

Результаты, представленные на рисунках, посчитаны с использованием модели основанной на одномерной функции распределения (темные кривые), более светлые – соответствуют расчетам по статистической модели.

Работа может быть рекомендована разработчикам энергосистем, химических реакторов, в которых используются газо-капельные потоки и требуется высокая степень достоверности описания процесса.

#### Литература

1. *Крайко А.Н., Нигматуллин Р.И., Старков В.К., Стернин Л.Е.* Механика многофазных сред. // Итоги науки и техн. Гидромеханика. Т.6. – М.: Изд. ВИНТИ, 1972. С. 93-174.
2. *Шрайбер А.А.* Многофазные полидисперсные течения с переменным фракционным составом дискретных включений // Итоги науки и техн. Комплексные и специальные разделы механики. Т.3. – М.: Изд. ВИНТИ, 1988. С. 3-80.
3. *Бутов В.Г., Васенин И.М., Дьяченко Н.Н.* Модель движения полидисперсного конденсата с учётом случайных пульсаций скорости и температуры коагулирующих частиц // Изв. АН СССР. МЖГ. №3. 1981. С. 33-39.
4. *Бутов В.Г., Дьяченко Н.Н.* Модель полидисперсного двухфазного течения с учётом коагуляции частиц равного размера // Аэрогазодинамика быстротечающих процессов. – Томск: Изд. ТГУ, 1982. С. 33-39
5. *Дьяченко Н.Н., Дьяченко Л.И.* Математическое моделирование течения двухфазных сред с учётом распределения коагулирующих частиц по импульсам // Теплофизика и аэромеханика. Т.2. №1. 1995. С. 67-74.
6. *Стернин Л.Е., Маслов Б.Н., Шрайбер А.А., Подвысоцкий А.М.* Двухфазные моно- и полидисперсные течения газа с частицами. – М.: Машиностроение, 1980. 172 с.
7. *Васенин И.М., Архипов В.А., Бутов В.Г., и др.* Газовая динамика двухфазных течений в соплах. – Томск: Изд. ТГУ, 1986. 262 с.
8. *Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П. и др.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. / Справочник под ред. Глушко В.П. Т.2. – М.: Изд. ВИНТИ АН СССР, 1972. 716 с.
9. *Панченко В.П., Рикенглаз М.М., Холщевникова Е.К.* Численное моделирование пограничных слоёв в сверхзвуковых МГД-генераторах. Препринт ИАЭ-5235/16. 1990. 37с.

УДК 662.111: 621.384.66

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

**И.А. Тихомиров, А.В. Астапенко, А.В. Власов**

*Томский политехнический университет*

Представлен масс-спектрометрический комплекс с устройством автоматизированного сбора экспериментальных данных на основе времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4, предназначенный для исследования неравновесных процессов.

### 1. Введение

При исследовании физико-химических процессов, происходящих в плазме горения пиротехнических составов (ПТС), эффективно применение масс-спектрометрического метода. Использование масс-спектрометрии позволяет получать информацию как о стабильных, так и об активных компонентах и осуществлять локальный анализ состава по всему объему пламени. Одно из преимуществ масс-спектрометрического метода состоит в том, что с его помощью можно проводить локальный (а не усредненный анализ), что особенно важно при исследовании горения гетерогенных топлив. Это преимущество позволяет проводить исследования распределения концентраций в зонах горения конденсированных систем.

## 2. Экспериментальная установка

В данной работе приведен масс-спектрометрический комплекс с системой отбора проб по методу молекулярных пучков [1]. Экспериментальный комплекс позволяет:

1. Осуществлять разложение и горение пиротехнических составов, их компонентов, а также других твердых веществ при давлении  $P = 1 \cdot 10^5$  Па, в диапазоне температур  $T = 500-3500$  К.
2. Анализировать состав образующихся продуктов и следить за его изменением в результате происходящих при этом процессов.
3. Изучать влияние среды на характер превращений газообразных продуктов разложения и горения в исследуемой системе.
4. Следить за изменением состава и концентраций компонентов по объему плазменного образования.

Для исследования процессов горения в условиях атмосферы разработана и реализована конструкция системы отбора проб в масс-спектрометр по методу сверхзвуковых молекулярных пучков.

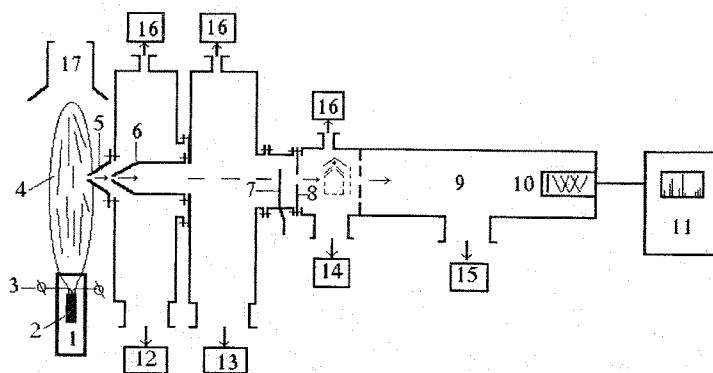


Рис.1. Схема экспериментальной установки

1 - генератор; 2 - образец ПТС; 3 - система поджига образца; 4 - плазма горения ПТС; 5 - пробоотборный конус; 6 - скиммер; 7 - заслонка; 8 - коллиматор; 9 - труба дрейфа времяпролетного масс-спектрометра МСХ - 4; 10 - ВЭУ; 11 - стойка управления и регистрации; 12, 13, 14, 15 - линии дифференциальной откачки камер установки; 16 - система измерения давления; 17 - система вентиляции

Принцип формирования сверхзвуковых молекулярных пучков [2] заключается в следующем: находящаяся под давлением выше 760 мм.рт.ст. газовая смесь адиабатически расширяется в вакуум, его энтальпия преобразуется в энергию поступательного движения частиц. Путем коллимирования такого газового потока можно создать интенсивный молекулярный пучок. Особенностью таких молекулярных пучков является то, что расширение газа в вакуум при выходе из конусообразного пробоотборника сопровождается быстрым падением концентрации частиц вдоль линии тока, вплоть до перехода к свободному молекулярному движению за время порядка  $10^{-3}$  с. Это позволяет сохранить в пучке активные частицы с сравнительно малыми временами жизни: атомы, радикалы, промежуточные продукты химических реакций.

Важную роль в процессе отбора пробы играет конструкция пробоотборника, которая определялась возможностью отбора пробы из плазменной среды с учетом выполнения следующих требований:

- обеспечение длительной работы в условиях высоких температур и активных сред;
- обеспечение минимальных возмущений плазмы;
- отсутствие пограничных слоев у входа в отверстие пробоотборника.

Таким требованиям наиболее полно удовлетворяют конусные кварцевые пробоотборники, так как с использованием кварца также уменьшается каталитическое воздействие материала пробоотборника на процессы, протекающие в плазменной среде. При температуре плазмы  $T > 3000$  К (предел термостойкости кварца) была предусмотрена возможность установки металлического пробоотборника [3].

Диаметры отверстий в пробоотборнике, скиммере и коллиматоре зависят, в первую очередь, от давления в исследуемой среде и быстроты откачки камер. При расчете необходимых скоростей откачки камер системы отбора использованы следующие формулы [4]

$$Q_1 = P_0 \frac{\pi d_0^2}{4} \sqrt{\frac{\gamma k}{m T_0}} \frac{T_1}{P_1} \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}; \quad (1)$$

$$Q_2 = P_0 \frac{\pi d_c^2}{4} \sqrt{\frac{\gamma k}{m T_0}} \frac{T_2}{P_2} \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}} \cdot B; \quad (2)$$

$$Q_3 = P_0 \left( \frac{\pi d_c d_k}{4} \right)^2 \sqrt{\frac{k}{m T_0}} \frac{T_3}{P_3} \frac{A}{2\pi l_k^2}, \quad (3)$$

где  $Q_1, Q_2, Q_3$  – необходимые скорости откачки камеры скиммера, коллиматора и ионизационной камеры масс-спектрометра;  $P_0, T_0$  – давление и температура в плазменной среде;  $T_1, T_2, T_3, P_1, P_2, P_3$  – температура и давление остаточных газов в вакуумных камерах;  $d_0, d_c, d_k$  – диаметры отверстий: пробоотборника, скиммера и коллиматора соответственно;  $\gamma$  – показатель адиабаты;  $k$  – постоянная Больцмана;  $m$  – масса молекулы;  $l_k$  – расстояние между скиммером и коллиматором.

Параметры  $A$  и  $B$  характеризуют влияние на необходимую скорость откачки камер расстояния между пробоотборником и скиммером и определяются по формулам

$$A = \sqrt{\gamma} \frac{M(3 + \gamma M^2)}{\left( \gamma + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}}; \quad (4)$$

$$B = M \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-\frac{\gamma + 1}{2(\gamma + 1)}} \left[ 1 - \frac{d_k^2}{2\pi l_k^2} (3 + \gamma M^2) \right], \quad (5)$$

где  $M$  – число Маха у входа в скиммер.

### 3. Модернизация регистрирующего устройства масс-спектрометрического комплекса

Устройство для регистрации масс-спектрометра МСХ-4 содержит усилитель сигналов масс-спектра, поступающих с выхода электронного умножителя, индикатор для воспроизведения изображения спектра масс, генератор стробирующих импульсов для селекции отдельных пиков масс-спектра и счетчик импульсов.

Регистрирующее устройство, применяемое в масс-спектрометре МСХ-4, обеспечивает регистрацию масс-спектра на экране индикатора с последующей фотосъемкой его изображения. Определение содержания компонент исследуемого вещества при этом связано с трудоемкой продолжительной операцией, заключающейся в обработке фотоленки с изображением спектра, и отличается невысокой точностью измерений. Кроме того, способ фоторегистрации масс-спектра отличается низкой разрешающей способностью по времени – порядка 1 с, что делает невозможным применение его для изучения быстропротекающих процессов.

С целью повышения разрешающей способности масс-спектрометрического комплекса по времени до предела порядка  $10^{-3}$  с нами была проведена модернизация регистрирующего устройства масс-спектрометра.

Она была осуществлена на базе универсальной ЭВМ типа IBM PC с использованием последовательного интерфейса, что позволяет вводить данные об интенсивности пиков масс-спектра в диапазоне регистрируемых масс с 1 до 600 а.е.м. Предусмотрены следующие режимы работы модернизированного масс-спектрометра:

- разовой съемки масс-спектра;
- масс-спектрометрического изучения кинетики химических реакций;
- периодическое измерение масс-спектра.

Связь с персональным компьютером осуществляется по четырехпроводной схеме путем использования выходов CTS, DTR, RTS, GND интерфейса RS 232. Применена гальваническая развязка на оптронах, что повышает надежность системы. Скорость передачи данных по последовательному интерфейсу 9600 бод. Необходимо отметить, что в модернизированном масс-спектрометре реализованы программно побитные прием\передача данных последовательного интерфейса.

Создана управляющая программа на языке Visual C ++, работающая в среде Windows и позволяющая:

- задавать условия съемки;
- визуализировать данные;
- записывать данные на диск;
- проводить экспресс-анализ полученных данных.

Команды и данные передаются в ASCII-кодировке. Запись данных на диск возможна в текстовом формате, что позволяет сочетать применение широко используемых пакетов, например ORIGIN фирмы MicroCal Software с возможностью окончательной обработки данных в этом пакете.

На экспериментальной установке выполняется комплекс работ по изучению процессов горения пиротехнических составов на основе алюминия и магния с различным процентным содержанием нитратов щелочных металлов – натрия, калия, цезия, играющих роль окислителя. Проведение экспериментов предусматривает подготовку масс-спектрометрической установки к опытам, определение масс-спектров индивидуальных соединений и градуировку масс-спектрометра.

После присоединения реактора к системе отбора производилась юстировка отверстий пробоотборника, скиммера и коллиматора, необходимая для обеспечения

максимальной интенсивности молекулярного пучка. Для этого отверстия пробоотборника, скиммера и коллиматора должны располагаться по одной линии. Юстировка отверстий проводилась по световому лучу.

После проверки всей установки на герметичность производится откачка всеми вакуумными средствами до предельно достижимого вакуума в каждой камере системы. При этом проводится нагрев всех узлов установки с целью их обезгаживания. После этого на предельно достижимом вакууме в камере анализатора осуществляется настройка и выход на рабочий режим масс-спектрометра по масс-спектру остаточного газа. Устанавливаются все рабочие параметры приборов радиотехнической стойки масс-спектрометра и затем проводится определение масс-спектров индивидуальных газов и градуировка масс-спектрометра.

Масс-спектрометрический анализ значительно усложняется когда анализируется смесь различных соединений, так как в этом случае в масс-спектре смеси возможно наложение линий, обусловленных различными исходными компонентами. В этом случае для лучшей идентификации соединений необходимо располагать масс-спектрами индивидуальных веществ, полученных при тех же условиях, при которых осуществляются эксперименты. В работе снимались масс-спектры индивидуальных газов, с которыми приходилось иметь дело, перед каждой серией экспериментов. При определении масс-спектров индивидуальных веществ использовались спектрально чистые углеводородные соединения и газы. В случае получения масс-спектров индивидуальных соединений ионизация газа в ионном источнике проводилась электронами с энергией 90 эВ. Такое же значение энергии электронов устанавливается и при проведении экспериментов. Кроме того, в процессе всех экспериментов устанавливаются постоянные значения тока эмиссии катода и напряжения на ВЭУ. Значения всех остальных параметров ионного источника подбираются по максимальной амплитуде пиков масс-спектра остаточного газа и остаются неизменными в процессе работы.

Для проведения количественных измерений состава стабильных газообразных продуктов осуществляется градуировка масс-спектрометра с целью определения коэффициентов чувствительности, под которыми понимается амплитуда пика в масс-спектре, отнесенная к единице давления в системе напуска. Эти коэффициенты определяются из масс-спектров индивидуальных веществ. При определении коэффициентов чувствительности важную роль играют способ и условия вывода веществ из исследуемой среды в ионный источник масс-спектрометра. Поэтому калибровка масс-спектрометра по интересующим нас соединениям проводилась в условиях, близких к условиям в плазме.

При регистрации масс-спектров экспериментальные данные с измерительной стойки масс-спектрометра вводятся в ЭВМ в цифровом виде. Качественная интерпретация полученных масс-спектров проводится с учетом данных градуировки и данных термодинамических расчетов равновесного состава плазменных сред.

Обработка результатов экспериментов проводится с учетом оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений. Абсолютная случайная ошибка измерений интенсивности пиков масс-спектра определяется шумами умножителя и не превышает 5% при измерениях на самой чувствительной из используемых шкал. Погрешности в определении коэффициентов чувствительности определяются, в основном, случайными ошибками, связанными с неточностью приготовления калибровочных смесей, и составляют 5%. Концентрации продуктов разложения и горения, измеренные в разные дни, воспроизводятся с точностью не хуже 10%.

### Литература

1. *Milne T.A., Greene F.T.* Molecular Beams in High Temperature Chemistry. In: *Advances in High Temperature Chemistry*, J. Ross. ed., New York, London, : Wiley. 1969. V.2. P.107.
2. *Леонас В.Б.* Новые методы исследований с молекулярными пучками. *Успехи физ. наук.*, 1979. Т 127. №2. С. 319-330.
3. *Астапенко А.В., Власов В.А., Долгов А.А., Тихомиров И.А.* Формирование молекулярных пучков при проведении масс-спектрометрических исследований газодисперсных плазменных потоков в условиях разряда // *Труды IX Всесоюзной конференции по динамике разреженных газов.* – Свердловск: Изд-во Уральского ун-та, 1988. С. 157-164.
4. *Востриков А.А., Куснер Ю.С., Ребров А.К., Семячкин Б.Е.* Генератор молекулярного пучка // кн.: *Экспериментальные методы в динамике разреженных газов / Под ред. С.С. Кутателадзе.* – Новосибирск, 1974. С. 29.

The complex with the device of the automated tax of experimental data on a basis of transit-time mass-spectrometer MCX - 4 is submitted. Intended for research nonequilibrium processes.