, — аэродинамические и тепловые. Зонд играет роль стока вещества и тепла, что приводит к искривлению вблизи зонда линий равных концентраций и температур в потоке. При этом поскольку составляющая скорости газа, направленная вдоль оси зонда, вблизи него выше скорости газа в набегающем потоке, то линии равной концентрации будут смещены в направлении зонда (как бы пригибаясь к нему) на величину, пропорциональную диаметру отверстия зонда. Данное обстоятельство необходимо учитывать при совмещении профилей температур (измеряемых, как правило, без зонда) и концентраций.

Следует также отметить, что при изменении распределения температур в пламени без зонда в результате обтекания термопары образуется аэродинамический след; это обусловливает смещение линий равных концентраций и температур на величину, пропорциональную нескольким диаметрам спая термопары; аналогичный эффект имеет место и при обтекании потоком самого зонда. Эти смещения также необходимо учитывать при совмещении профилей температур и концентраций. Следует однако отметить, что эти вопросы до сих пор недостаточно исследованы количественно. В работе²⁰ предлагается методика совмещения профилей температур и концентраций, которая, однако, нуждается в более строгом количественном обосновании.

Расчету аэродинамических возмущений, вносимых точечным стоком в набегающий плоскопараллельный поток, посвящена работа²¹, в которой найдено поле скоростей вблизи стока и рассчитана зависимость расстояния z (в величинах радиуса стока r), при котором вертикальная составляющая скорости v_y/v_∞ равна 5%, от степени отбора пробы

$\alpha = Q/\pi r^2 v_\infty$ (где Q — объемная скорость стока). Например, при $\alpha=2$ (определенено экспериментально в²²) $z/r=2$, т. е. нарушения имеют место на расстоянии от зонда, меньшем диаметра его отверстия. Однако реальный зонд представляет собой не только сток, но также препятствие в виде стенок зонда, толщина которых во много раз может превышать диаметр отверстия. Учет этого обстоятельства при количественном рассмотрении вопросов отбора пробы может привести к результатам, отличным от полученных в²¹.

При расчетах изоэнтропического течения газа вблизи и внутри зонда найдено¹³, что охлаждение вследствие расширения анализируемой

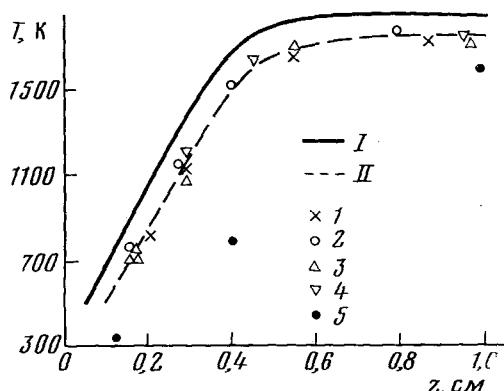


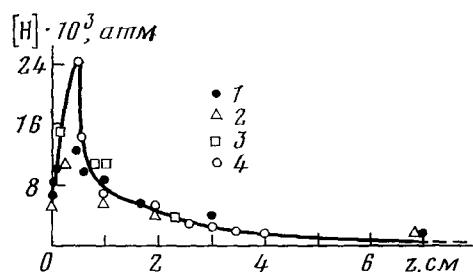
Рис. 3. Распределение температуры в пламени плоской горелки (z — расстояние от поверхности горелки) без зонда (I) и с зондами (II), имеющими различные размеры отверстий d и углы α' раствора конуса. Термопара удалена от зонда на расстоянии двух диаметров отверстия в зонде; α' : 1, 2 — 10÷15°, 3 — 40°, 4 — 64°, 5 — 78°; d : 1 — 137,5; 2 — 51; 3 — 114; 4 — 100; 5 — 87,5 мкм

пробы газа имеет место уже перед отверстием зонда (где скорость газа равна скорости звука) на расстоянии $\sim 1-1,5 d$. Так, на расстоянии d от отверстия вверх по потоку температура газа понижается на 5%, в сечении отверстия — на 20%. Таким образом, замораживание химических реакций в отбираемой пробе газа начинается еще до входа в зонд; следовательно, результат анализа относится к точке, отстоящей от зонда на расстоянии его диаметра.

Более существенным по сравнению с рассмотренным выше эффектом является охлаждение газа перед зондом вследствие отвода тепла последним. Этот вопрос теоретически рассмотрен в работе²³; показано, что понижение температуры может достигать 8,5% при типичных условиях эксперимента. Работа²⁴ посвящена экспериментальному исследованию данного вопроса. Опыты проводились следующим образом: термопара размещалась в определенной точке фронта пламени, зонд — на различных расстояниях от термопары. Когда зонд находился на значительном расстоянии от термопары (большем ширины зоны горения), его влияния на показания термопары не наблюдалось. При приближении зонда к термопаре температура понижалась; максимальная величина эффекта составляла ~ 150 град. Распределения температуры пламени плоской горелки были измерены термопарой без зонда и с зондом (при этом варьировался угол раствора зонда), расположенным на расстоянии $2d$ от термопары. Приведенные на рис. 3 результаты экспериментов показывают, что зонд с углом раствора конуса, меньшим 40°, не искаивает температурный профиль в зоне пламени (за исключением участка температур, близких к температуре горения), но сдвигает его описанным выше образом. В приведенном случае этот сдвиг составлял 0,5 мм — одну десятую ширины зоны горения, и значительно превышал диаметр отверстия зонда (который был равен 0,1÷0,14 мм).

В изложенных выше экспериментах варьировался угол раствора конуса зонда. В²⁴ показано, что при величинах угла раствора конуса больших 40° он оказывает влияние на распределение концентраций и температур. По-видимому, с повышением угла раствора конуса возрастают теплопотери в зонд, и фронт пламени становится существенно неодномерным. С другой стороны, уменьшение угла раствора конуса зонда ниже 40° приводит к увеличению толщины пограничного слоя внутри зонда в области, близкой к входному отверстию. Это приводит к увеличению вероятности гибели активных частиц (особенно атомов, радикалов, ионов) на стенках зонда. Поэтому оптимальный угол раствора конуса зонда равен 30 — 40° .

Рис. 4. Профили концентраций атомов водорода в пламени H_2 — O_2 — N_2 , измеренные масс-спектрометрическим методом с керамическим (1) и металлическими (2, 3) зондами и оптическим методом (4)



В работе²² теоретически и экспериментально исследованы искажения градиента концентраций в процессе отбора зондом в изотермическом случае. Сделан вывод, что эффектом искажения градиента концентраций можно пренебречь, если отношение размеров отверстия зонда к ширине зоны реакции много меньше единицы. Таким образом, для уменьшения искажений можно рекомендовать уменьшение размеров отверстия зонда. Однако с уменьшением размеров отверстия зонда возрастает доля пограничного слоя и, следовательно, увеличиваются искажения состава газа в пробе (главным образом концентраций активных частиц, вероятность гибели которых возрастает в пограничном слое в результате гомогенных и гетерогенно-катализитических реакций).

Для оценки того, как искажается в процессе отбора пробы ее состав, а также концентрационные профили, в ряде работ проведены независимые измерения некоторых параметров другими бесконтактными методами. Например, в⁹ получены распределения концентраций водорода в пламени H_2 — O_2 — N_2 масс-спектрометрическим и оптическим методами (рис. 4). Концентрации OH-радикалов в пламени $10,3\%$ CH_4 — $21,6\%$ O_2 — $68,1\%$ Ar ($p=0,042$ atm, $T=1835$ K), измеренные оптическим (по поглощению), масс-спектрометрическим и методом балансных реакций (по данным⁹) в точке, отстоящей от поверхности горелки на расстоянии 3 см, соответственно равны $7,8 \cdot 10^{14}$; $15,5 \cdot 10^{14}$ и $16,9 \cdot 10^{14}$ частиц/ cm^3 .

Как будет показано ниже, константы ряда элементарных химических реакций, найденные в результате обработки данных, которые получены с помощью масс-спектрометрических зондовых методов, удовлетворительно согласуются с известными в литературе²⁵ и определенными независимо с помощью других методов. Таким образом, несмотря на вносимые зондовым методом возмущения, с его помощью можно с удовлетворительной точностью производить измерения химической структуры фронта пламени, концентраций реагирующих компонентов и кинетики химических реакций в пламенах.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЛАМЕН, МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВЫХ ПЛАМЕНАХ

1. Уравнения, описывающие плоское ламинарное пламя

Уравнения, определяющие поведение одномерного (плоского) ламинарного пламени, приведены ниже¹.

1. Уравнение сохранения массы:

$$\rho v = \rho_0 v_0 = \text{const},$$

где v — скорость потока, ρ — плотность.

2. Уравнение сохранения потоков отдельных соединений:

$$\frac{d}{dz} [N_i (v + V_i)] = \sum_{j,k=1}^{N'} k_{jk} N_k N_j;$$

таким образом, производная потока соединения в любой точке пламени должна быть равна скорости появления или исчезновения данного соединения за счет протекания химической реакции; k_{jk} — константа скорости взаимодействия двух соединений j и k ; знак перед k_{jk} зависит от того, появляется или исчезает соединение i в этой реакции; N_i — концентрация i -того компонента; V_i — диффузионный поток i -того компонента, N' — общее число компонентов, z — координата, в направлении которой меняются все характеристики.

3. Уравнение состояния:

$$p = NRT; \quad N = \sum_{i=1}^{N'} N_i$$

Скорость диффузионного потока i -того компонента определяется как

$$V_i = \frac{N^2}{N_i \rho} \sum_{j=1}^{N'} M_j D_{ij}^* \frac{d}{dz} \left(\frac{N_j}{N} \right) - \frac{D_i^{*T}}{N_i M_i} \frac{d}{dz} \ln T$$

Здесь D_{ij}^* , D_i^{*T} — коэффициенты бинарной диффузии и термодиффузии; M_i — молекулярная масса i -того компонента. Это выражение закона Фика, полученное для многокомпонентных систем, с дополнительным членом (последним), который учитывает термодиффузию.

Приведенные уравнения являются основными уравнениями, описывающими изменение характеристик в ламинарном плоском пламени. Иногда при анализе данных о структуре пламени удобно пользоваться дополнительной переменной величиной. Это доля потока массы i -того компонента G_i , определяемая как

$$G_i = \frac{N_i M_i}{\rho v} (v + V_i)$$

Она характеризует ту долю общего потока массы через единицу площади, которая обусловлена процессами диффузии и конвекции соединения i .

С помощью переменной G_i основные уравнения одномерного пламени можно представить в более компактной форме. Для плоского пламени уравнения сохранения соединений могут быть записаны в виде:

$$\frac{\rho_0 v_0}{M_i} \frac{d G_i}{dz} = \sum_{j,k=1}^{N'} k_{jk} N_j N_k = R_i. \quad (1)$$

Экспериментально измерив распределение концентраций и температур, можно с помощью дифференциальных уравнений (1) найти скорости образования или расходования соединений, а затем скорости и константы скоростей элементарных актов в пламенах для различных условий эксперимента.

2. Микроструктура пламен и определение констант скоростей элементарных актов

В качестве примера на рис. 5, 6 приведены результаты масс-спектрометрического исследования микроструктуры пламени CH_4 (9,62%) — O_2 (21,4%) — Ar (68,97%) при давлении 32 мм рт. ст.¹⁰. На рис. 7 представлены зависимости скоростей реакций основных стабильных соединений в зоне пламени, полученные обработкой на ЭВМ данных рис. 5

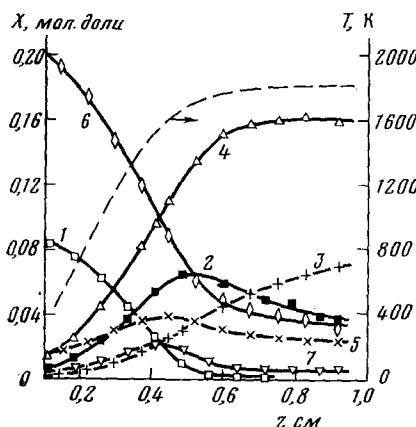


Рис. 5

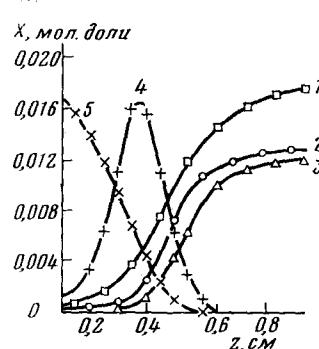


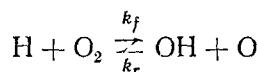
Рис. 6

Рис. 5. Температурный и концентрационный профили для главных стабильных компонентов пламени; 1 — CH_4 ; 2 — CO ; 3 — CO_2 ; 4 — H_2O ; 5 — H_2 ; 6 — O_2 ; 7 — $\text{CH}_2\text{O} (\times 20)$

Рис. 6. Концентрационные профили для главных промежуточных продуктов пламени; 1 — $\text{H} (\times 0,8)$; 2 — OH ; 3 — O ; 4 — $\text{CH}_3 (\times 5)$; 5 — $\text{CH}_4 (\times 0,2)$

с использованием приведенных выше формул и разработанных в²⁶ программ. Дальнейшая обработка данных по скоростям реакций стабильных компонентов в зоне пламени в предположении известного их механизма позволяет определить константы скоростей элементарных реакций.

В работе²⁶ в качестве примера приводится определение константы скорости прямой реакции



по данным зондирования пламени CH_4 — O_2 . Скорость реагирования молекулярного кислорода в пламени, найденная по концентрационному профилю O_2 , определяется уравнением:

$$R_{\text{O}_2} = k_f [\text{H}] \cdot [\text{O}_2] - k_r [\text{OH}] \cdot [\text{O}].$$

Квадратными скобками обозначены концентрации соответствующих соединений. На основании константы равновесия приведенной выше ре-

акции $K_{\text{равн}}$ величина R_{O_2} может быть выражена через мольные доли кислорода и радикалов $X_{\text{ОН}}$, X_{O_2} , X_H , X_{O_2} , профили которых известны:

$$R_{O_2} = (\rho/RT)^2 k_f (X_{\text{ОН}} X_{O_2}/K_{\text{равн}} - X_H X_{O_2}). \quad (2)$$

На рис. 8 в аррениусовских координатах представлены результаты вычисления k_f по этому уравнению с использованием экспериментальных данных работы²⁶, результаты расчета по более сложной формуле, учитывающей расход O_2 по реакции с радикалом HCO (с использова-

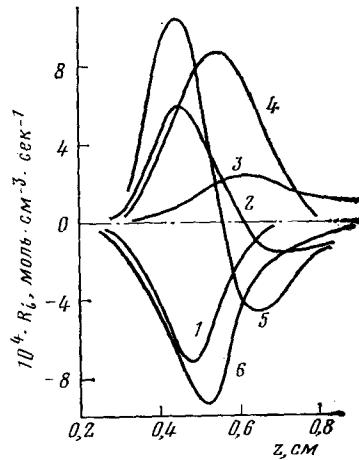


Рис. 7

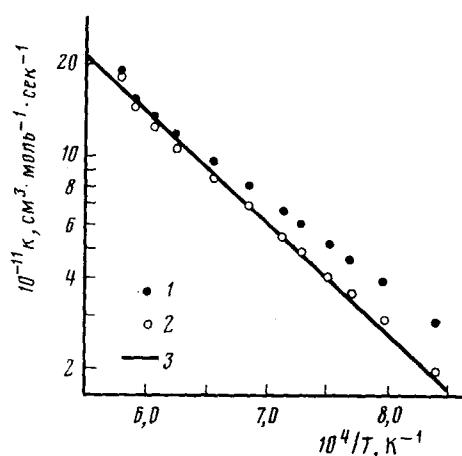


Рис. 8

Рис. 7. Профили скоростей реакций главных стабильных компонентов в пламени; 1—6 — см. рис. 5

Рис. 8. Аррениусовская зависимость константы скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$; 1 — расчет по уравнению (2) с использованием экспериментальных данных, 2 — расчет по более сложной формуле, учитывающей расход O_2 по реакции с радикалом HCO , 3 — прямая получена в результате критического анализа экспериментальных данных, приведенных в литературе

нием известных из литературы значений константы скорости этой реакции), а также результаты критического анализа имеющихся в литературе экспериментальных данных, полученных независимо в широком диапазоне температур с помощью других экспериментальных методов. Видно, что согласие удовлетворительное.

В работе²⁵ перечислены и проанализированы проблемы, возникающие в связи с определением констант скоростей элементарных реакций по данным зондирования пламен: 1) проблема сглаживания кривых, проведенных через экспериментальные точки, возникающая в связи с необходимостью двойного дифференцирования концентрационных профилей; 2) совмещение концентрационных и температурного профилей; 3) температурная зависимость интенсивностей пиков осколочных ионов; 4) проблема градуирования масс-спектрометра по радикалам и атомам. В табл. 1 приведены величины ошибок, возникающих при определении констант скоростей элементарных реакций по данным масс-спектрометрических исследований микроструктуры пламени (за исключением ошибок, связанных с определением абсолютных концентраций атомов и радикалов при градуировке, которые составляют 100%). В табл. 2 приведены константы скоростей элементарных реакций, определенных по данным масс-спектрометрических исследований микроструктуры пла-

ТАБЛИЦА 1

Величины ошибок при определении констант скоростей элементарных реакций по данным масс-спектрометрических исследований микроструктуры пламени²⁵

| Номер | Реакция | Температурный интервал, К | Сглаживание, % | Соавмешение температурного и концентрационного профилей, % | Температурная зависимость интенсивности пиков осколочных ионов, % |
|-------|--|---------------------------|----------------|--|---|
| 1 | $H + O_2 \rightarrow OH + O$ » | 1300—1500 1500—1700 | 20 5 | 35 20 | — — |
| 2 | $H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$ » | 1325—1500 1500—1700 | 30 40 | 35 25 | 20 10 |
| 3 | $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ » | 1425—1575 1575—1725 | 20 10 | 30 30 | 3 3 |
| 4 | $CH_3 + O \rightarrow H_2CO + H$ » | 1550—1650 1650—1750 | 20 30 | 25 25 | 5 15 |
| 5 | $H + CF_3Br \rightarrow HBr + CF_3$ » | 1000—1300 1300—1600 | 15 20 | 25 20 | — — |

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление констант скоростей реакций, определенных из масс-спектрометрических исследований микроструктуры пламен²⁵ и найденных с помощью других методов (номера реакций см. табл. 1)

| Номер реакции | T, K | Константа скорости по ²⁶ | Данные других методов | Ссылка |
|---------------|-----------|-------------------------------------|---|--------|
| 1 | 1300—1700 | $7,5 \cdot 10^{13} \exp(-13500/RT)$ | $2,2 \cdot 10^{14} \exp(-16900/RT); 700—2000\text{K}$ | 26 |
| 2 | 1325 | $7 \cdot 10^{11}$ | $3,1 \cdot 10^{13} \exp(-8200/RT); 1200—1800\text{K}$ | 27 |
| 2 | 1540 | $2 \cdot 10^{12}$ | | |
| 2 | 1665 | $4,7 \cdot 10^{12}$ | $(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{12}; 1600\text{ K}$ | 15 |
| 2 | 1700 | $7,5 \cdot 10^{12}$ | | |
| 3 | 1425—1725 | $4,6 \cdot 10^{11}$ | $k = 10,83 \pm 3,9 \cdot 10^{-4} T$ | 28 |
| 4 | 1550—1750 | $8,2 \cdot 10^{13}$ | $2,6 \cdot 10^{14} \exp(-2000/RT); 1000—2000\text{K}$ | 29 |
| 4 | — | — | $7,4 \cdot 10^{13}, 297\text{K}$ | 30 |
| 5 | 1000—1600 | $2,3 \cdot 10^{14} \exp(-9200/RT)$ | $4,36 \cdot 10^{16} \exp(-17450/RT)$ | 31 |

мен с помощью зондового отбора проб, а также рассчитанных по экспериментальным данным, полученным с помощью других методов. Как видим, согласие удовлетворительное; следовательно, масс-спектрометрический метод может обеспечить определение констант скоростей элементарных реакций с точностью, которая на данном этапе не хуже точности измерения констант скоростей другими методами (особенно в области высоких температур).

3. Колебательно-поступательная неравновесность в пламенах

Следует особо остановиться на вопросе о поступательно-колебательной неравновесности в реакционной зоне метан-кислородного пламени²⁵ и его исследовании с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Наличие колебательной неравновесности в реакционной зоне пламени для определенных двухатомных радикалов имеет прямые спектроскопические доказательства³². Масс-спектроскопическое зондирование пламен вносит дополнительный вклад в исследование этого воп-

роса. Поступательно-колебательная неравновесность молекул проявляется в изменении (по сравнению с равновесным случаем) соотношения интенсивности пиков масс «материнского» и осколочных ионов, поскольку степень фрагментации сложной молекулы зависит от степени ее колебательного возбуждения.

При молекулярно-пучковом масс-спектрометрическом зондировании пламен и анализе полученных данных тесно связаны между собой три вопроса: 1) упомянутая выше температурная зависимость интенсивностей пиков осколочных ионов; 2) колебательно-поступательная релаксация в пламени; 3) колебательно-поступательная релаксация в процессе расширения газа при отборе пробы из пламени.

В²⁵ проведен анализ указанных вопросов для молекул CO₂ и CH₄ в пламени CH₄—O₂—Ar. При этом принимались во внимание данные о температурной зависимости пиков осколочных ионов в масс-спектрах CO₂ и CH₄, полученных с использованием эффиционального и газодинамического молекулярных пучков. На основании анализа экспериментальных данных авторы²⁵ пришли к выводу, что как в пламени, так и в процессе расширения газа при отборе пробы из пламени поступательно-колебательная неравновесность имеет место для молекулы метана. Для CO₂ в обоих случаях успевает установиться колебательно-поступательное равновесие.

С целью объяснения этого в²⁵ приводятся следующие оценки. В условиях пламени молекулы испытывают 10⁸ столкновений в секунду. Времена колебательно-поступательной релаксации в смеси CH₄—Ar были измерены и равны 3·10⁻⁵ сек в пламени, что соответствует в среднем 3000 соударениям. С учетом диффузии скорость потока метана в пламени равна 2500 см/сек, что соответствует задержке в установлении колебательно-поступательного равновесия на расстоянии 0,07 см, соизмеримом с шириной зоны химических реакций и большей пространственной разрешающей способности зонда. Для молекул же CO₂ скорость потока в тех же условиях на порядок меньше, чем для молекул CH₄ (так как диффузионный поток CO₂ в отличие от CH₄ направлен противоположно общему потоку) и составляет 300 см/сек. В связи с этим пространственная задержка колебательной релаксации для CO₂ на порядок меньше и составляет ~0,007 см.

4. Механизм ингибирования в пламенах

Метод зондирования пламен позволяет также исследовать механизм действия добавок, вводимых в пламена, например, с целью их ингибирования. В²⁶ по данным исследований микроструктуры метан-кислородного пламени с добавкой ингибитора CF₃Br рассчитаны скорости расходования ингибитора в зоне химических реакций в пламени.

Возможные реакции расходования ингибитора и их вклад в суммарную скорость расходования ингибитора (CF₃Br) в пламени в % от экспериментально наблюдаемой максимальной скорости приведены ниже:

| | |
|---|-----|
| CF ₃ Br → CF ₃ + Br | 8 |
| CF ₃ Br + CH ₃ → CH ₃ Br + CF ₃ | 2 |
| CF ₃ Br + O → BrO + CF ₃ | 0,1 |
| CF ₃ Br + Br → Br ₂ + CF ₃ | 0,1 |
| CF ₃ Br + H → HBr + CF ₃ + 25 ккал/моль | 100 |

Скорость расходования ингибитора в данной точке зоны горения по каждой из возможных реакций определялась путем умножения соот-

ветствующей константы скорости, взятой из литературных данных, на экспериментально измеренные в ²⁵ концентрации ингибитора и радикала в этой точке. Вклад реакции в суммарную максимальную скорость расходования ингибитора определялся в точке максимальной скорости путем деления рассчитанной описанным выше образом скорости расходования на скорость расходования, полученную математической обработкой профилей концентраций и температур в пламени. Из приведенных данных видно, что основным путем расходования ингибитора является его реакция с атомами водорода, являющимися основными носителями цепи в разветвленной цепной реакции окисления метана. В результате этой реакции падает концентрация атомов водорода; это приводит к уменьшению скорости процесса окисления и, следовательно, скорости распространения пламени.

Цикл работ по исследованию структуры фронта углеводородных пламен (главным образом пропановых) и механизма их ингибирования выполнен в ³³. Знание механизма химических реакций в зоне пламени и механизма ингибирования позволит создать методы расчета скоростей распространения пламени и определить пути поиска эффективных ингибиторов горения, что имеет важное значение для решения вопросов пожаровзрывобезопасности.

С помощью описанной выше техники исследована структура разреженных пламен CH_4-O_2 ^{10, 11}, $\text{HClO}_4-\text{CH}_4$ ¹⁴, $\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2$ ³⁴, $\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}_2$ ¹⁵, атмосферных пламен CH_4-O_2 , H_2-O_2 ^{9, 12, 13}. В результате этих исследований в ряде случаев удалось не только установить механизм химических реакций в пламенах, но также найти некоторые неизвестные ранее константы скоростей элементарных реакций.

IV. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Динамическая масс-спектрометрия нашла широкое применение при исследовании нестационарных процессов в газовых и конденсированных системах: при исследовании распространения пламен и ударных волн, кинетики быстрых реакций распада, процессов в двигателях внутреннего сгорания и др. В работе ³⁵ описаны исследования распространения атмосферных холодных пламен бутана в трубе (со скоростью 4 см/сек); через изготовленное с помощью лазера отверстие в стенке трубы продукты попадали непосредственно в ионный источник времяз-пролетного масс-спектрометра.

В работе ³⁶ изучалось разреженное пламя в смесях хлористого азота с водородом, распространявшееся по трубе со скоростью 6 м/сек. На одном конце трубы смесь поджигалась, на другом — размещался зонд. С помощью времяз-пролетного масс-спектрометра фирмы Бендикс Авиэйшн Корпорейшн регистрировалось изменение во времени интенсивностей пиков масс в процессе прохождения волной горения места отбора пробы (время прохождения составляло несколько миллисекунд). Обнаружены значительные концентрации промежуточных продуктов — радикалов и атомов.

В работе ³⁷ в проточном реакторе исследовано образование окиси азота в воздухе в искровом разряде, что важно для выяснения механизма зажигания искрой. Представляет также большой интерес молекулярно-пучковый отбор проб из рабочей камеры двигателя внутреннего сгорания в процессе его работы ³⁸. Экспериментально измерена концентрация пропана в зависимости от угла поворота коленчатого вала. Результаты исследований позволяют понять процессы сгорания топлива в двигателе, что важно для разработки мер по улучшению его работы.

В³⁹ проведено изучение химической структуры турбулентного следа, возникающего при полете снаряда со сверхзвуковой скоростью. В воздухе при давлении 60 мм рт. ст. со скоростью 6 км/сек производилось метание сферы диаметром 16 мм вблизи зонда с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Обнаружено образование NO в следе и измерена зависимость от времени концентрации окиси азота в следе: зарегистрировано уменьшение [NO] в течение нескольких миллисекунд после пролета сферы.

Одним из наиболее ярких примеров применения время-пролетной масс-спектрометрии к исследованию высокотемпературных химических

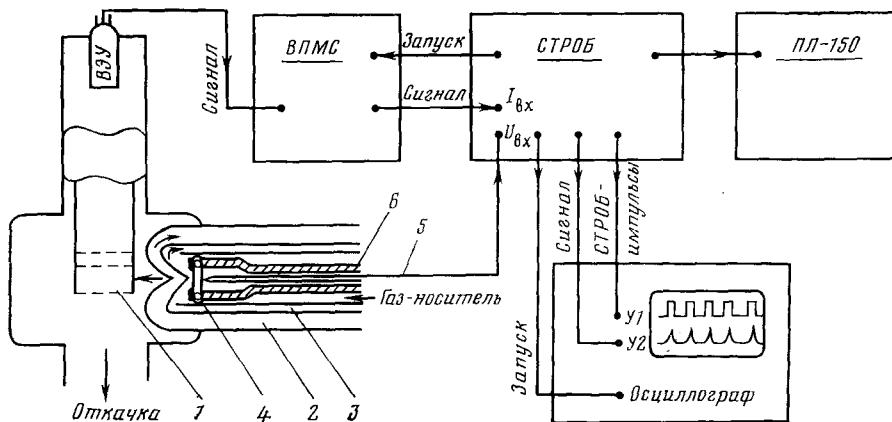


Рис. 9. Схема установки для изучения быстрых процессов разложения твердых топлив: 1 — ионный источник время-пролетного масс-спектрометра, 2 — камера низкого давления, 3 — камера высокого давления (1 atm), 4 — ячейка для быстрого нагрева образца, 5 — термопара, 6 — токоподводящие шины

процессов является изучение кинетики реакций в ударных волнах⁴⁰ и при импульсном флаш-фотолизе⁴¹⁻⁴³ (времена реакции составляют десятки — сотни микросекунд).

Однако, несмотря на всю эффективность метода, время-пролетный масс-спектрометр еще не обеспечивает точности регистрации, необходимой для проведения кинетических исследований процессов длительностью сотни микросекунд. Поэтому в последнее время появились новые системы масс-спектрометрического исследования быстрых процессов⁴⁴, в которых разделение ионов по массам происходит в магнитном поле, причем для регистрации каждого типа ионов используется свой коллектор. Динамическая масс-спектрометрия нашла широкое применение также при использовании кинетики быстропротекающих реакций разложения твердых топлив (Т. Т.), как одной из стадий процесса горения. Подобный обзор посвященных этому вопросу работ, выполненных до 1969 г., содержится в⁴⁵.

В последующие годы масс-спектрометрические методы исследования быстропротекающих процессов распада твердых топлив продолжали развиваться. На рис. 9 изображена схема установки, использованная в⁴⁶ для изучения быстрых процессов разложения образцов Т. Т. при давлении 1 atm в изотермических (времена ~1 сек) и неизотермических условиях (скорость нагрева 100—1000 град/сек, близкая к скорости нагрева в волне горения Т. Т.). Установка содержит систему нагрева, проточный реактор, систему напуска, время-пролетный масс-спектрометр (ВПМС) и автоматизированную систему регистрации, которая

включает специально разработанное устройство «Строб», преобразующее масс-спектрометрическую информацию в цифровую форму, и перфоратор ПЛ-150.

В^{46, 47} приведены примеры исследований разложения содержащих катализаторы смесевых составов на основе перхлората аммония в режиме высокоскоростного нагрева, близком к темпу нагрева в волне горения. Найдены корреляции между процессами разложения и горения.

Применение автоматизированной системы регистрации масс-спектрометрической информации позволило на порядок сократить время обработки результатов измерения и на порядок увеличить точность измерения.

V. ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В работах⁴⁸⁻⁵⁰ показано, что масс-спектрометрический метод может быть с успехом применен для исследования горения Т. Т., изучения структуры пламен и кинетики химических реакций в пламенах Т. Т.

При зондировании пламен Т. Т. возникают дополнительные трудности (по сравнению с газовыми пламенами); одна из них — сложность стабилизации поверхности горения относительно зонда. Поэтому процесс измерения должен быть быстрым (несколько секунд) и малоинерционным. В работах ⁴⁸⁻⁵⁰ эти трудности преодолены.

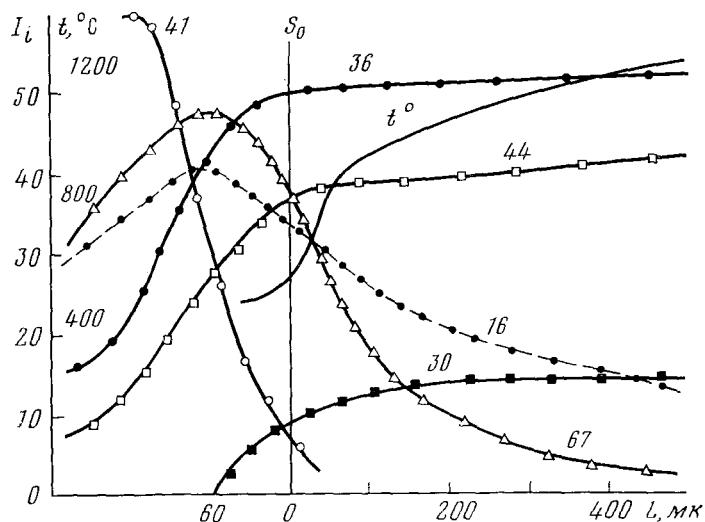


Рис. 10. Профили интенсивностей пиков реагирующих компонентов I_i в зоне горения смесевого твердого топлива; S_0 — поверхность горения, t° — температура, L — расстояние до поверхности горения, цифры у кривых — значения m/e

В качестве примера на рис. 10 приведены результаты исследования распределения концентрации реагирующих компонентов в пламени модельного смесевого твердого топлива на основе перхлората аммония (84%) и полиметилметакрилата (16%) при давлении 50 мм рт. ст. и начальной температуре 180° С⁵⁰. Горящий образец Т. Т. перемещался по направлению к неподвижному зонду со скоростью, большей скорости горения. В результате зонд проходил через все зоны горения, включая реакционный слой К-фазы. По мере приближения к зонду поверхности

горения в зоне пламени уменьшаются концентрации продуктов горения — HCl ($m/e=36$), $\text{CO}_2+\text{N}_2\text{O}$ (44), $\text{NO}+\text{N}_2\text{O}$ (30), а также не показанных на рис. 10 $\text{CO}+\text{N}_2$ (28), H_2O (18), и возрастают концентрации продуктов газификации окислителя — HClO_4 , ClO_2 (67), O_2 (32), NH_3 (16) и горючего метилметакрилата (41).

По мере дальнейшего движения образца зонд попадает в реакционный слой конденсированной фазы, позволяя (по крайней мере, качественно) регистрировать концентрации газообразных компонентов в реакционном слое горящего топлива, что недоступно пока ни одному из других методов. При движении зонда внутрь реакционного слоя от поверхности горения концентрация окислителя возрастает, достигает

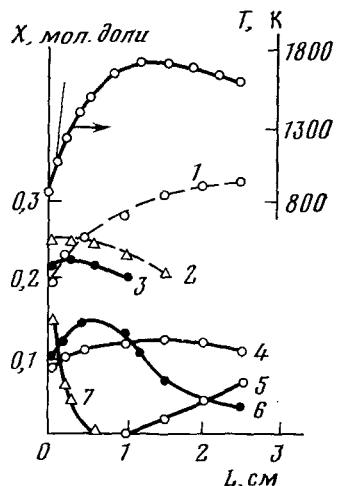


Рис. 11. Зависимость температуры и концентраций продуктов горения полиметилметакрилата в воздухе от L — расстояния от поверхности горения полимера в см; 1 — $\text{Ar}(\times 0,5)$; 2 — $\text{H}_2(+0,2)$; 3 — углеводороды ($+0,2$); 4 — CO_2 ; 5 — O_2 ; 6 — CO ; 7 — метилметакрилат

максимума и затем падает, тогда как концентрация продуктов газификации горючего продолжает возрастать, что указывает на стадийный механизм процесса разложения. В работах^{49, 50} исследована также химическая структура волны горения перхлората аммония и баллиститного пороха, смесевых составов с добавками катализаторов горения.

Полученные данные позволяют углубить и расширить наши представления о механизме горения твердых топлив, получить данные о кинетике химических реакций в пламенах Т. Т., на основе которых могут быть разработаны математические модели их горения.

В последнее время возрос интерес к исследованию механизма горения полимеров в связи с поиском ингибиторов горения полимеров и путей снижения горючести последних. В работе⁵¹ с применением масс-спектрометрической техники определены профили концентраций компонентов в зоне горения полиметилметакрилата в воздухе (рис. 11). В⁵² приведены первые результаты по зондированию диффузионного пламени эпоксидной смолы, которые показывают многообразие химических реакций, сопровождающих горение полимеров. Дальнейшие исследования должны помочь выяснению механизма горения полимеров.

VI. ЖИДКОСТНЫЕ РАКЕТНЫЕ ДВИГАТЕЛИ

В работе⁵³ продемонстрированы возможности динамической масс-спектрометрии для исследования процессов смешения компонентов и их горения в жидкостных ракетных двигателях (ЖРД). Была создана⁵³ установка, позволившая изучать процессы смешения и горения окислителя (N_2O_4) и горючего (N_2H_4) в камере сгорания небольшого ЖРД.

Поскольку конечная цель исследований — это анализ горения системы с очень агрессивными компонентами $F_2-N_2H_4$, то была сделана попытка создать молекулярно-пучковую систему отбора. Несмотря на то, что молекулярный пучок в системе отбора пробы не был зарегистрирован из-за недостаточной скорости откачки скиммерной камеры, удалось получить ряд экспериментальных фактов, важных для понимания происходящих в двигателе процессов.

На рис. 12 представлена схема экспериментальной установки, включающая камеру сгорания ЖРД и систему отбора. С целью изучения локальных концентраций компонентов в камере сгорания двигателя

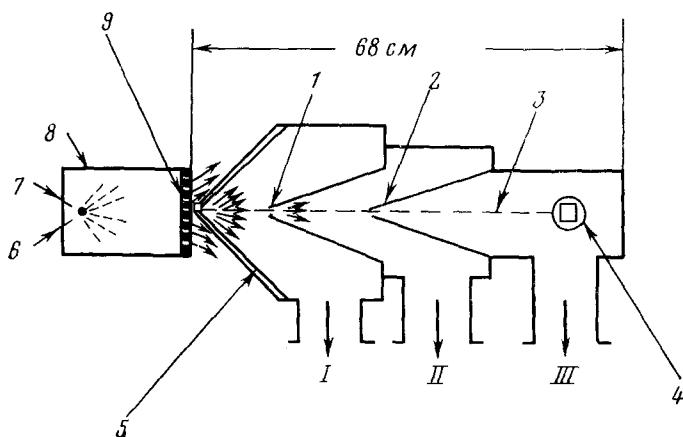


Рис. 12. Отбор пробы из газов, истекающих из камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя; 1 — скиммер, 2 — коллиматор, 3 — сверхзвуковой молекулярный пучок, 4 — квадрупольный масс-спектрометр, 5 — охлаждаемый водой тепловой экран, 6 — окислитель, 7 — топливо, 8 — камера сгорания, 9 — охлаждаемая водой многосопловая концевая пластина; I, II и III — стадии откачки

сопло было заменено пластиной, имеющей двадцать девять отверстий диаметра 0,21 см с центрами, отстоящими на 1,14 см. Отборник мог размещаться по центру любого из отверстий с большой точностью. Давление в пространстве, в которое происходило истечение продуктов горения, составляло 1 атм.

В результате предварительных экспериментов было установлено, что отверстие отборника заплавлялось, если время работы двигателя составляло 6 сек, и оставалось неповрежденным при времени работы 3—3,5 сек, которое оказалось достаточным для получения и регистрации необходимых экспериментальных результатов. При обработке данных масс-спектрометрических исследований установлена существенная неоднородность отношения окислитель/горючее по сечению камеры сгорания двигателя. Было доказано, что явление так называемого «проникновения струй», обнаруженное ранее при экспериментах с холодными компонентами, имеет место и в горячем работающем двигателе. Обнаруженные в масс-спектрах значительные (по сравнению с равновесными) количества оксиазота свидетельствуют о недостаточной эффективности процесса горения в двигателе. Полученные в работе результаты указывают на необходимость совершенствования системы отбора пробы. Авторы работы⁵³ в дальнейшем предполагают увеличить скорость откачки скиммерной камеры и получить молекулярный пучок при давлении в месте отбора до 6 атм.

Таким образом, масс-спектрометрический метод является мощным инструментом исследования процессов горения. Возможности метода еще не раскрыты и далеко не исчерпаны. Масс-спектрометрия занимает важное место среди других методов исследования пламен и процессов горения — таких, как оптические, радиоспектроскопические, калориметрические, хроматографические и др., каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Несомненно, что наилучших результатов можно достичь при комплексном применении перечисленных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Фристром, A. A. Вестенберг, Структура пламени, «Металлургия», М., 1969.
2. R. M. Fristrom, Int. J. Mass-Spectr. Ion Phys., 16, 15 (1975).
3. C. A. Ахманов, Н. И. Коротков, Природа, 7, 94 (1976).
4. E. M. Давидчук, В. М. Мальцев, Физика горения и взрыва, 5, 656 (1974).
5. Исследования с молекулярными пучками, ред. А. М. Бродский, «Мир», М., 1969.
6. J. B. French, AIAA-Journal, 3, 993 (1965).
7. A. Kantrowitz, J. Grey, Rev. Sci. Instr., 22, 328 (1951).
8. B. С. Янг, Ракетная техника и космонавтика, 11, 81 (1975).
9. J. W. Hastie, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 16, 89 (1975).
10. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp, Bureau of Mines, Report of Investigation, No. 7723, 1974; No. 8019, 1975.
11. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp, in XIV Symp. (Int.) on Combustion, the Comb. Inst., Pittsburgh, 1973, p. 367.
12. R. V. Serauskas, G. R. Brown, R. Pertel, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 16, 69 (1975).
13. T. A. Milne, F. T. Green, in X Symp. (Int.) on Combustion, the Combustion Inst., Pittsburgh, 1965, p. 153.
14. G. J. Williams, R. G. Wilkins, Comb. Flame, 21, 325 (1973).
15. J. Peeters, G. Mahnen, in XIV Symp. (Int.) on Combustion, the Comb. Inst., Pittsburgh, 1973, p. 133.
16. V. L. Tal'roze, G. K. Lavrovskaya, A. F. Dodonov, I. I. Morozov, in Recent Developments in Mass Spectrometry, ed. K. Ogata, T. Hayawaka, University Park Press, Baltimore, 1970, p. 1022.
17. T. A. Milne, F. T. Green, in Advances in High-Temperature Chemistry, v. 2, ed. by L. Eyring, Acad. Press, N. Y., 1969, p. 107.
18. F. T. Green, J. Brewer, T. A. Milne, J. Chem. Phys., 40, 1488 (1964).
19. А. А. Востриков, Ю. С. Куснер, А. К. Ребров, Б. Е. Семячкин, Ж. прикл. механики и технич. физики, 2, 34 (1975).
20. G. Mahnen, Contribution à l'étude du mécanisme de deflagration. Flammes éthylène — oxygen, Dr. Sc. Thesis, Université Catholique de Louvain, 1973.
21. P. Rosen, Potential Flow of a Fluid into a Sampling Probe, John Hopkins Univ., Appl. Phys. Lab., Rept., C. F.-2248, Silver Spring, 1954.
22. T. Yanagi, Comb. Flame, 28, 33 (1977).
23. A. N. Hayhurst, P. B. Kittelson, Там же, 28, 137 (1977).
24. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp, Там же, 23, 73 (1974).
25. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp, Там же, 26, 57 (1976).
26. P. L. Baulch, D. D. Drysdale, P. C. Horne, A. C. Lloyd, Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, v. 1, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972, p. 9.
27. C. P. Fenimore, G. W. Jones, J. Chem. Phys., 55, 2200 (1961).
28. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, Comb. Flame, 23, 215 (1974).
29. J. Peeters, C. Vinckier, in XV Symp. (Int.) on Combustion, the Comb. Inst., Pittsburgh, 1975, p. 969.
30. J. V. Washida, K. D. Bayes, Chem. Phys. Letters, 23, 373 (1973).
31. G. B. Skinner, G. H. Ringrose, J. Chem. Phys., 43, 3129 (1965).
32. A. G. Gaydon, N. G. Wolfhard, Flames, Chapman and Hall, London, 1970, p. 277.
33. Г. И. Ксандопуло, Докт. дисс. Казах. гос. ун-т им. С. М. Кирова, Алма-Ата, 1974.
34. V. P. Balakhnine, J. Vandooren, P. J. Van Tiggelen, Comb. Flame, 28, 165 (1977).
35. J. R. Wyatt, J. J. Decorro, M. V. McDowell, E. E. Saalfeld, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 16, 33 (1973).
36. Ж. Комбулье, Тезисы докл. Всес. симп. «Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения», Черноголовка, 1977, стр. 6.
37. R. Fristrom, in Molecular Beam Sampling Conference Proceedings, ed. F. T. Green, Midwest Research Institute, Kansas City, 1972, p. 25.
38. E. L. Knuth, in Engine Emissions Pollutant Formation and Measurements ed. G. Springer, D. Patterson, Plenum, N. Y., 1973.

39. *W. M. Kornegay*, in Int. Congr. on Instrumentation in Aerospace Simulation Facilities, Rhode — Saint — Genese, 1971; N. Y., 1971, p. 25.
40. *J. E. Dove, D. McMoulton*, Proc. Roy. Soc., A, 283, 216 (1965).
41. *G. B. Kistiakowsky, P. H. Kydd*, J. Am. Chem. Soc., 79, 4825 (1957).
42. *R. T. Meyer*, in Time-of-Flight Mass Spectrometry, ed. *D. Price, J. E. Williams*, Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 70.
43. *K. A. Lincoln*, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 2, 80 (1969).
44. Э. А. Шафрановский, С. Ю. Семенов, В. Д. Гришин, В. Л. Тальрозе, Приборы и техн. эксперим., 1, 157 (1974).
45. О. П. Коробейников, Успехи химии, 12, 2113 (1969).
46. О. П. Коробейников, И. Н. Сквородин, С. В. Полозов, Ю. К. Постоенко, И. Е. Астраханцев, П. Г. Сафонов, В. А. Кузин, В. Б. Скоморохов, Ж. физ. химии, 6, 1542 (1977).
47. О. П. Коробейников, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович, Физика горения и взрыва, 4, 550 (1977).
48. О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко, ДАН СССР, 231, 1159 (1976).
49. О. П. Коробейников, А. А. Зенин, А. Г. Терещенко, В. М. Пучков, Физика горения и взрыва, 3, 335 (1977).
50. О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко, Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем, Черноголовка, 1977, стр. 73.
51. C. P. Fenimore, F. J. Martin, in The Mechanisms of Pyrolysis Oxidation and Burning of Organic Materials, Nat. Bur. Stans. Publ., 357, 1972, p. 159.
52. В. Л. Ефремов, Б. Я. Колесников, В. А. Шапорин, В. К. Манжос, Г. И. Ксандонуло, Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем, Черноголовка, 1977, стр. 14.
53. P. R. Ryason, AIAA Paper No. 75-1270 (1955).

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР, Новосибирск