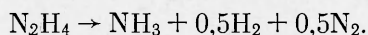


8. M. Sibulkin, M. W. Little. Combustion and Flame, 1978, 31, 197.
9. A. S. Fernandez-Pello, S. R. Ray, I. Glassman. Comb. Sci. Techn., 1978, 19, 1—2, 19.
10. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Химическая физика горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1977.
11. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Appl. Pol. Sci., 1969, 13, 285.
12. Я. Б. Зельдович ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
13. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Докл. АН СССР, 1978, 242, 6, 1326.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЖИДКОГО ГИДРАЗИНА С ОТБОРОМ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ПЛАМЕНИ

А. П. Алексеев, Г. Б. Манелис
(Черноголовка)

Горение гидразина в трубках разного диаметра рассматривалось в [1—3]. Установлено, что тепловые потери существенно сказываются на виде зависимости скорости горения и от давления p . При давлениях ниже атмосферного в трубках малого диаметра, несмотря на относительно большие тепловые потери (по сравнению с трубками большого диаметра), массовая скорость горения оказывается выше вследствие искривления фронта пламени. При давлениях выше атмосферного зависимость $u(p)$ в трубках малого диаметра имеет характерный вид: вначале горение происходит по насыщающейся кривой, а затем с повышением давления наступает переход к ускоренному горению. Начиная с диаметров трубки больше 10 мм, зависимость $u(p)$ имеет плавный ход. Распространение пламени происходит в ограниченных пределах давлений. Так, в трубке с $d = 5$ мм пламя 100%-ного гидразина распространяется только в интервале давлений 0,2—50 атм [4]. Разложение гидразина идет по уравнению



Столь полное изучение гидразина делает его удобным объектом исследования, если последнее проводится с целью отработки методики или получения новых данных.

В работе исследуется горение жидкого гидразина с отбором и анализом газообразных продуктов, взятых непосредственно из пламени при давлениях выше атмосферного.

Экспериментальная часть

Исходный гидразин содержал $\sim 2\%$ воды. Количество влаги остается постоянным, так как все подготовительные операции с гидразином проводятся в герметичном боксе, заполненном сухим аргоном. Горение гидразина осуществлялось в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Гидразин горел в кварцевых трубках диаметром 8 и 10,8 мм. Скорость горения измерялась фиксированием моментов прохождения света от пламени через две щели, которые располагались на расстоянии 6,5 мм друг от друга: свет проходил через щели, окно бомбы и попадал на фотоэлектронный умножитель; сигнал регистрировался шлейфовым осциллографом. Давление измерялось с помощью индуктивного датчика ДД-10. Температурные измерения проводились с помощью прокатанных вольфрам-ренийевых термопар толщиной 10 мкм. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 30^\circ\text{C}$.

Одна из задач работы — разработка методики отбора газообразных продуктов горения из пламени при проведении экспериментов в бомбе постоянного давления. Методика отбора проб нашла широкое применение при исследовании ряда физико-химических явлений. Конструкции пробоотборников чрезвычайно разнообразны, что связано как с особенностями изучаемых процессов, так и с задачами, решаемыми в ходе эксперимента. Пламена исследовались с целью установить структуру пламени, схемы реакций и связанные с ними константы. Метод отбора проб газа до настоящего времени является весьма перспективным при решении такого рода задач.

Обычно установки для отбора проб из пламени представляют собою жесткую конструкцию, состоящую из пробоотборника и масс-спектрометра. Проба газа непрерывно поступает в масс-спектрометр и анализируется. Такая жесткая связь имеет как преимущества, так и недостатки. Если учесть, что давление в области ионизации масс-спектрометра составляет 10^{-7} — 10^{-5} мм рт. ст., то отбор пробы уже из атмосферного пламени требует мощной дифференциальной откачки, не говоря о пламенах при повышенных давлениях [5—7]. Для возможности исследования пламен в широком температурном интервале требуется принудительное охлаждение части отборника, соприкасающейся с пламенем, и выбор подходящего термостойкого материала. Однако сложность таких установок вполне оправдывается уникальностью получаемой информации. По-видимому, измерение профилей свободных радикалов и атомов на такого рода установках остается до сих пор доминирующим. В случае изучения конечных продуктов горения и определения полноты прохождения реакции связь пробоотборника и анализатора может быть ослаблена, т. е. отбор и анализ можно разделить. Малая проба газа отбирается в соответствующую емкость, а затем производится масс-спектрометрический анализ. Такое разделение дает возможность совершенствования средств отбора применительно к конкретным условиям протекания процесса горения.

Очевидно, при исследовании горения в бомбе постоянного давления наиболее приемлем отбор в вакуум малой пробы газа, взятой непосредственно из пламени. При этом быстро прекращаются реакции в пробе и существенно снижается содержание в ней инертного разбавителя.

На рис. 1 схематически представлен газоотборник, позволяющий отбирать пробы в вакуум при горении образцов в бомбе постоянного давления. По сути дела это перемещающийся вакуумный клапан. Входное отверстие клапана диаметром 0,5 мм оканчивается шлифом, на который надеваются иглы из стали или кварца. Уплотнение входа достигается тефлоновым конусом 1. Конус поджимается с помощью пружины 6 и штока 3. Поскольку проба газа отбирается из высокотемпературной зоны пламени, клапан сделан перемещающимся. Игла на короткое время вводится в пламя, происходит отбор пробы, а затем игла выводится из пламени. Этим достигается взятие малой пробы и предотвращается сильный разогрев материала иглы. Перемещение передается через сильфоны 4 и 8. Пружина 7 фиксирует начальное положение отборника. Охранный кожух 2 с резьбой вкручивается в бомбу и служит для защиты сильфона 4 от высокого давления. Шток 3 имеет продольные прорезы для свободного прохода газа.

Открытие и закрытие клапана происходит автоматически при перемещении. Конус открывается, когда хвостовик 5, проходя по пазам в корпусе отборника, доходит до упора. Момент открытия связан с максимальным продвижением отборника вперед. При начале движения в исходное положение хвостовик отходит от упора и конус закрывает входное отверстие. Ход отборника равен 10 мм. Все детали отборника изготовлены из нержавеющей стали, отборник легко разбирается, герметичность обеспечивается тефлоновыми прокладками. Нормальный шлиф 14,5 слу-

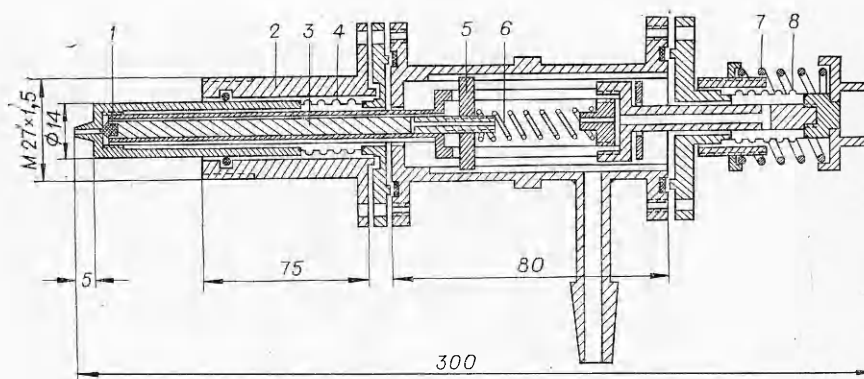


Рис. 1. Конструкция газоотборника.

жит для присоединения к вакуумной коммуникации и емкости для хранения пробы. Надежная герметичность отборника обеспечивает получение в нем высокого вакуума.

Отборник приводится в движение пневмопоршнем, который крепится в его задней части. Пневмопоршень управляется от электромагнитного клапана. Давление воздуха в пневмосистеме 20 атм. Время минимального цикла отбора полученное с этим отборником, составляет 0,08 с. Тефлоновый конус обеспечивает герметичность отборника при давлениях в бомбе до 100 атм. Молекулярный анализ отобранного газа выполняется с помощью измерителя парциальных давлений омега-метра типа ИПДО-1, имеющего стандартную систему напуска газа [8]. Пробоотборник соединяется непосредственно с напускной системой (объем всей системы вместе с отборником $\sim 600 \text{ см}^3$), что дает возможность анализировать пробы, содержащие до $0,008 \text{ см}^3$ газа (при нормальных условиях).

Для точности анализа важную роль играет разбавление пробы инертным газом. Возможность такого разбавления, если отбор произведен непосредственно из пламени, зависит как от объема иглы, так и от расстояния до горячей поверхности. Пробы отбираются со среза кварцевой трубки на расстоянии, равном половине диаметра. При постоянном времени отбора величина пробы зависит от давления в бомбе, поэтому для каждого диапазона давлений, чтобы получить оптимальную пробу, необходимо иметь набор соответствующих игл. Масс-спектрометрически находится отношение водорода к азоту в пробе, а количество аммиака рассчитывается по этому отношению, так как точное определение аммиака осложняется его сильной адсорбцией в системе напуска. Погрешность молекулярного анализа не превышает 2%.

Результаты эксперимента

Горение гидразина исследовалось в области давлений 1—27,5 атм. Типичная осциллограмма горения представлена на рис. 2. После воспламенения гидразин горит ускоренно, а затем процесс выходит на стационарный режим (рис. 2, 4). Моменты прохождения света от пламени через щели четко фиксируются на осциллограмме (рис. 2, 3).

Визуальное наблюдение процесса горения с помощью телескопической линзы ТЛА при $p = 1$ атм показало, что поверхность гидразина «кипит». В прилегающем к поверхности слое образуются пузырьки. Разрушение пузырьков на свободной поверхности сопровождается каплеобразованием. На расстоянии ~ 1 мм от поверхности находится светящаяся зона, протяженность которой составляет 1—1,2 мм. Расстояние от поверхности до светящейся зоны регистрируется на осциллограмме при подсветке снизу столба гидразина, находящегося в трубке, миниатюрной лампочкой. Сигналы свечения соответствуют моментам прохождения ме-

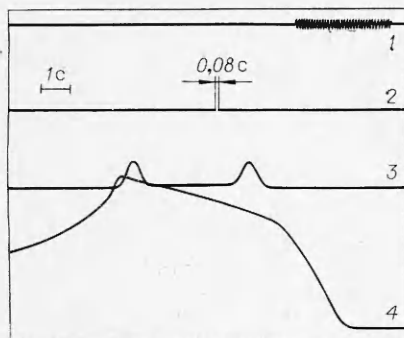


Рис. 2. Осциллограмма горения гидразина при 12 атм в трубке диаметром 8 мм.

1 — подача напряжения на спираль воспламенителя; 2 — отбор пробы; 3 — свечение; 4 — давление.

писка и пламени. В исследованном диапазоне давлений, как можно заключить из осциллограмм процесса, ширина светящейся зоны существенно не изменяется.

Зависимость скорости горения от давления для трубки диаметром 10,8 мм (рис. 3, 1) имеет плавный ход. В случае трубки диаметром 8 мм (рис. 3, 2) в интервале давлений 1—9 атм горение происходит по насыщающейся кривой и может быть описано законом $u = 1,299p^{0,33}$.

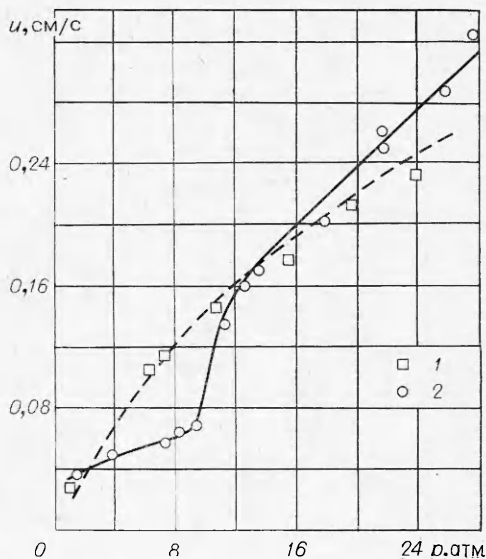


Рис. 3. Зависимость скорости горения жидкого гидразина от давления.

Таблица 1

Состав пробы в см ³ (при нормальных условиях)				Число молей продуктов разложения на 1 моль N ₂ H ₄		
H ₂	N ₂	Ar	NH ₃	NH ₃	N ₂	H ₂
0,0113	0,0122	0,0097	0,0262	1,034	0,483	0,449
0,0109	0,0120	0,0076	0,0263	1,043	0,478	0,435
0,0151	0,0167	0,0091	0,0367	1,048	0,476	0,429

В диапазоне $p = 9-12$ атм лежит переходная область к ускоренному режиму горения, которое описывается законом $u = 0,195p^{0,835}$, где u измеряется в мм/с, p — в атм. Выше 27,5 атм гидразин в условиях опыта воспламенить не удается.

В табл. 1 приведены результаты отборов и измерения (погрешность $\pm 0,005$) состава продуктов горения гидразина (игла диаметром 0,3 и длиной 15 мм) при $p =$

$= 1,5$ атм на срезе трубки диаметром 10,8 мм. Средний объем пробы составляет $0,065 \pm 0,009$ см³. Разброс обусловлен схемой управления. Количество аргона в пробе примерно соответствует объему иглы, и разбавление продуктов разложения

Таблица 2

p, атм	Ar, %	Число молей продуктов разложения на 1 моль N ₂ H ₄		
		NH ₃	N ₂	H ₂
3,68	15,6	1,078	0,461	0,382
8,18	18,4	1,095	0,452	0,357
9,24	18,0	1,095	0,452	0,357
10,94	18,3	1,083	0,459	0,376
12,29	17,2	1,083	0,459	0,376
13,40	20,3	1,087	0,457	0,370
17,76	19,1	1,095	0,452	0,357
23,50	19,7	1,095	0,452	0,357

аргоном на срезе трубки незначительно. Чувствительность прибора позволяет уменьшить пробу по крайней мере еще в 5—6 раз, но дальнейшее ее уменьшение искажает анализ из-за процессов адсорбции в системе напуска. В табл. 2 приведен состав продуктов реакции в диапазоне давлений 3,7—23,5 атм для трубки диаметром 8 мм. С ростом давления количество аммиака в продуктах разложения повышается и достигает величины 1,095 моля на 1 моль N_2H_4 . Измерения температуры горения с помощью термопар показали, что она лежит в пределах 1400—1470 К при $p = 1 \div 27,5$ атм.

Обсуждение результатов

Теоретическому описанию горения жидкого гидразина, по-видимому, наиболее близка модель Беляева — Зельдовича для легкоиспаряющихся веществ. В этом случае скорость горения определяется реакцией в газовой фазе и для реакции 1-го порядка теория дает

$$u_p = \frac{RT_r^2}{QE} \sqrt{2\lambda\rho kc}, \quad (1)$$

где u_p — массовая скорость горения, г/(см²·с); c — удельная теплоемкость, кал/(г·град); Q — тепловой эффект реакции с учетом фазового перехода, кал/г; k — константа скорости реакции при температуре горения, с⁻¹; λ — коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·град); E — энергия активации, кал/моль; T_r — температура горения, К; ρ — плотность в газовой фазе, г/см³.

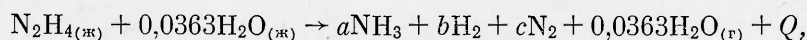
Энергию активации и константу скорости можно оценить по формулам

$$E_{эфф} = E_1 - \frac{RTk_\infty/k_0(RT + \Delta E)}{p + RT \cdot k_\infty/k_0}, \quad (2)$$

$$k = \frac{pk_\infty}{p + RT \cdot k_\infty/k_0}. \quad (3)$$

Здесь k_∞ и k_0 — константы скорости мономолекулярной реакции $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$ в случае высоких и низких давлений. Для гидразина $k_\infty = 10^{13,6} \exp(-53000/RT) \text{ с}^{-1}$, $k_0 = 10^{15,37} \exp(-39700/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_1 = 53\,000$ кал/моль, $\Delta E = E_1 - E_2 = 13\,300$ кал/моль.

Проведем расчет скорости горения жидкого гидразина, основываясь на уравнении реакции



где a , b , c — коэффициенты, найденные экспериментально (см. табл. 1, 2). Коэффициент теплопроводности с изменением соотношения между продуктами реакции и температуры (оценка методом простого молекулярного усреднения) лежит в пределах $600\text{—}550 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·град), для расчета он взят постоянным и равным $572 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·град). Среднее значение удельной теплоемкости (оценивается как $Q/(T_r - T_0)$) равно $0,63$ кал/(г·град). Плотность берется равной плотности паров гидразина, соответствующей давлению насыщенного пара при температуре кипения. Зависимость температуры кипения гидразина от давления взята из [9]. Вода (в количестве 2%) рассматривается как инертная добавка. Температура горения рассчитывалась на основе уравнения реакции, для расчета использованы таблицы свойств индивидуальных веществ [11].

В табл. 3 приведены результаты расчетов, а на рис. 3 они сопоставлены с экспериментальной зависимостью скорости горения от давления для трубки диаметром 10,8 мм (штриховая линия). Видно, что расчетные значения массовой скорости горения близки к экспериментальным

Таблица 3

p, атм	Коэффициенты уравнения реакции			Q, кал/г	T _г , К	k · 10 ⁴ , с	E _{эфф} , ккал/моль	T _к , К	ρ · 10 ³ при T _к , г/см ³	u _ρ , г/(см ² · с)
	a	b	c							
1	1,023	0,4655	0,4885	715	1431	1,69	37,67	387	0,992	0,016
2	1,047	0,4295	0,4765	723	1444	3,63	38,32	408	1,882	0,033
3	1,065	0,4025	0,4675	729	1454	5,71	38,88	423	2,723	0,049
4	1,080	0,3800	0,4600	735	1463	7,94	39,36	433	3,547	0,066
5	1,087	0,3695	0,4565	737	1467	9,91	39,84	443	4,334	0,080
6	1,092	0,3620	0,4540	739	1469	11,67	40,29	450	5,120	0,094
7	1,094	0,3590	0,4530	739	1470	13,27	40,72	456	5,895	0,107
8	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	14,80	41,12	463	6,635	0,118
10	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	17,33	41,86	473	8,118	0,139
12	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	19,57	42,52	482	9,560	0,158
14	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	21,56	43,11	490	10,971	0,175
16	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	23,34	43,63	497	12,362	0,191
18	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	24,94	44,10	503	13,742	0,206
20	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	26,38	44,53	510	15,059	0,215
22	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	27,70	44,91	516	16,372	0,232
24	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	28,90	45,26	520	17,723	0,245
26	1,095	0,3575	0,4525	741	1471	30,00	45,59	523	19,090	0,257

точкам (плотность жидкого гидразина ~ 1 г/см³). Совпадение расчета и эксперимента в случае горения парообразного и жидкого гидразина получается, если для расчета применять приближенные формулы теории с использованием начальной плотности для парообразного гидразина, а для жидкого — плотности паров при температуре кипения.

Примечательно, что при горении гидразина образуется сверхравновесное количество аммиака. Как показывают термодинамические расчеты, количество аммиака в продуктах разложения должно составлять $1,66 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$, $9,4 \cdot 10^{-2}$ моля на 1 моль гидразина при давлении 1, 10, 100 атм соответственно. Таким образом, аммиак выступает как стойкий промежуточный продукт реакции, распад которого связан с кинетическими трудностями. Действительно, для мономолекулярного распада аммиака $E = 77-98$ ккал/моль в температурном интервале 2200—3100 К [10]. Благодаря большому содержанию аммиака температура горения оказывается существенно выше равновесной. Расчет температуры горения на основе фактического состава продуктов разложения и термопарные измерения в пламени дают сходящиеся результаты. Это обстоятельство указывает на достоверность проб, взятых с помощью отборника. Рассмотрим вопрос о существовании верхнего предела по давлению для распространения пламени жидкого гидразина. Согласно расчетам, его существование, очевидно, связано с тепловой неустойчивостью горения. С увеличением давления растут температура поверхности и энергия активации, и критерий устойчивости Зельдовича становится больше единицы. Если критерий устойчивости представить в виде $K = \frac{\lambda'}{u_{\rho} c'} (T_{\kappa} - T_0) = E/2RT_{\kappa}^2 \cdot (T_{\kappa} - T_0)$, то можно подсчитать его значение при разных давлениях: уже при 15 атм $K = 1$, а при 26 атм $K = 1,218$. Более точный расчет (вместо T_{κ} берется T_s , которая на несколько десятков градусов может быть меньше T_{κ}) приводит к тому, что $K = 1$ при более высоком давлении, что наблюдается в настоящих опытах. Однако остается открытым вопрос о «кипении» гидразина в довольно протяженной темной зоне (~ 1 мм). При температурах поверхности гидразина маловероятно прохождение достаточно интенсивной реакции. Оценка величины зоны прогрева при $p = 1$ атм по формуле

$$l = \frac{\lambda'}{u_{\rho} c'} \ln \left[\frac{Q}{c(T_{\kappa} - T_0) + L} \right],$$

где λ' — коэффициент теплопроводности в газовой фазе ($5,7 \cdot 10^{-4}$ кал/

/(см·с·град)); c' — удельная теплоемкость в газовой фазе (0,63 кал/(г·град)); Q — тепловой эффект реакции (715 кал/г); c — удельная теплоемкость жидкого гидразина (0,75 кал/(г·град)); L — теплота испарения (310 кал/г), дает величину 0,20 мм, которая в 5 раз меньше наблюдаемой в опыте.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Сконструирован газоотборник, позволяющий отбирать пробы газа из пламени в вакуум при давлениях до 100 атм, с минимальным циклом отбора 0,08 с. Газоотборник в сочетании с масс-спектрометрическим методом анализа может найти применение при измерении состава конечных продуктов горения и профилей концентраций в пламенах определенного типа.

2. Расчет скорости горения жидкого гидразина по теории Беляева — Зельдовича для легкоиспаряющихся жидкостей с использованием кинетики мономолекулярной реакции $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$ дает хорошее совпадение с экспериментом.

Поступила в редакцию
18/IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Грей, Ли и др. — В сб.: Пламена и химическая кинетика. М., ИЛ, 1961.
2. A. C. Antoine. Eighth Symposium (Intern.) on Combustion, Baltimore, 1962.
3. M. Gerstein. Jet Propulsion, 1959, 29, 514.
4. C. P. Bamford. Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1239.
5. S. Foner, R. Hudson. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1374.
6. R. Friedman, Cyphers. J. Chem. Phys., 1955, 23, 1875.
7. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, В. А. Завадский. I. Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Тез. и аннот. докл. и сообщ. Л., 1969.
8. А. П. Алексеев. I Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Тез. и аннот. докл. и сообщ. Л., 1969.
9. Л. Одрит, Б. Огг. Химия гидразина. М., ИЛ, 1954.
10. А. П. Генич, А. А. Жирнов, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1973, 212, 4.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.

ВЛИЯНИЕ ПОДМЕШИВАНИЯ ВОЗДУХА К ГОРЮЧЕМУ ГАЗУ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА В ТУРБУЛЕНТНОМ ДИФФУЗИОННОМ ФАКЕЛЕ

Ю. Я. Бурико, В. Р. Кузнецов

(Москва)

Изучение образования окислов азота при турбулентном диффузионном горении — актуальная задача, решение которой необходимо для разработки мерсприятий, связанных с защитой окружающей среды. В настоящее время механизм образования окислов азота в диффузионном пламени исследован недостаточно подробно. Действительно, исходя из традиционных для теории диффузионного горения представлений, можно ожидать, что в затопленном диффузионном факеле максимально возможная концентрация $NO_x(C_{max})$ должна быть пропорциональна времени пребывания $\tau = d/u_0$ (d — диаметр сопла, u_0 — скорость истечения газа из сопла). Такая зависимость, естественно, справедлива, если значения C_{max} существенно ниже термодинамически равновесных (наблюдаемые в опытах [1, 2] величины C_{max} примерно на два порядка ниже термодинамически равновесных).