

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ В БЕДНЫХ И БОГАТЫХ СМЕСЯХ С МЕТАНОМ

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

Знание механизма горения и кинетики химических реакций хлорной кислоты имеет важное значение для понимания механизма и создания математической модели горения твердых топлив на основе перхлората аммония.

В опубликованных до настоящего времени работах по изучению пламен хлорной кислоты, стабилизированных на бунзеновской горелке [1, 2], не содержится количественных данных по химической структуре этих пламен — профилей концентраций и температуры. В работах [3, 4] описана масс-спектрометрическая методика исследования структуры плоских пламен хлорной кислоты и методика расчета профилей скоростей по экспериментальным данным профилей концентрации, а также получены количественные данные по химической структуре пламен хлорной кислоты в смесях с метаном стехиометрического состава.

Настоящая работа посвящена исследованию химической структуры пламен хлорной кислоты в бедных и богатых смесях с метаном.

Методика эксперимента и обработки результатов

Методика эксперимента аналогична описанной в [3]. Пламена стабилизировались на плоской пирексовой горелке диаметром 38 мм при давлении 15 мм рт. ст. Масс-спектры регистрировались кинокамерой с экрана двухлучевого осциллографа. При этом на одну из пар отклоняющих пластин электронно-лучевой трубки подавался исходный сигнал масс-спектра, на другую — тот же сигнал, усиленный в 10 раз (аналогично [5]). Это позволяло 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.

Измерения интенсивностей пиков масс, температуры и расстояния до поверхности горелки проводились в 75 точках. Коэффициенты чувствительности по компонентам и их масс-спектры использовались для расчета на ЭВМ мольных долей и температуры. Методика вторичной обработки данных — получение профилей скоростей реакции компонентов — включала процедуры цифровой фильтрации высокочастотных (по отношению к самим сигналам) гармоник, сглаживания профилей температур, мольных долей и их производных [3, 4]. Помимо окончательных расчетных величин скоростей химических реакций компонентов на печать выводились сглаженные профили: мольных долей и температур, первых производных, коэффициентов диффузии и термодиффузионного отношения, скоростей диффузии, безразмерных массовых потоков компонентов, скорости потока, средней молекулярной массы, потоков элементов и степеней разбалансов по элементам, вкладов диффузионного, термодиффузионного и конвективного членов в безразмерные потоки и скорости реакций компонентов.

Результаты эксперимента

В табл. 1 представлены составы исследованных пламен и условия, при которых они стабилизированы, стехиометрический коэффициент λ , а также скорость распространения пламени u . Начальные потоки исходных компонентов даны при давлении 1 атм и температуре 20°C. Скорость распространения пламени u приведена к начальной температуре

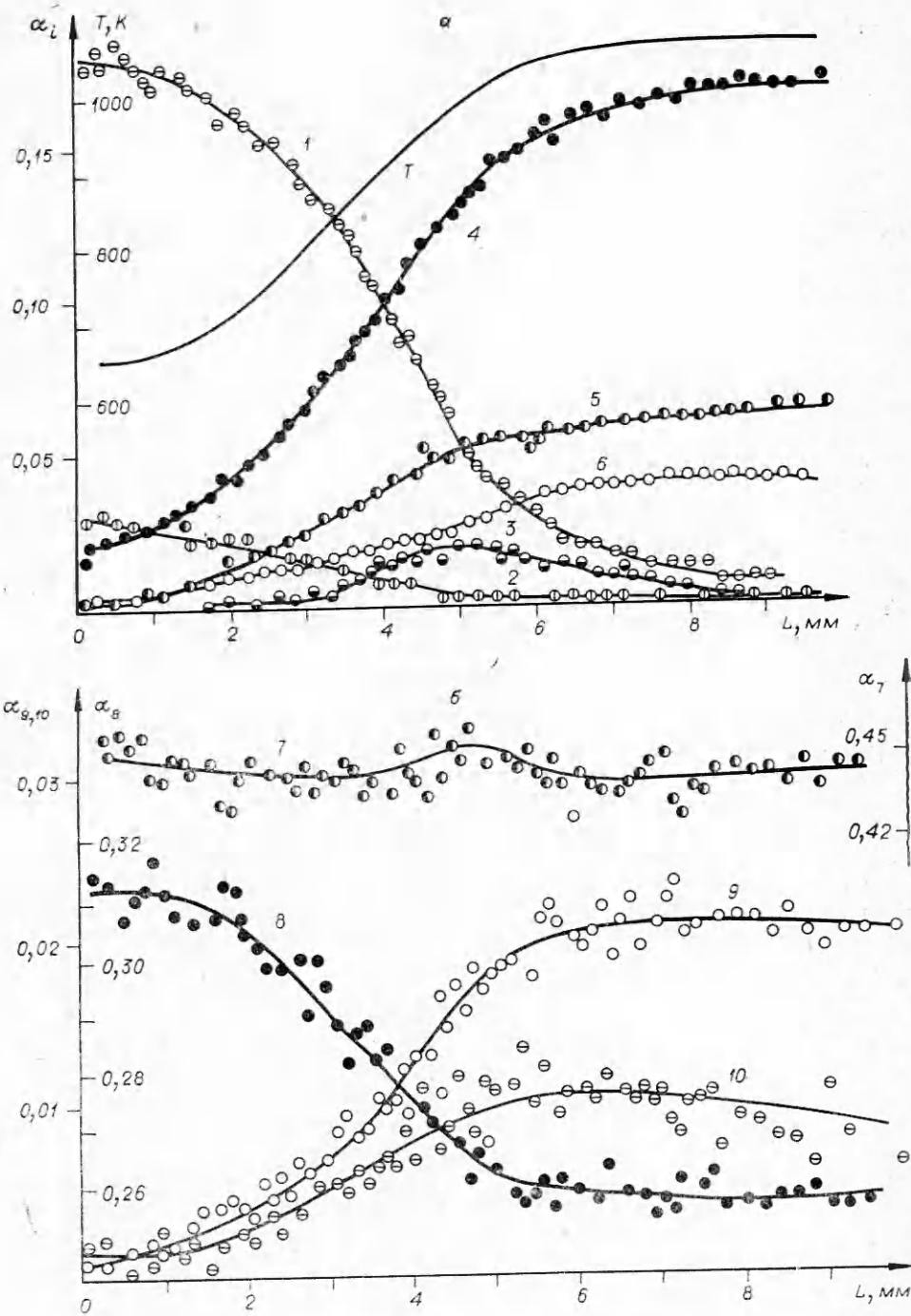


Рис. 1. Профили мольных долей и температуры в пламени состава 1.
 1 — HClO_2 ; 2 — CH_4 ; 3 — ClO_2 ; 4 — O_2 ; 5 — HCl ; 6 — Cl_2 ; 7 — H_2O ; 8 — Ag ; 9 — CO_2 ; 10 — CO .

t_0 и представляет собой скорость истечения газовой смеси с поверхности горелки.

На рис. 1 приведены профили температуры и мольных долей компонентов в пламени состава 1 (бедная смесь), а на рис. 2 — то же для состава 2 (богатая смесь), L — расстояние от поверхности горелки. Точки представляют результат первичной обработки, сплошные линии — результат сглаживания. Видно, что при переходе от бедной к богатой сме-

Таблица 1

Состав	λ	Начальные потоки исходных компонентов, см ³ /мин				$t_0, ^\circ\text{C}$	$u, \text{см/с}$
		хлорная кислота	метан	аргон	вода		
1	0,19	170	33	380	368	380	154
2	1,7	126	210	1080	273	360	273

си наблюдается существенное увеличение температуры горения, увеличение конечных концентраций CO , H_2 (в пламени 1 — его следы), соответственно уменьшаются конечные концентрации O_2 , Cl_2 (в пламени 2 — его следы). В пламени 2 в конечных продуктах имеется непрореагировавший метан. В обоих случаях концентрация ClO_2 проходит через максимум.

На рис. 3, 4 представлены профили скоростей образования компонентов w_i , рассчитанные по экспериментальным данным профилей температур и концентраций для пламен 1 и 2. $w_i = \rho_0 v_0 / M_i A \cdot dG_i / dL$, где $\rho_0 v_0$ — полный массовый поток; M_i — молекулярная масса i -го компонента; A — коэффициент расширения; G_i — безразмерный поток массы i -го компонента (см. [3]). О достаточно хорошей точности результатов измерений и расчетов свидетельствуют приведенные на рис. 5 степени разбаланса по элементам Δ_k , рассчитанным по формуле

$$\Delta_k = 100 \frac{\sum_i v_{ik} G_{ik} / M_i - \sum_i v_{ik} G_{ik}^0 / M_i}{\sum_i v_{ik} G_{ik} / M_i},$$

где v_{ik} — число атомов k -го элемента в молекуле i -го компонента; G_{ik} , G_{ik}^0 — текущий и начальный поток i -го компонента, содержащего k -й элемент.

Как видно из рис. 3, 4, в случае пламени 2 максимум скоростей реакций HClO_4 , CH_4 , HCl , O_2 , H_2O находится ближе к поверхности горелки (зона уже), чем в случае пламени 1.

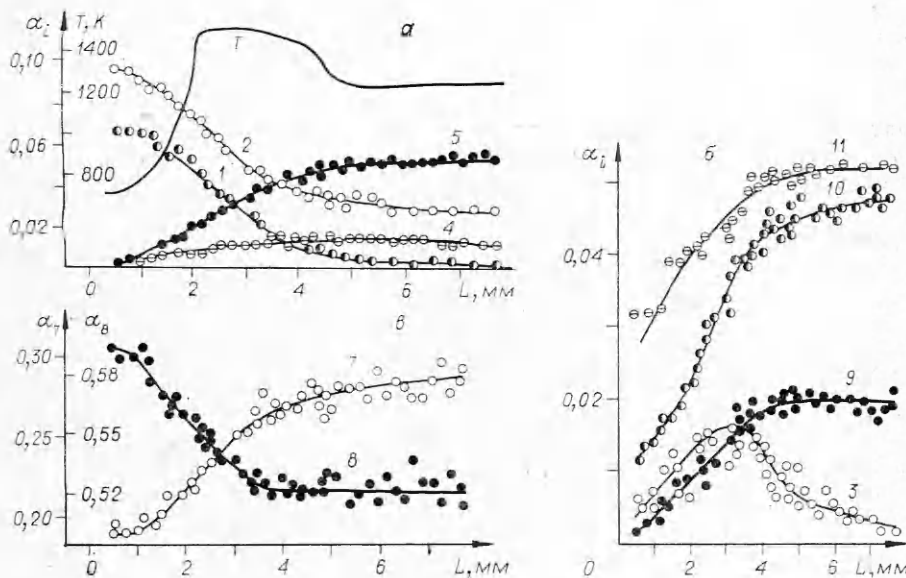


Рис. 2. Профили мольных долей и температуры в пламени состава 2 (11 — H_2 , остальные обозначения те же, что и на рис. 1).

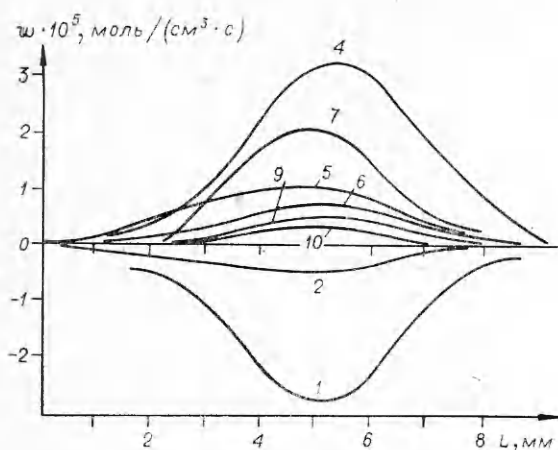


Рис. 3. Профили скоростей образования и расхода компонентов в пламени состава 1 (обозначения см. рис. 1).

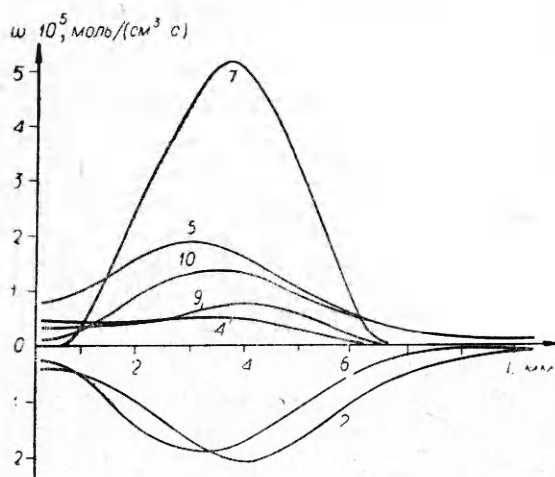


Рис. 4. Профили скоростей образования и расхода компонентов в пламени состава 2 (обозначения см. рис. 1).

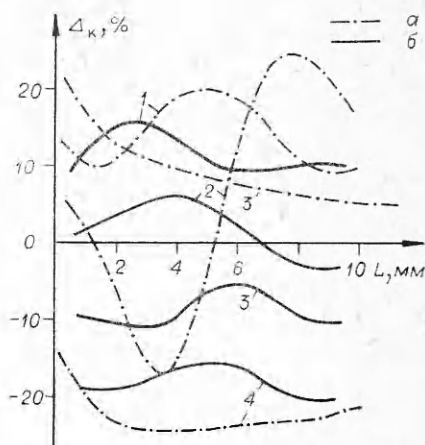


Рис. 5. Профили $\Delta\kappa$ в пламенах состава 1 (а) и 2 (б).
1 — Cl; 2 — C; 3 — O; 4 — H.

температурного профиля) данные по структуре пламени состава 2 носят качественный характер. Это утверждение не касается профилей скоростей, на расчет которых ошибка в определении температурного профиля в пределах $\pm 15\%$, как показали специальные исследования, не оказывает существенного влияния. В пламени с $\lambda = 0,19$ заметного (приводящего к искажениям температурного профиля) разогрева термопары не возникло, видимо, из-за низкой концентрации атомов водорода. Это видно, во-первых, из сопоставления профилей концентраций и скоростей реакций с профилями температур, а во-вторых, следовало из сопоставления результатов измерений профилей температуры с помощью незащищенных термопар с профилями температуры, измеренными с помощью термопар, покрытых двуокисью кремния (не было замечено разницы между этими измерениями в пределах ошибки эксперимента $+5$ K).

Механизм реакций в пламени. Определение кинетических параметров

В работах [1, 6] предлагается механизм реакций в пламенах хлорной кислоты в смесях с метаном. Этот механизм включает представленные в табл. 2 реакции 1—7, приводящие к образованию формаль-

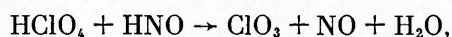
Необычное поведение температурного профиля пламени состава 2 с $\lambda = 1,7$ (резкий подъем температуры при $L = 0 \div 3$ и спад при $L = 4$ мм), видимо, объясняется ошибками при измерении температурного профиля, возникающими из-за разогрева термопары в результате сильно экзотермической каталитической реакции рекомбинации на ней атомов водорода, концентрация которых в случае пламени состава 2, видимо, достаточно высока.

В силу сказанного выше в целом (с учетом тем-

Таблица 2

Номер реакции	Реакция	ΔH , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
1	$\text{HClO}_4 = \text{OH} + \text{ClO}_3$	47,3
2*	$\text{ClO}_3 = \text{ClO} + \text{O}_2$	-12,8
3*	$\text{CH}_4 + \text{ClO} = \text{CH}_3 + \text{ClOH}$	5,7
4	$\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$	0,8
5	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-15,2
6*	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	-52,4
7	$\text{CH}_3 + \text{ClO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$	-105,8
8*	$\text{CH}_2\text{O} + \text{ClO} = \text{HCO} + \text{ClOH}$	-11,3
9	$\text{CH}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{HCO}$	-16,1
10*	$\text{HCO} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{HCl}$	-84,7
11*	$\text{HCO} + \text{ClO} = \text{CO} + \text{ClOH}$	-79,8
12*	$\text{HCO} + \text{ClO} = \text{CO}_2 + \text{HCl}$	-147,4
13	$\text{Cl} + \text{HClO}_4 = \text{ClO}_3 + \text{ClOH}$	-13
14*	$\text{HCO} + \text{HClO}_4 = \text{ClO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-53,4
15	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} = \text{Cl}_2 + \text{M}$	-58
16*	$\text{ClO} + \text{ClO} = \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	-48,4
17*	$\text{ClO} + \text{ClO} = \text{ClO}_2 + \text{Cl}$	5,5
18*	$\text{ClOH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	-20,9

дегида. Дальнейшие реакции окисления $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ не рассматриваются (в [1, 6] предполагается, что протекает реакция распада $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$). Наиболее вероятными реакциями окисления CH_2O могут быть реакции 8—12. В схему механизма необходимо также включать реакции радикалов с HClO_4 , например рассмотренную в [1, 6] реакцию 13. По аналогии с [7], где изучаются реакции в системе $\text{HClO}_4\text{—NH}_3$, среди которых одно из важнейших мест отводится реакции



включается реакция 14. К указанным выше реакциям необходимо также добавить известные в литературе реакции 15—18. Экспериментальные данные работы [2] для пламен $\text{HClO}_4\text{—CH}_4$ и результаты расчета кинетики реакций в системе $\text{HClO}_4\text{—NH}_3$ в пламени [7, 8] показывают, что концентрация радикалов ClO и HNO много больше концентрации атомов и радикалов Cl , OH , O , H . Поэтому, хотя реакция 5 энергетически более выгодна, реакция 3, видимо, идет со значительно большей скоростью, чем 4, 5. Аналогично, реакция 8 более существенна, чем 9. Так как концентрация O_2 много больше концентрации ClO , то CH_3 будет скорее реагировать по реакции 6, чем 7.

По всей вероятности, соотношение концентраций Cl и HCO в системе $\text{CH}_4\text{—HClO}_4$ будет аналогично соотношению концентраций Cl и HNO в системе $\text{NH}_3\text{—HClO}_4$. Это позволяет предположить, что HClO_4 будет реагировать с большей скоростью по реакции 14, чем по 13. Рассматривая два пути образования молекулярного хлора (реакции 15 и 16), нужно сказать, что реакция 16 предпочтительна по следующим причинам. Скорость тримолекулярной реакции рекомбинации 15 при низких давлениях (15 мм рт. ст.) меньше скорости бимолекулярной реакции 16 даже при равных концентрациях Cl и ClO . Отношение скоростей увеличивается, если учесть, что концентрация ClO , видимо, много больше концентрации Cl .

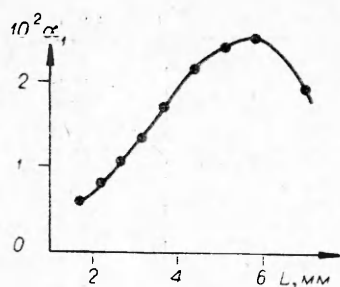
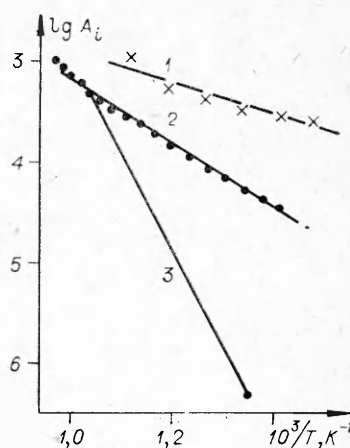


Рис. 6. Профиль рассчитанных концентраций радикала ClO для пламени 1.

Рис. 7. Зависимости A_i от температуры, полученные по данным для пламени 1; $\lg A_2 = -14,65 + \lg k_3$, $\lg A_3 = \lg \left(\frac{w_{\text{HClO}_4}}{\alpha_{\text{HClO}_4}} \right)$, $\lg A_1$ — десятичный логарифм пересчитанной «константы Леви».



В соответствии со сказанным выше, для дальнейшего рассмотрения можно выделить 10 наиболее существенных реакций, отмеченных в табл. 2 звездочкой. Основываясь на этих реакциях, а также на экспериментальных данных по профилям скоростей реакций и концентраций компонентов, а также по имеющимся в литературе данным по константам скоростей некоторых из реакций 1—15, можно рассчитать концентрации некоторых активных частиц (которые в эксперименте не измеряются), а также произвести оценки неизвестных ранее констант скоростей отдельных реакций. Концентрация n_{ClO} может быть найдена из $n_{\text{ClO}} = \sqrt{w_{\text{Cl}_2}/k_{16}}$, где w_{Cl_2} — скорость образования молекулярного хлора; k_{16} — константа скорости реакции рекомбинации 16 (прямой реакции). Принимая $k_{16} = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ (среднее из значений, приводимых в [9, 10]) и используя данные для w_{Cl_2} для пламени 1, получим приведенный на рис. 6 профиль концентрации ClO в пламени 1.

Из соотношения $w_{\text{HCl}_4} = k_3 n_{\text{HCl}_4} n_{\text{ClO}}$ найдена приведенная на рис. 7, 1 константа скорости реакции, которая оказалась равной $k_3 = 2 \cdot 10^{13} \exp \times (-700/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Точность этой константы зависит, во-первых, от точности предположения, что скорости реакций 4 и 5 малы по сравнению со скоростью реакции 3 (это предположение может быть проверено, когда будут измерены распределения концентраций Cl и OH). Поэтому приведенное значение является верхней границей этой константы. Во-вторых, ошибка в определении этой константы обусловлена ошибкой измерений константы скорости реакции 16, которая известна с точностью до коэффициента 2—3 (при этом k_3 будет определяться с точностью до коэффициента $\sqrt{2}-\sqrt{3}$).

На рис. 7, 2 приведено значение A_2 — эффективной константы скорости реагирования хлорной кислоты, полученной с использованием приведенных на рис. 1—3 данных в предположении, что порядок реакции по хлорной кислоте является первым. Здесь же показана (см. рис. 7, 3) аррениусовская зависимость в сопоставимых единицах константы скорости мономолекулярного распада хлорной кислоты — «константы Леви» [5—7], полученной экстраполяцией «низкотемпературных» данных (450°С) в область температур в пламени (450—730°С). Сопоставление этих данных подтверждает сделанный в [3] вывод о том, что реагирование хлорной кислоты в пламени происходит не по реакции мономолекулярного распада, а по радикальному механизму, вероятно по реакции 14.

Поступила в редакцию 15/VI 1981, после доработки — 7/XII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Heath, G. S. Pearson. 11-th Symp. (Intern.) on Comb. The Combustion Institute, 1967, p. 967.
2. G. J. Williams, R. G. Wilkins. Comb. Flame, 1973, 21, 325.
3. О. П. Коробейничев, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон. ФГВ, 1981, 17, 6.
4. Н. Я. Шифон, О. П. Коробейничев, В. Н. Орлов. Пятая Всесоюзная конференция «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях». Тез. докл. Новосибирск, 1980.
5. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев и др. ФГВ, 1982, 18, 1.
6. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Сб. переводов. Новосибирск: Наука, 1970.
7. Гайрао, Вильямс. РТК, 1971, 9, 7.
8. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев и др. ФГВ, 1982, 18, 2.
9. G. Porter. Disc. Far. Soc., 1953, 14, 23.
10. C. Park. J. Phys. Chem., 1976, 8, 6.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ДВУХФАЗНОЙ СМЕСИ В СОПЛЕ С УЧЕТОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ДРОБЛЕНИЯ

О. Б. Ковалев, В. М. Фомин
(Новосибирск)

Рассматриваются одномерная модель течения полидисперсной двухфазной смеси в сопле [1] и ступенчатая модель газодинамического дробления, согласно которой по достижении числом Вебера критического значения шаровая капля распадается на две равные части.

На основе полученного приближенного решения, согласно известному методу линеаризации уравнений при небольшом запаздывании частиц от газа, доказано существование в критическом сечении такого диаметра частиц $\delta_{кр}$, который ограничивает возможность перехода частиц большего размера через критическое сечение, т. е. при $\delta_i > \delta_{кр}$ в дозвуковой части сопла найдется такое сечение, где число Вебера для данной частицы достигает критического значения. При этом $\delta_{кр}$ существенно зависит от формы сопла и параметров торможения потока. Получено аналитическое выражение этой зависимости для стокова режима обтекания частиц. Проведенные численные эксперименты согласуются с теоретическими выводами.

Для описания течения полидисперсной смеси примем метод Лагранжа [1]. Выпишем систему уравнений для i -го компонента частиц, вводя ступенчатую функцию распределения частиц по размерам, коэффициенты захвата G_{ij} и эффективности соударений $\Phi_{ij} = \Delta m_i / \sum_{j=1}^i m_j$, где Δm_i и $\sum_{j=1}^i m_j$ — изменение массы i -й частицы и масса всех j -х частиц, налетевших на i -ю,

$$\begin{aligned}
 u_i \frac{du_i}{dx} &= D_i (\omega - u_i) + \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^i K_{ij} G_{ij} m_j n_j (u_j - u_i) + \\
 &+ \sum_{j=1}^N K_{ij} G_{ij} n_j (1 - \Phi_{ij}) (u_j - u_i), \\
 u_i \frac{dT_i}{dx} &= Q_i (T - T_i) + \frac{1}{cm_i} \sum_{j=1}^i K_{ij} G_{ij} m_j n_j E_{ij} + \\
 &+ \frac{1}{c} \sum_{j=1}^N K_{ij} G_{ij} n_j (1 - \Phi_{ij}) E_{ij}, \quad (1)
 \end{aligned}$$