

**ДИНАМИЧЕСКАЯ ЗОНДОВАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ
ПЛАМЕН И ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

О. П. Коробейников
(Новосибирск)

Основные положения теории горения конденсированных систем (КС) открыты и сформулированы в конце 40-х годов в работах Я. Б. Зельдовича, А. Ф. Беляева, П. Ф. Похила, К. К. Андреева, О. И. Лейпунского и других представителей советской школы химической физики, созданной Н. Н. Семеновым, и в дальнейшем развиты их учениками. В настоящее время общепризнано, что горение можно разделить на стадии (зоны), в каждой из которых протекают сложные физико-химические процессы. Большая часть проведенных до сих пор исследований была направлена на выяснение физической картины явления, в то же время химизм процесса горения изучен явно недостаточно.

В основе горения КС лежат химические превращения. В настоящее время, однако, наметилась определенная диспропорция между уровнем работ по математической теории горения и уровнем наших знаний о конкретных химических превращениях в волне горения. Как замечено в [1], «нельзя безгранично уточнять и развивать математическую теорию без одновременной конкретизации химических реакций и промежуточных веществ. До сих пор нет ясности в ряде вопросов, актуальность которых была понята почти тридцать лет назад. Неясно, например, как происходит переход от горения с образованием окиси азота (и неполным выделением энергии) при низком давлении к горению с полным выделением энергии при высоком давлении, как происходит реакция в конденсированной фазе, какова химическая кинетика в слое газификации и в прилегающем слое газовой фазы». В решениях Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву неоднократно отмечалось, что одна из важнейших задач — исследование процессов горения КС на молекулярном уровне. Недостаточная изученность химического механизма этих процессов, несомненно, связана с большими экспериментальными трудностями изучения механизма и кинетики химических реакций, протекающих в волне горения КС. Указанные трудности возникают в связи с большими скоростями реакций в этой волне (времена реакций 10^{-1} — 10^{-5} с), высокими температурами (до 3000°C), узкими пространственными зонами (0,1—1 мм), высокими скоростями горения образцов и, как следствие этого, малыми временами, которыми располагает экспериментатор для изучения процессов (0,1—10 с). Трудности возрастают в связи с многокомпонентностью систем и их гетерогенностью.

Один из наиболее популярных и эффективных методов исследования пламен и процессов горения — масс-спектрометрический. Этот метод универсален и с его помощью можно: 1) идентифицировать компоненты, присутствующие в пламени; 2) определять их количественный состав; 3) измерять распределение концентраций компонентов в зонах горения (исследовать структуру пламен), на основе чего рассчитывать потоки концентраций и скорости реакций. При сравнении масс-спектрометрического зондового метода с бесконтактными спектроскопическими можно отметить два преимущества первого для зондирования пламен: возможность регистрировать все частицы (что особенно существенно для таких сложных систем, как пламена) и большую пространственную разрешающую способность.

Метод масс-спектрометрического зондирования пламен позволяет получить важную информацию о кинетике элементарных стадий и механизме химических реакций в пламенах. В качестве пробоотборника обычно используют зонд, представляющий собой усеченный конус с отверстием, через которое засасывается проба. Указанный метод нашел применение для исследования широких газовых пламен (главным образом разреженных) [2, 3], когда ширина зоны химических реакций равна нескольким миллиметрам и много больше размеров внешнего диаметра кончика пробоотборника, составляющего доли миллиметра. С помощью этого метода на установках, позволяющих детектировать атомы и радикалы, изучен механизм химических реакций на уровне элементарных стадий в газовых пламенах (водородокислородных, метанокислородных) и определены константы скоростей некоторых элементарных стадий в работах [4—7].

Количественная интерпретация результатов таких измерений во многих случаях зависит от точности определения погрешностей, которые вносит сам зонд в зону химических реакций. Были проведены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования по обоснованию этого метода применительно к широким пламенам. Однако во многих представляющих интерес случаях (пламена конденсированных систем, а также газовые пламена при атмосферном давлении и выше) ширина зоны горения становится соизмеримой с минимальными размерами такого пробоотборника, который удастся изготовить с помощью обычно используемых в лаборатории приемов (с диаметром кончика $\sim 0,1$ мм).

Применение масс-спектрометрии при изучении термического разложения КС [8] (одной из стадий процесса горения КС) позволяет определить продукты разложения, скорость их выделения и на основе этих данных установить, через какие стадии и с какой скоростью протекают химические реакции в конденсированной фазе.

Однако до 1966 г. масс-спектрометрический метод практически не использовался в изучении механизма горения КС. Институтом химической кинетики и горения СО АН СССР совместно с Новосибирским государственным университетом, СКБ Научного приборостроения, Институтом теоретической и прикладной механики СО АН СССР в период 1966—1986 гг. разработан комплекс аппаратуры, экспериментальные и расчетные методы, и с их помощью проведены исследования структуры пламен, механизма и кинетики химических превращений, лежащих в основе термического разложения и горения некоторых типичных классов КС, с целью проверки существующих представлений о химическом механизме горения и разложения КС, построения моделей их горения.

Методика и аппаратура

Для изучения структуры пламен КС в [9—12] предложен метод, суть которого состоит в том, что горящий образец твердого топлива перемещается со скоростью, большей скорости горения, по направлению к пробоотборнику, так что при движении образца зонд производит непрерывный отбор пробы из всех зон, включая зону, прилегающую к поверхности горения топлива. Отобранная проба доставляется в ионный источник время-пролетного масс-спектрометра. В эксперименте регистрируются масс-спектры пробы и синхронно ведется киносъемка пробоотборника и горящего образца топлива. По полученным данным идентифицируют стабильные компоненты, определяют их концентрации и пространственное их распределение, т. е. микроструктуру пламени.

Для изучения структуры пламен КС разработаны две установки. В одной применялись кварцевые пробоотборники с отверстием при вершине 12 мкм, проба вводилась в ионный источник в виде молекулярного потока. Эта система использовалась для исследования структуры пламен КС — перхлората аммония [10, 13, 14], его смесей с полимерными связующими [15, 16] и газовых пламен — хлорной кислоты в смесях с аммиаком, метаном, метановоздушных смесей [17—22]. В установке второго типа проба вводилась в ионный источник в виде молекулярного пучка.

На рис. 1 представлена схема автоматизированного масс-спектрометрического комплекса [23—27], использовавшегося в [22, 28, 29] для изучения структуры пламен нитраминов (гексогена и октогена) с шириной зоны горения ~ 1 мм при давлениях $\sim 0,1$ МПа. В состав комплекса входят: 1 — установка для зондирования пламен КС с молекулярно-пучковой системой отбора пробы из зон горения, время-пролетным масс-спектрометром (ВПМС) МХС-4 в качестве детектора пучка, камерой сгорания и системой сканирования зон горения; 2 — система сбора данных с ВПМС и управления экспериментом на базе аппаратуры КАМАК и ЭВМ. Установка для зондирования пламен КС включает камеру сгорания, сочлененную с одной стороны с системой сканирования зон горения образцов КС относительно пробо-

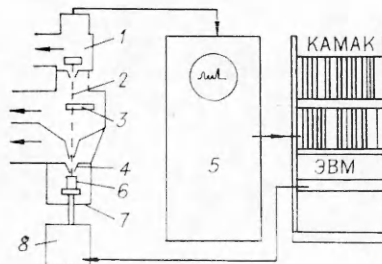


Рис. 1. Схема комплекса.

1 — анализатор; 2 — молекулярный пучок; 3 — модулятор; 4 — зонд; 5 — время-пролетный масс-спектрометр; 6 — образец топлива; 7 — камера сгорания; 8 — сканирующее устройство.

отборника, представляющего собой кварцевый или металлический конус с отверстием при вершине 0,1 мм. Из отобранной пробы формируется молекулярный пучок, который детектируется в ионном источнике ВПМС. Для учета фона рассеянных молекул пучка последний модулируется с помощью прерывателя (диск с прорезями, вращаемый мотором).

Устройство сканирования служит для стабилизации поверхности горения относительно пробоотборника, а также для автоматического (по заранее заданной программе) изменения расстояния между пробоотборником и поверхностью горения. Образец перемещается со скоростью ≤ 5 мм/с с помощью шаговых двигателей с шагом 1,25 мкм. Автоматизированная система сбора данных и управления экспериментом состоит из ЭВМ типа Саратов-2 (или микро-ЭВМ «Электроника-60»), стойки КАМАК с двумя крейтами и пультом управления, двухлучевого осциллографа, блока управления устройством сканирования, двухкоординатного самописца.

Система сбора данных [22, 25] предназначена для автоматической регистрации масс-спектров, т. е. интенсивностей пиков масс и соответствующих им массовых чисел, а также температуры как функции времени. За одну развертку масс-спектра с помощью временного стробирования измеряются интенсивности 12 пиков масс-импульсов и результаты заносятся в память ЭВМ. Во время эксперимента ведется цифровая фильтрация данных, поэтому повышается отношение сигнал/шум. После проведения эксперимента возможна предварительная обработка результатов измерений, а также их выдача на перфоленту, графопостроитель, цифроаналоговый преобразователь с последующим просмотром на экране

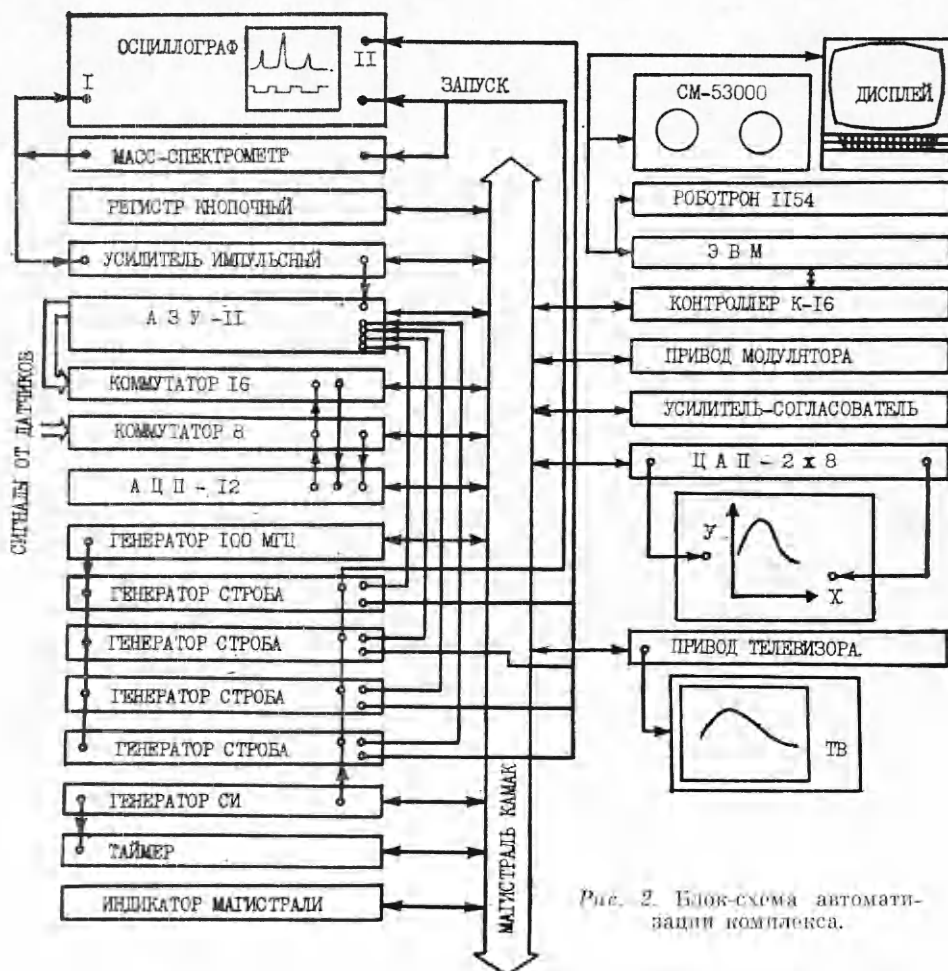
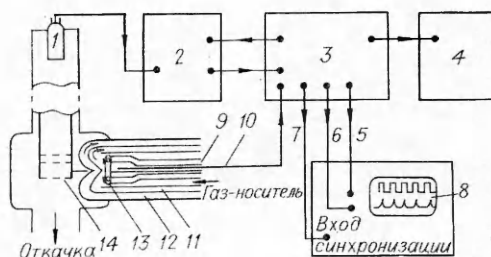


Рис. 2. Блок-схема автоматизации комплекса.

Рис. 3. Схема автоматизированной установки для изучения динамики быстротекущих процессов термического разложения твердых веществ [33].

1 — ВЭУ; 2 — ВПМС; 3 — «строб»-устройство измерения интенсивностей пиков масс; 4 — перфоратор; 5 — строб-импульсы; 6 — сигнал масс-спектра; 7 — сигнал запуска масс-спектрометра; 8 — двухлучевой осциллограф; 9 — электрические шины для нагрева пластин; 10 — термopара; 11 — проточный реактор; 12 — промежуточная камера; 13 — пластины ячейки нагревателя; 14 — ионный источник ВПМС.



телевизора, распечатка массива чисел на электрической печатающей машинке. Автоматизированная система сбора данных (рис. 2) позволила более чем на порядок увеличить точность измерения интенсивностей пиков масс и массовых чисел, повысить чувствительность, а также сократить время обработки данных одного эксперимента от нескольких десятков часов до получаса.

Для изучения кинетики и механизма термического разложения КС в [30—33] предложена масс-спектрометрическая методика и установка, в которой проточный реактор с нагреваемым образцом сопряжен с ВПМС (рис. 3). Суть и особенность методики состоят в том, что регистрируемые с ее помощью интенсивности пиков I_i в масс-спектре пробы, отобранной на выходе из реактора, прямо пропорциональны скоростям выделения соответствующих продуктов разложения W_i :

$$W_i = W_{\text{Ar}} \frac{I_i}{I_{\text{Ar}}} k_i,$$

где k_i — коэффициент пропорциональности; I_{Ar} , W_{Ar} — интенсивности пика и скорость потока инертного разбавителя (аргона), в струе которого изучается реакция разложения. Этот метод разработан и опубликован в 1973 г. [30] раньше специалистов фирмы Бальцерс, представивших в 1974 г. доклад на IV Международную конференцию по термическому анализу с описанием аналогичного метода [34].

Возможность контролируемого быстрого нагрева образца, обеспечиваемая особенностями конструкции термоаналитической ячейки, позволяет с помощью описанной в [33, 35] системы изучать быстротекущие процессы разложения КС в условиях высоких температур (или темпов нагрева), максимально по сравнению с другими методами приближенных к температурам на поверхности горения КС (или темпам нагрева в волне горения).

Для изучения кинетики и механизма других важных стадий процесса горения КС — реакций диссоциации, испарения КС и следующих за ними вторичных реакций (в том числе гомогенных, гетерогенных, гетерогенно-каталитических) — разработан ряд специальных масс-спектрометрических методик [36—39], включающих двух- и трехтемпературные реакторы.

Обоснование метода масс-спектрометрического исследования структуры пламен с узкими зонами горения

В связи с важностью вопроса об оценке ошибок зондовых измерений в пламенах КС в [22, 40—42] проведен комплекс исследований по обоснованию зондового метода для случая, когда отношение ширины зоны горения в пламени L_r к внешнему диаметру кончика пробоотборника d близко к единице. Именно этот случай имеет место при зондовом масс-спектрометрическом исследовании структуры типичного пламени твердого топлива — пламени ПХА, имеющего ширину зоны горения $\sim 0,1$ мм. Вносимые зондом искажения можно подразделить на внешние и внут-

рение (снаружи и внутри него). К внешним искажениям относятся гидродинамические и тепловые. Зонд играет роль стока вещества и тепла, что приводит к искривлению вблизи него линий равных температур и концентраций [43, 44].

С целью оценки погрешностей зондовых измерений в [22, 40, 45] экспериментально определено возмущенное зондом поле скоростей в набегающем на него одномерном потоке газа методом визуализации частиц субмикронного размера с помощью импульсного лазера с малой длительностью импульса. Расстояние, с которого начинаются отклонения течения газа от одномерного из-за отсоса в заборный зонд, зависит от величины коэффициента отбора пробы, определяемого по формуле

$$\alpha_0 = Q' / \pi r_0^2 v_\infty,$$

где Q' — объемная скорость стока; r_0 — радиус отверстия зонда; v_∞ — скорость набегающего потока. Как показало сопоставление экспериментально определенного поля скоростей с рассчитанным в предположении модели дискового стока Розена [43], между ними имеется согласие. Таким образом, модель Розена может быть использована для определения расчетным путем параметров, важных для интерпретации и оценки погрешностей измерений структуры пламени зондовыми методами.

Были также экспериментально определены ошибки зондовых измерений в реальном пламени. В связи с тем, что при изучении пламени ПХА с $L_r \sim 0,1$ мм возникают большие экспериментальные трудности, опыты по обоснованию применимости зондового метода для получения количественных данных по химической структуре пламени ПХА выполнены на модельном пламени метановоздушной смеси с добавкой аргона, имеющем более широкую зону горения ($\sim 0,5$ мм). При исследовании химической структуры этого пламени использовался специально изготовленный из кварца зонд (именуемый в дальнейшем макрозондом) с внешним диаметром кончика, равным ширине зоны горения, и с отверстием при вершине $d_0 = 0,012$ мм. Указанные отборник и пламя по таким безразмерным параметрам, как $d_0 \sqrt{\alpha_0} / L_r$, $L_r / d \approx 1$ и $Re_d \approx 1$ (Re_d — число Рейнольдса потока, определенное по внешнему диаметру кончика зонда) и другим, подобны пламени и отборнику, использованным при изучении структуры пламени ПХА.

Структура модельного пламени исследовалась следующими методами: 1) с помощью П-образных платина-платинародиевых термопар (диаметр проволочек 0,02 мм) измерялось распределение температуры T в пламени. В ряде случаев регистрировалось также распределение температуры кончика зонда в пламени с помощью термопары, спай которой был приварен к торцу зонда в пламени горелки; 2) с помощью зондовой масс-спектрометрической методики устанавливалось распределение концентрации метана в пламени по величине отношения интенсивностей пиков масс I_{15} (метан) и I_{40} (аргон). Кроме упомянутого выше макрозонда использовался изготовленный из кварца микрозонд, имеющий параметры: $d = 0,06$ мм, $d_0 = 0,012$ мм; 3) измерение распределения абсолютных концентраций метана и азота в пламени производилось спектрометром с внутрирезонаторным спонтанным комбинационным рассеянием света (СКР) [41, 46].

На рис. 4 представлены построенные по экспериментальным данным профили молярных долей α , отнесенных к их максимальным значениям $\alpha_{\max}$ в пламени метана. Точки на кривой 1 найдены по формуле $\alpha / \alpha_{\max} = 1 - T / T_{\max}$,

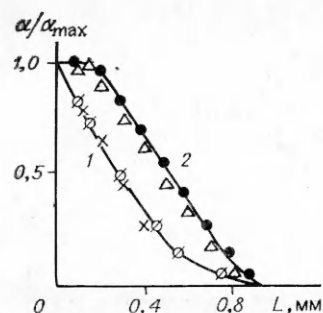


Рис. 4. Профиль концентрации. 1 — данные СКР (×) и микротермопарные (○); 2 — микрозонд (△), макрозонд (●).

полученной в предположении подобия полей температур и концентраций метана в пламени.

Эксперименты с модельным пламенем показали, что ошибка в определении зондовым методом концентрации у поверхности горелки составляет менее 10%. При уменьшении в 7 раз внешнего диаметра кончика макрозонда изменение регистрируемой концентрации составляет ~15%. Профили концентраций веществ, полученные с помощью зондовых измерений (кривая 2 на рис. 4), совпадают с точностью не хуже 15% с неискаженными профилями (кривая 1), если произвести сдвиг кривой 2 к поверхности горелки на величину, близкую к рассчитанной величине смещения места отбора пробы относительно невозмущенного потока z_0 . Из результатов расчетов [44], основанных на упрощенных предположениях относительно пламени и о возмущениях потока, вызванных присутствием зонда (в рамках упомянутой выше модели дискового стока Розена [43]), получено $z_0 \approx 0,4d_0\sqrt{\alpha_0}$; $\Delta \approx 0,3d_0\sqrt{\alpha_0}$, где Δ — ширина зоны отбора пробы, являющаяся пространственной разрешающей способностью зонда. При масс-спектрометрическом зондировании пламени ПХА $d_0 = 0,012$ мм, $\alpha_0 \approx 75$. Таким образом, при надлежащем учете места отбора пробы на профилях концентраций компонентов (сдвиг на величину z_0) ошибки в определении зондовым методом этих концентраций в пламени составляют менее 15% от максимального значения измеряемых величин. Эта ошибка, а также ширина зоны отбора, составляющая $\pm 15\%$ от ширины зоны горения ПХА, достаточно малы для количественной обработки данных по структуре пламени ПХА.

Экспериментально и теоретически установлено, что зонд в пламени ПХА не оказывает существенного теплового воздействия на горящий образец твердого топлива, когда его кончик находится на расстояниях от поверхности горения, больших или равных z_0 .

Для определения степени «замораживания» химических реакций в процессе отбора пробы (внутренние возмущения) проведены расчеты [40] течения реагирующего газа внутри реального пробоотборника ($d_0 = 0,012$ мм) на основе уравнений Навье — Стокса в двумерной постановке с учетом полного кинетического механизма, описывающего структуру пламени ПХА и включающего 34 стадии. Расчеты показали, что концентрации стабильных компонентов в пробе меняются в процессе «замораживания» менее чем на 2—3%.

Результаты исследования структуры пламен конденсированных систем, кинетики и механизма химических реакций в пламенах

Перхлорат аммония и гексоген — наиболее простые и подробно изученные представители одного из классов КС — гомогенных конденсированных систем. Простота их химического строения делает их удобными модельными объектами при исследовании химического механизма горения КС. На рис. 5 представлены результаты экспериментального исследования [13, 14] структуры пламени ПХА (начальная температура $T_0 = 260^\circ\text{C}$, $p = 6 \cdot 10^4$ Па).

С использованием экспериментальных данных проведен расчет на ЭВМ [47, 48] концентраций компонентов и температуры в пламени ПХА путем решения следующей системы дифференциальных уравнений, описывающих одномерное течение реагирующего по 80 элементарным стадиям газа, содержащего 24 компонента, из которых 12 — атомы и свободные радикалы:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\rho_i}{M_i} v + I_i \right) = \kappa_i, \quad \frac{d}{dx} (\rho v) = 0,$$

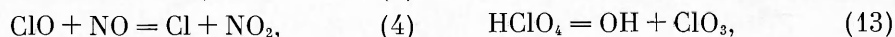
$$\rho v \frac{d}{dx} \left(\sum_i h_i y_i \right) - \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(\sum_i h_i I_i \right) = 0,$$

$$\kappa_i = M_i \sum_j (v_{ji}'' - v_{ji}') \left[k_{jf} \prod_{\alpha} \left(\frac{\rho_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right)^{v_{j\alpha}'} - k_{jb} \prod_{\alpha} \left(\frac{\rho_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right)^{v_{j\alpha}''} \right],$$

$$I_i = \sum_j \alpha_{ij} \frac{dy_i}{dx}, \quad y_i = \frac{1}{M_i} \frac{\rho_i}{\rho}.$$

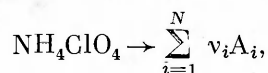
Здесь ρ , v , T , λ — плотность, скорость, температура и теплопроводность смеси; ρ_k , h_k , M_k , I_k — плотность, энтальпия, молекулярная масса и диффузионный поток k -го компонента; v_{ji}' , v_{ji}'' — стехиометрические коэффициенты i -го компонента в j -й реакции; L — число элементарных стадий; N — число компонентов; k_{jf} , k_{jb} — константы скорости j -й реакции в прямом (обратном) направлении.

Для замыкания системы задаются зависимости α_k , h_k , λ как функции T , y_k . Диффузионные потоки определяются из соотношений Стефана — Максвелла, коэффициенты переноса рассчитываются с использованием параметров Леннарда — Джонса. Метод решения системы описан в [48]. В качестве граничных условий использовались экспериментально определенные значения температуры T_n и концентраций стабильных компонентов на поверхности горения ($x = 0$) и в продуктах горения ($x = 1,5$ мм). Концентрации атомов и радикалов задавались в граничных точках близкими к нулю. Большинство констант скорости реакций для найденного (в результате анализа имеющихся данных) практически полного механизма взято из литературы. На основе сопоставления представленных на рис. 5 результатов оценены константы скорости некоторых малоизученных стадий (9, 13, 14, 17), приведенных ниже. С помощью описанного в [45] критерия отбора из полного механизма выделен сокращенный механизм, включающий 17 наиболее существенных стадий, перечень которых приведен ниже, а константы скорости — в [48].



Расчетом показано, что ошибка экспериментального определения положения поверхности горения (30% ширины зоны горения) приводит к ошибке в 30% в расчетной ширине зоны горения, которая эквивалентна вполне приемлемой неточности задания констант скорости определяющих стадий в 1,3 раза.

Из профилей концентраций в [48] рассчитаны стехиометрические коэффициенты v_i одноступенчатой брутто-реакции разложения ПХА на газообразные компоненты A_i :



где $v_i = M_0(m y_i + I_i)/m$ — отношение потока компонента на поверхности горения к потоку ПХА; M_0 — молекулярная масса ПХА; m — массовая скорость его горения. Результаты расчета показывают, что в условиях описанного эксперимента 20–30% ПХА разлагается в ж-фазе до конечных продуктов (HCl , Cl_2 , N_2 , N_2O , NO и др.), а 70–80% — до полупродуктов (ClO_2 , ClOH) и продуктов диссоциативной сублимации (NH_3 ,

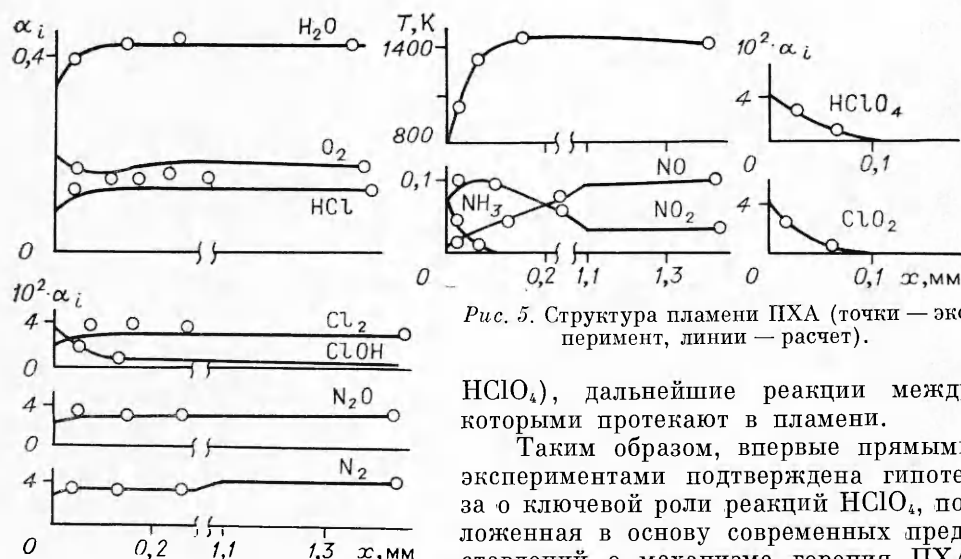


Рис. 5. Структура пламени ПХА (точки — эксперимент, линии — расчет).

HClO_4), дальнейшие реакции между которыми протекают в пламени.

Таким образом, впервые прямыми экспериментами подтверждена гипотеза о ключевой роли реакций HClO_4 , положенная в основу современных представлений о механизме горения ПХА и СТТ на его основе. Если принять $T_{\text{п}}$ из экспериментов [41], то получим, что парциальное давление паров NH_3 и HClO_4 у поверхности горения по данным описанных выше экспериментов в 10–20 раз ниже равновесного, что согласуется с косвенными данными [50].

С целью моделирования пламени ПХА и более глубокого изучения кинетики реакций в этом пламени в [21] исследована структура разреженного пламени $\text{NH}_3 - \text{HClO}_4$, стабилизированного на плоской горелке и имеющего более широкую зону горения — несколько миллиметров. Установлено, что химические структуры пламени ПХА и $\text{NH}_3 - \text{HClO}_4$ (рис. 6) схожи. На основании анализа многостадийного механизма реакций в пламени $\text{HClO}_4 - \text{NH}_3$ и ПХА, а также данных по профилям концентраций и скоростей реакций компонентов в пламени $\text{HClO}_4 - \text{NH}_3$ (последние получены в результате математической обработки данных по структуре этого пламени) определены профили концентраций наиболее важных активных частиц — Cl , ClO , HNO , OH , NH_2 и с их помощью k_i — константы скорости четырех наиболее важных стадий (9, 13, 14, 17):

$$k_9 = 10^{(11,9 \pm 1,5)} \cdot \exp \left[\left(-9600 \pm 7500 \right) / RT \right] \text{ л/мс}, \quad 670 < T < 890^\circ \text{C},$$

$$k_{17} = 10^{9,6 \pm 0,8} \cdot \exp [(-6000 \pm 3000)/RT] \text{ л/мс}, \quad 574 < T < 763^\circ \text{C},$$

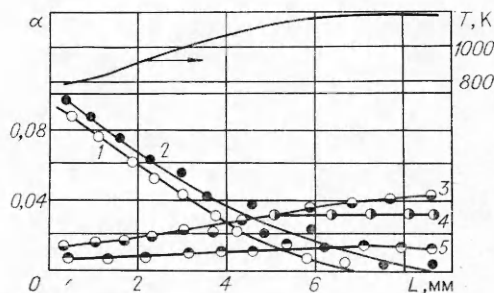
$$k_{14} = 10^{11,3 \pm 1,1} \cdot \exp [(-13500 \pm 4000)/RT] \text{ л/мс}, \quad 574 < T < 736^\circ \text{C},$$

$$k_{13} = 10^{11,9 \pm 1,7} \cdot \exp [(-39000 \pm 7000)/RT] \text{ с}^{-1}, \quad 573 < T < 687^\circ \text{C}.$$

Соответствие с литературными данными k_i реакций 16 и 25, экстраполированных из области высоких температур к 20–300°C, свидетельствует об удовлетворительной точности использованного метода нахождения k_i (особенно их абсолютных значений). Экспериментальные и расчетные данные по структуре пламени $\text{NH}_3 - \text{HClO}_4$ находятся в удовлетворительном со-

Рис. 6. Профили температуры и концентраций некоторых компонентов в разреженном пламени $\text{HClO}_4 - \text{NH}_3$.

Легенда:
1 — HClO_4 ; 2 — NH_3 ; 3 — HCl ; 4 — O_2 ; 5 — Cl_2 .



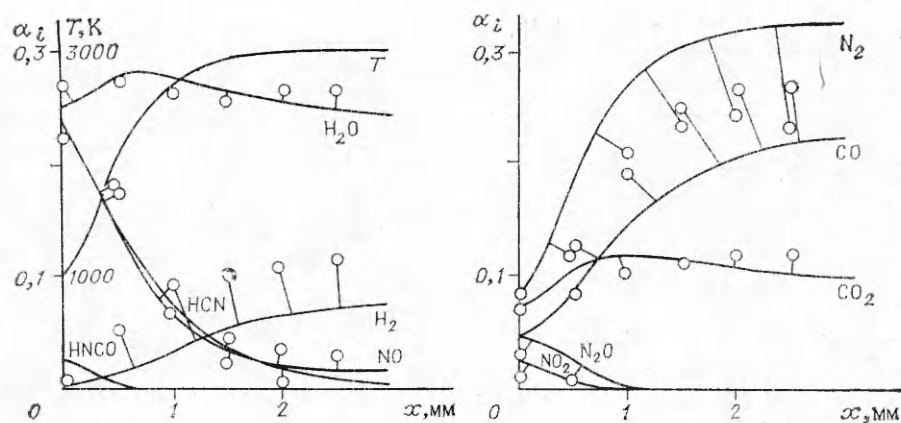
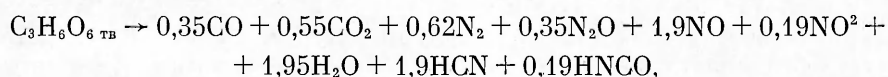


Рис. 7. Структура пламени гексогена (точки — эксперимент, линии — расчет).

гласии, если при расчете используется найденный для пламени ПХА механизм вместе с константами скорости входящих в него стадий.

В работах [17—20] представлены результаты исследования структуры плоских разреженных пламен хлорной кислоты в смесях с метаном различного состава. Эти данные могут служить основой для детального изучения механизма и кинетики реакций в указанных пламенах. В [22, 28, 29] исследована химическая структура пламен нитрамин (гексогена и октогена). Согласно точке зрения авторов работ [51, 52], не подтвержденной, однако, экспериментально, структура пламени нитрамина включает две зоны — узкую зону холодного пламени распада его паров с образованием CH_2O и NO_2 и широкую светящуюся зону окисления формальдегида двуокисью азота.

На рис. 7 приведены результаты зондового масс-спектрометрического исследования структуры пламени гексогена при $p = 5 \cdot 10^4$ Па. Поверхность горения определена с учетом сдвига на соответствующим образом рассчитанную по указанным выше формулам величину z_0 ($\alpha_0 \approx 70$, $d_0 = 0,1$ мм). Из полученных данных следует, что не реакция $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$, а реакция $\text{HCN} + \text{NO}$ является определяющей в светящейся зоне пламени. Данные о профилях концентраций компонентов в пламени гексогена использованы для определения брутто-уравнения суммарной реакции, в которую включены последовательно реакция газификации гексогена в волне горения и реакция между продуктами газификации в узкой зоне холодного пламени, примыкающей к поверхности горения. Поверхность горения на профилях концентраций (см. рис. 7) помещена в то место, где последняя реакция (если она существует) уже завершилась. Заметим, что предполагаемая узкая зона с помощью использованного пробоотборника не может быть разрешена. По экспериментальным данным получено уравнение суммарной реакции



которому соответствует тепловой эффект $Q \approx 400$ кал/г.

В результате сопоставления этой величины с тепловым эффектом реакции в ж-фазе $Q_p = C_p(T_p - T_0) < 140$ кал/г, найденным в предположении отсутствия узкой зоны и с использованием данных по T_p , получено доказательство существования узкой зоны. На рис. 7 кривыми представлены результаты расчета структуры широкой светящейся зоны пламени с использованием экспериментальных данных и кинетического механизма, включающего 49 элементарных стадий (выделенного из полного механизма в 90 стадий) с участием 23 компонентов, из которых 11 — атомы и радикалы. Перечень 20 важнейших элементарных стадий,

выделенных из полного механизма, представлен ниже:



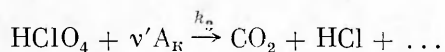
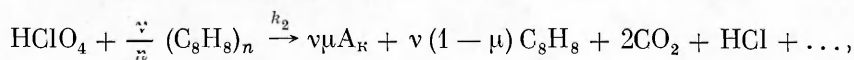
Путем сопоставления результатов эксперимента и расчета, в котором варьировалась константа скорости стадии 20, оценена величина этой константы.

Структуры пламен октогена [28] и гексогена схожи, что позволяет распространить на горение октогена химический механизм, предложенный для описания структуры пламени гексогена. Менее подробно и детально (на качественном уровне) изучены структуры пламен смесевых составов на основе ПХА [14, 15], нитроглицеринового пороха [10, 11].

Масс-спектрометрическое исследование кинетики и механизма термического разложения конденсированных систем

При исследовании кинетики термического разложения смесевых составов на основе ПХА и полимерного связующего в [53—55] обнаружена и подробно исследована на примере смесей ПХА + ПС (полистирол) стадийность разложения компонентов, сопровождающаяся эффектом их взаимного влияния на скорость и механизм разложения. Это явление, которое ранее не наблюдалось, могло быть обнаружено только благодаря особенностям примененной методики исследования, позволившей регистрировать скорость разложения каждого из компонентов смеси.

Наиболее отчетливо стадийность проявляется в богатых горючим смесях. На рис. 8 в качестве примера представлены типичные зависимости скоростей образования различных газообразных продуктов разложения системы ПХА (250—400 мкм) + ПС с соотношением компонентов 1:1 от времени. Как можно видеть, процесс разложения этой системы стадийный. Первая стадия — окислительная деструкция ПС с образованием мономера, димера (кривая 1), CO_2 (2), HCl (3), $\text{CO} + \text{N}_2$ (4). Во второй стадии скорость деструкции горючего (кривая 1) падает, в то же время скорости разложения окислителя (3) и окисления горючего с образованием CO_2 возрастают. Процесс окислительной деструкции горючего инициируется на межфазной поверхности, на что указывает прямо пропорциональная зависимость его деструкции от количества ПХА в смеси. Для объяснения описанных закономерностей предложена модель разложения, включающая диссоциацию ПХА на NH_3 и HClO_4 , диффузию HClO_4 через полимерную пленку и одновременно идущую двухстадийную реакцию HClO_4 с полимером с образованием промежуточного конденсированного продукта A_K :



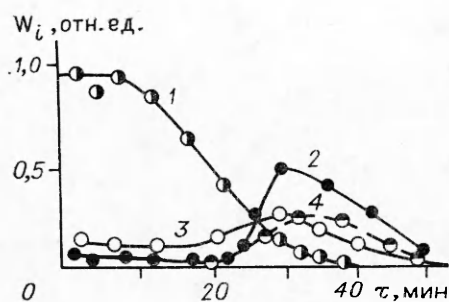


Рис. 8. Зависимость $W_i(\tau)$ разложения ПХА + ПС при $T = 325^\circ\text{C}$ и $p = 2 \cdot 10^3$ Па.

При этом $k_1 \gg k_2$. Результаты расчета [32] по этой модели зависимостей скоростей разложения ПХА и ПС от соответствующих степеней превращения ПХА и ПС удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Указанные закономерности имеют место для составов на основе ПС,

ПММА (полиметилметакрилата). В случае смесей на основе полибутадиеновых каучуков отмечаются иные закономерности — стадийность отсутствует. С целью более глубокого изучения механизма и разработки модели разложения смесевых составов на основе полибутадиенового каучука детально изучена кинетика окислительной деструкции пленок каучука в парах HClO_4 [39]. Установлены зависимости скорости деструкции от степени превращения, толщины пленки, парциального давления HClO_4 , температуры. Показано, что скорость разложения смеси ПХА — каучук определяется скоростью его реакции с HClO_4 [39].

В работах [15, 36, 37, 54—59] детально изучен механизм катализа при разложении и горении ПХА и смесевых составов на его основе. В результате исследований кинетики разложения ПХА и хлорной кислоты на типичных катализаторах горения установлена количественная связь между этими процессами [57, 60]. Предложенная в [57] элементарная модель катализа разложения ПХА учитывает процесс диффузии HClO_4 от частицы ПХА в порах катализатора. Ее выводы подтверждаются экспериментально. На ее основе в [59] предложена модель катализа горения однокомпонентного топлива (применительно к ПХА и катализаторам типа Fe_2O_3), учитывающая действие катализатора в к-фазе и свободная от противоречий, с которыми сталкивается теория предельно сильного катализа в газовой фазе [61].

В результате исследований кинетики реакций, протекающих при термическом разложении тройной системы ПХА — полимерное связующее — катализатор (а также двойных композиций), показано [56], что последний в смесевой системе на основе ПХА действует на реакцию окисления связующего хлорной кислотой (а не на реакцию разложения хлорной кислоты). Комплекс полученных данных подтверждает определяющую роль реакций в к-фазе при горении смесевых составов на основе ПХА и показывает, что катализатор действует в к-фазе. На основе этих данных предложен экспресс-метод подбора эффективных катализаторов горения КС, базирующийся на определении активности последнего в высокотемпературном и высокоскоростном разложении топливной композиции с помощью масс-спектрометрического термического анализа (МТА). В качестве иллюстрации на рис. 9 представлены данные МТА

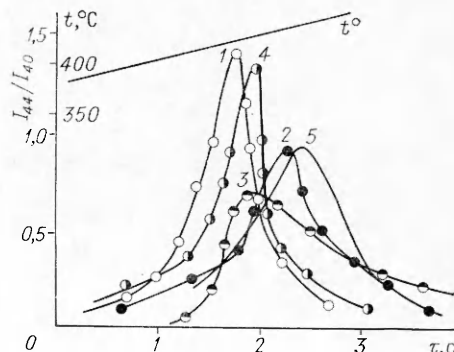


Рис. 9. Зависимость температуры и относительных скоростей газовой выделенной CO_2 от времени для систем с различными катализаторами.

1 — смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$; 2 — CuCr_2O_4 ; 3 — металлоорганический катализатор; 4 — без катализатора; 5 — CuO .

Катализатор	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	z_T
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$	422	1,02
Металлоорганический	429	0,98
CuO	435	0,39
CuCr_2O_4	444	0,23
—	450	—

[58] составов ПХА (4 мкм) — каучукоподобное связующее (4:1) — катализатор (2%) при нагреве со скоростью 40 град/с ($p = 10^5$ Па). Температура максимума скорости реакции $T_{\max}$ взята в качестве меры каталитической активности. В таблице приведены коррелирующие между собой величины $T_{\max}$ и z_r — меры каталитической активности при горении ($z_r = (u_k - u_0)/u_0$, где u_k , u_0 — скорости горения топлива с катализатором и без него при $p = 10^5$ Па).

Заключение

Масс-спектрометрический зондовый метод — в настоящее время единственный метод, позволяющий получить полную информацию о химическом механизме горения газовых и конденсированных систем, без которой нельзя надеяться (в отличие от [62, 63]) на успешное решение задачи по созданию моделей горения газовых и конденсированных систем, наиболее полно отражающих реальные процессы, протекающие при их горении. С помощью указанного метода наиболее подробно изучен химический механизм горения наиболее простых типов КС — моноотоплив: перхлората аммония и гексогена, содержащих 4 элемента. Задача дальнейших исследований: с одной стороны, развитие метода вглубь — идентификация с его помощью активных частиц в указанных пламенах, определение профилей их концентраций; с другой — это расширение области применения метода на более высокие давления, более сложные системы как по химическому (5 элементов и более), так и фазовому составу (пространственно неоднородные, гетерогенные).

Получены существенные результаты в части обоснования зондового метода пробоотбора для ряда конкретных пламен и зондов. В связи с важностью метода, его перспективностью необходимо в дальнейшем продолжить теоретические и экспериментальные исследования очень сложного процесса, каким является зондовый пробоотбор, получив точное решение задачи, учитывающей все факторы взаимодействия зонда с пламенем.

Наибольших успехов при исследовании пламен газовых и КС следует ожидать при сочетании зондового масс-спектрометрического метода с микротермопарным [64] и спектроскопическим (в первую очередь с методом активной спектроскопии комбинационного рассеяния света [65]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, О. П. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.
2. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М.: Metallurgiya, 1969.
3. О. П. Коробейничев. Усп. химии, 1980, 49, 6, 945.
4. T. A. Milne, F. T. Green. 10-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1965.
5. J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1973.
6. J. W. Hastie. Int. J. Mass Spectr. Ion Phys., 1975, 16, 1, 89.
7. J. Vandooren, J. Peeters, P. J. van Tiggelen. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1975.
8. О. П. Коробейничев. Усп. химии, 1969, 38, 12, 2113.
9. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко. Докл. АН СССР, 1976, 231, 5, 1159.
10. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко. — В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
11. О. Р. Korobeinichev, A. G. Tereshenko. — In.: Proc. of the 10-th materials research symposium on characterization of high temperature vapors and gases held at NBS. Washington, 1979.
12. О. Р. Korobeinichev, A. G. Tereshenko. Acta Astronautica, 1979, 6, 385.
13. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко и др. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени перхлората аммония. Препринт ИТПМ, ИХиГ СО АН СССР, № 12, Новосибирск, 1981.
14. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко и др. ФГВ, 1982, 18, 1, 46.
15. О. П. Коробейничев, А. А. Зенин, А. Г. Терещенко и др. ФГВ, 1977, 13, 3, 335.
16. О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко, Т. Н. Воробьева. Arch. Proc. Spal., 1984, 4, 2, 91.
17. О. П. Коробейничев, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон. Исследование структуры, механизма и кинетики химических реакций в пламенах хлорной кислоты в смесях

- с метаном и аммиаком. Препринт ИХКиГ СО АН СССР. Новосибирск, 1981.
18. О. П. Коробейников, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон. ФГВ, 1981, 17, 6, 55.
19. О. П. Коробейников, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон. ФГВ, 1982, 18, 5, 77.
20. О. П. Коробейников, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон.— В кн.: Физика горения и методы ее исследования. Чебоксары, 1982.
21. О. П. Коробейников, В. Н. Орлов. Хим. физика, 1983, 2, 11, 1585.
22. О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида, В. Н. Орлов и др.— В кн.: Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985.
23. О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида, И. Н. Сквородин и др. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс для исследования структуры пламен и проведения термического анализа. Препринт ИХКиГ СО АН СССР, № 11, Новосибирск, 1981.
24. О. П. Коробейников, И. Н. Сквородин, Э. Л. Емельянов и др. БИ, 1980, 30.
25. А. Г. Воробьева, О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида и др. Автометрия, 1982, 6, 40.
26. О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида. ФГВ, 1981, 17, 2, 86.
27. O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida.— In: Prog. Astron. and Aeron. Vol. 88. N. Y., 1982.
28. О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида, В. Ж. Мадирбаев. ФГВ, 1984, 20, 3, 43.
29. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида и др. ФГВ, 1986, 22, 6, 54.
30. О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров.— В кн.: V Всесоюз. совещание по термическому анализу. М.: Наука, 1973.
31. О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, 4, 38.
32. O. P. Korobeinichev, V. G. Voronov, G. I. Anisiforov e. a.— In: Thermal analysis. Vol. 1. Budapest: Akademiai Kiado, 1975.
33. О. П. Коробейников, И. Н. Сквородин, Ю. К. Постоенко и др. ЖФХ, 1977, 51, 6, 1542.
34. W. Dünner and H. Eppler.— In: Thermal analysis. Vol. 1. Budapest: Akademiai Kiado, 1975.
35. О. П. Коробейников, И. Н. Сквородин, С. В. Полозов и др. ПТЭ, 1976, 4, 273.
36. О. П. Коробейников, Ю. Я. Карпенко, В. В. Болдырев. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, 7, 1663.
37. О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров, М. М. Поляков. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, 3, 499.
38. О. П. Коробейников, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, 7, 1557.
39. Б. П. Дидикин, О. П. Коробейников, В. Н. Орлов. ФГВ, 1983, 19, 3, 88.
40. О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко, И. Д. Емельянов и др. Обоснование метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем с узкими зонами горения. Препринт ИХКиГ, № 14. Новосибирск, 1985.
41. О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко, И. Д. Емельянов и др. ФГВ, 1985, 21, 5, 22.
42. И. Д. Емельянов, О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко и др. ФГВ, 1986, 22, 2, 45.
43. P. Rosen. Potential flow of a fluid into a sampling probe. Silver Spring, Md.: 1954, Johns Hopkins Univ., Rept. CF-2248.
44. В. В. Дубинин, Б. Я. Колесников, Г. И. Ксандопуло. ФГВ, 1977, 13, 6, 920.
45. К. П. Купеногий, О. П. Коробейников, Р. А. Мавлиев и др. Докл. АН СССР, 1985, 282, 6, 1425.
46. А. Л. Рудницкий, С. Ю. Федоров.— В кн.: Использование современных физических методов в неразрушающих исследованиях и контроле. Хабаровск, 1981.
47. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко и др. ФГВ, 1982, 18, 2, 61.
48. Н. Е. Ермолин, О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко и др. Хим. физика, 1982, 1, 12, 1718.
49. J. Powling, W. A. W. Smith. Comb. Flame, 1963, 7, 3, 269.
50. J. Powling. 11-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1967.
51. M. BenReuven, L. H. Caveny, e. a. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, 1977.
52. M. BenReuven, L. H. Caveny. AIAA J., 1981, 19, 10, 1276.
53. О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров. ФГВ, 1973, 9, 4, 599.
54. O. P. Korobeinichev, G. I. Anisiforov, A. G. Tereshenko. AIAA J., 1975, 13, 5, 628.
55. О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров, А. Г. Терещенко. РТК, 1975, 13, 5, 112.
56. О. П. Коробейников, К. К. Коваленко, А. И. Лесникович. ФГВ, 1977, 13, 4, 550.
57. О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров, А. В. Шкарин и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 199.
58. О. П. Коробейников, В. Н. Орлов.— В кн.: Физика горения и методы ее исследования. Чебоксары, 1981.
59. О. П. Коробейников, А. С. Шмелев, А. В. Татевосян. ФГВ, 1972, 8, 3, 378.
60. О. П. Коробейников. Кинетика и катализ, 1968, 9, 5, 1169.
61. О. И. Лейпунский, А. Г. Истратов.— В кн.: II Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву. Черногоровка, 1969.
62. Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, В. Я. Зырянов и др. Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск: Наука, 1985.
63. Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко. ФГВ, 1986, 22, 6, 3.
64. А. А. Зенин. Докт. дис. М.: ИХФ АН СССР, 1976.
65. A. C. Eckbreth. 18-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1981.