

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА УСТАНОВКЕ С МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВЫМ ОТБОРОМ ПРОБЫ

О. П. Коробейников, Л. В. Куйбида
(Новосибирск)

Масс-спектрометрия — один из наиболее эффективных методов исследования пламен и процессов горения [1]. В последние годы в ряде лабораторий мира [2] созданы установки с молекулярно-пучковым отбором проб из стабилизированных на плоских горелках пламен и дальнейшим масс-спектрометрическим анализом, позволяющим регистрировать атомы и свободные радикалы в пламенах.

В настоящей работе описывается установка для зондирования пламен конденсированных систем с молекулярно-пучковым отбором из пламен и первые результаты по зондированию пламен модельных конденсированных систем, полученные на этой установке.

Схема установки для зондирования пламен конденсированных систем представлена на рис. 1. В установку входит камера сгорания 9, соединенная с одной стороны с «системой сканирования» 10 зон горения образцов, которая предназначена для перемещения горящего образца относительно зонда 15. С другой стороны камера сгорания соединена с молекулярно-пучковой системой отбора пробы из пламен. В качестве детектора молекулярного пучка используется ионный источник 2 время-пролетного масс-спектрометра МСХ-4.

В работе [3] экспериментально показано, что оптимальным углом раствора конуса при молекулярно-пучковом отборе проб из пламен является угол 40° . В этом случае зонд не искажает профили концентраций в пламени. В то же время удается получить молекулярный пучок, исключить гетерогенные реакции на стенках зонда и измерять с удовлетворительной точностью концентрации активных частиц (атомов и свободных радикалов).

В настоящей работе отбор пробы из пламени производится с помощью кварцевого зонда, представляющего собой состоящий из двух частей конус: прилегающая к вершине часть длиной 2 мм имеет угол раствора 40° (внутренний угол 30°), затем угол раствора конуса увеличивается до 90° (длина второй части составляет ~ 25 мм). Отверстие при вершине составляет 0,1 мм. Такая форма конуса, видимо, наилучшая для исследования пламен с узкими зонами (< 1 мм), так как обеспечивает минимальный теплоотвод из зоны горения.

В процессе расширения газов в конусе образуется сверхзвуковая струя, истекающая в скиммерную камеру 6, откачиваемую бустерным насосом БН-3 производительностью 300 л/с. За отборником помещается скиммер 16 — изготовленный из нержавеющей стали конус с внутренним углом 40° , внешним углом 60° , длиной 50 мм и отверстием при вершине 2 мм. Назначение скиммера состоит в том, чтобы пропустить без возмущения ядро свободной струи с высокоупорядоченным движением в камеру

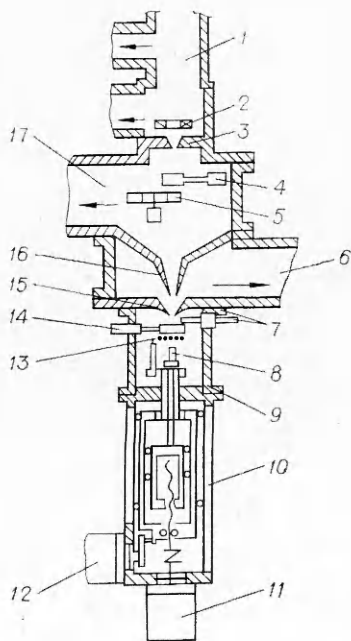


Рис. 1.

коллиматора 17, откачиваемую паромасляным диффузионным насосом НО5 производительностью 500 л/с. Давление фоновых газов в коллиматорной камере 10^{-5} мм рт. ст., в скиммерной камере $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Выходящий из скиммера пучок молекул затем проходит через отверстие в коллиматоре 3 диаметром 4 мм в камеру детектора — ионный источник прибора. В камере коллиматора располагается перемещенный с помощью электромагнита флажок 4, который может перекрывать молекулярный пучок, и модулятор пучка — диск с прорезями 5, вращаемый мотором ДГ-2ТА с частотой, регулируемой в пределах несколько герц — несколько сотен герц. Путем вычитания величины фона (сигнал детектора при закрытом прерывателе) из величины пучок + фон (сигнал детектора при открытом прерывателе) можно получить полезный сигнал, пропорциональный интенсивности молекулярного пучка.

Ионный источник МСХ-4 откачивается гетеро-ионным насосом НОРД-250, труба дрейфа МСХ-4 — турбомолекулярным насосом ТМН-200. Давление в ионном источнике 10^{-6} мм рт. ст. Расстояние между отверстиями скиммер — коллиматор равно 310 мм, коллиматор — детектор — 50 мм, расстояние от скиммера до отборника варьировалось в пределах 5—25 мм. Путем перемещения фланца, к которому прикреплен зонд, проведена юстировка системы. В камере сгорания расположена подвижная спираль 14, которая после поджигания с помощью электромагнита автоматически убирается в сторону.

Для повышения точности измерения распределений концентраций в пламенах конденсированных систем разработано более совершенное, чем описанное в [4], устройство сканирования. Устройство может с помощью одного шагового двигателя 11 (с шагом 0,00125 мм) и системы регулирования обеспечить перемещение горящего образца топлива 8 относительно подвижной микротермопары 13 таким образом, чтобы спай термопары постоянно находился при фиксированной температуре внутри зоны пламени. В результате может быть стабилизировано положение поверхности горения в пространстве. С помощью другого шагового двигателя 12 система образец — микротермопара может перемещаться относительно микрозонда и неподвижной микротермопары 7 по заданному закону. При частоте коммутации фаз 4 кГц (максимальной подаваемой на вход двигателя частоте, при которой могут работать шаговые двигатели ШД-5Д1) скорость перемещения образца составляет 5 мм/с. Меняя частоту коммутации фаз, можно плавно регулировать скорость перемещения образца.

Для регистрации масс-спектров использована автоматизированная система сбора данных, выполненная на базе стандарта Камак и состоящая из стойки Камак с двумя крейтами и пультом управления, а также мини-ЭВМ «Саратов-2». Система сбора данных позволяла производить автоматическую регистрацию интенсивностей пиков масс (аналогично [5]) по двенадцати каналам с частотой до 500 спектр/с с последующим занесением в память ЭВМ. При этом использовался двенадцатиразрядный аналого-цифровой преобразователь. Точность регистрации составляла 0,1%. Цифровая фильтрация позволила повысить отношение сигнал/шум.

Результаты испытаний установки и исследований структуры пламени модельной системы на основе перхлората аммония

Проведены измерения зависимости эффективности молекулярного пучка Δ при различных расстояниях L , между скиммером и отборником и различных давлениях в камере сгорания. Здесь $\Delta = (I_+ - I_-)/(I_+ -$

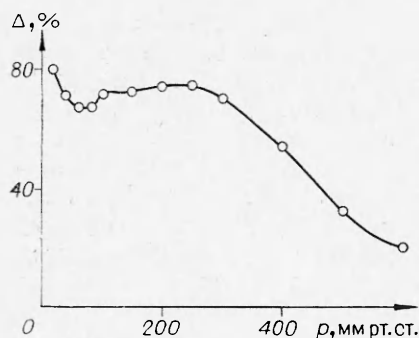


Рис. 2.

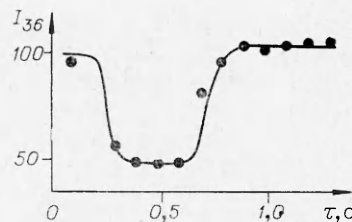


Рис. 3.

— I_0), где I_+ , I_- , I_0 — интенсивности пика азота соответственно при открытом, закрытом прерывателе и при давлении воздуха в камере сгорания, равном нулю (в последнем случае азот в спектре появляется из-за течей в камере детектора). Эти исследования позволили определить оптимальное расстояние скиммер — отборник, которое оказалось равным примерно 200 калибрам отверстия отборника. На рис. 2 представлена зависимость Δ от давления воздуха в камере сгорания для $L_1 = 23$ мм, на рис. 3 — зависимость от времени интенсивности пика с $m/e = 36$ (HCl) в масс-спектре продуктов горения, возникающая в результате закрывания и открывания прерывателя молекулярного пучка и позволяющая определить время отклика системы отбора пробы.

В [4] с помощью системы отбора пробы без молекулярного пучка исследована химическая структура пламен смесевых систем на основе ПХА. В качестве основных продуктов газификации окислителя, благодаря которым существует пламя, зарегистрированы аммиак и двуокись хлора, а не аммиак и хлорная кислота, как это предполагается в существующих в настоящее время теориях горения топлив на основе ПХА [6]. Однако в использовавшейся системе отбора пробы двуокись хлора могла образоваться из хлорной кислоты в результате распада последней на горячих стенках отборника по реакции $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HO}_2$. Применение молекулярно-пучковой системы отбора пробы помогло исключить из рассмотрения эту возможность.

В результате проведенных экспериментов с использованием этой системы в пламени модельного смесового состава на основе ПХА и ПММА (стехиометрический состав) при давлении 100 мм рт. ст. зарегистрирована хлорная кислота. На рис. 4 представлены результаты измерений в этом пламени профилей интенсивностей пиков масс ($1 - \text{HCl}$, $m/e = 36$, $2 - \text{CO}_2$, N_2O , $m/e = 44$, $3 - \text{H}_2\text{O}$, $m/e = 18$, $4 - \text{NO}$, N_2O , $m/e = 30$, $5 - \text{NH}_3$, H_2O , $m/e = 17$, $6 - \text{ClOH}$, $m/e = 52$, $7 - \text{HClO}_4$, ClO_2 , $m/e = 67$, $8 - \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, $m/e = 41$, $9 - \text{HClO}_4$, $m/e = 83$) при прохождении зондом зоны пламени ($L > 0$) и реакционного слоя к-фазы ($L < 0$); $L = 0$ соответствует поверхности горения (масштаб $1-3$ уменьшен в 2 раза).

Анализ профилей интенсивностей пиков масс в пламени позволяет заключить, что зоны разложения хлорной кислоты в пламени и окисления метилметакрилата практически совпадают (ширина зон $\approx 0,3$ мм), тогда как зона

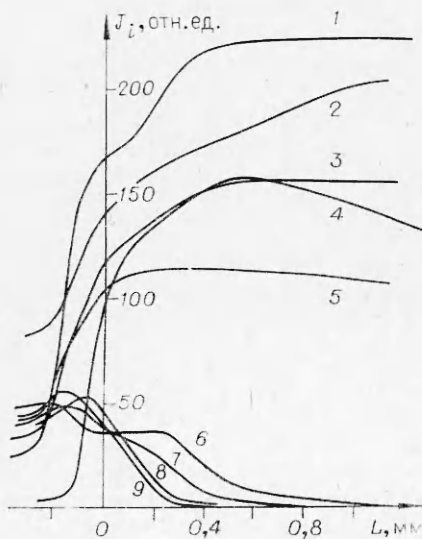
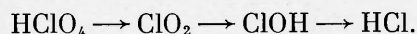
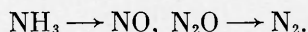


Рис. 4.

окисления аммиака (найденная из анализа профилей пиков масс 17 и 18) значительно шире (0,6—0,7 мм) — окисление аммиака завершается на большем расстоянии от поверхности горения. Наиболее широкая зона образования CO_2 ; CO_2 образуется в результате окисления CO , интенсивность пика которого на рисунках не приведена. Из рис. 4 видно, что ход кривых 6, 7, и 9 вблизи поверхности горения различен. Наличие плато вблизи поверхности горения на кривой 6 дополнительно свидетельствует о том, что образование ClOH происходит на некотором расстоянии от поверхности горения в глубине высокотемпературной зоны пламени. Все это вместе взятое может служить указанием на следующую последовательность превращений хлористых соединений в пламени:



С увеличением расстояния от поверхности горения пик с $m/e = 30$ сначала нарастает (за счет образования окислов азота при окислении аммиака), а затем падает в результате восстановления окислов азота в высокотемпературной зоне до молекулярного азота, что можно изобразить схемой



Сопоставление данных по ширине зоны реагирования хлорной кислоты и двуокиси хлора в пламени одного и того же смесового состава, полученных в [4] с помощью отборника с отверстием 0,03 мм и в настоящей работе с помощью отборников с отверстием 0,1—0,3 мм, показало, что изменение отверстия зонда в 3—10 раз незначительно (на 10—20%) влияет на результаты измерения ширины зоны химических реакций в пламени. Для объяснения этого факта требуются дальнейшие исследования. Однако уже сейчас этот результат говорит о применимости зондового метода к исследованию структуры пламени с узкими зонами, ширина которых соизмерима с размерами отверстий отборников.

Полученные в настоящей работе данные в целом подтверждают гипотезу о том, что основные продукты газификации перхлората аммония в модельных смесевых системах на его основе — это хлорная кислота и аммиак. Наряду с хлорной кислотой важным продуктом газификации является двуокись хлора, реакции которой также необходимо принимать во внимание при построении моделей горения конденсированных систем на основе перхлората аммония.

Авторы выражают благодарность А. К. Реброву и сотрудникам лаборатории разреженных газов Института теплофизики СО АН СССР за ценные советы и помощь при проектировании установки с молекулярно-лучковым отбором пробы.

Поступила в редакцию
23/V 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М., Металлургия, 1969.
2. G. A. Stearns, F. J. Kohl et al. Proc. 10-th Materials Res. Symp. Characterization High Temperat. Vapors and Gases. Ed. J. W. Hastie. V. 1, U. S. Department of Commerce, Nat. Bur. Stand, 1979.
3. J. C. Biordi, C. P. Lazzara. J. Papp. Comb. Flame, 1974, 23, 73.
4. О. П. Коробейничев, А. А. Зенин и др. ФГВ, 1977, 3, 335.
5. О. П. Коробейничев, И. Н. Сквородин и др. ЖФХ, 1977, 6, 1542.
6. L. A. Steinz, M. Summerfield. Propellant Manufacture, Hazard and Testing Symp., Washington, 1969.