

# Центробежный барботажный газогенератор $O_2(^1\Delta)$ с полным давлением 100 Торр

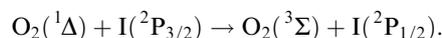
М.В.Загидуллин, В.Д.Николаев, М.И.Свистун, Н.А.Хватов

*Разработан центробежный барботажный газогенератор синглетного кислорода, в котором хлор с гелием инжектируется во вращающийся слой щелочного раствора перекиси водорода через цилиндрические сопла, направленные под углом  $30^\circ$  к поверхности барботера. Для определения концентрации паров воды,  $O_2(^1\Delta)$  и температуры газа применялась многоканальная регистрация спектра излучения кислорода в полосах 634, 703, 762 и 1268 нм. При расходе хлора 60 ммоль/с и гелия 90 ммоль/с, удельной нагрузке по хлору  $3.2 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}$ , полном давлении в рабочей зоне газогенератора 100 мм рт. ст. и парциальном давлении кислорода 36 мм рт. ст. утилизация хлора составила 90 %, содержание  $O_2(^1\Delta)$  – около 60 %. При отношении расходов хлора и щелочного раствора перекиси водорода 1 моль/л содержание паров воды составило  $\sim 25\%$ . В кислородно-иодном лазере с данным газогенератором была достигнута химическая эффективность 23% при удельной мощности 12.7 Вт на  $1 \text{ см}^3/\text{с}$  однократного прохода раствора через газогенератор.*

**Ключевые слова:** синглетный кислород, кислородно-иодный лазер, спектр излучения кислорода.

## 1. Введение

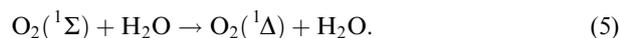
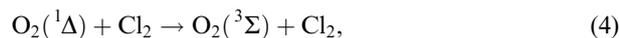
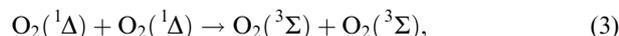
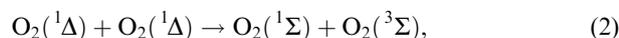
Источником энергии в химическом кислородно-иодном лазере является синглетный кислород  $O_2(^1\Delta)$ . Инверсная населенность на переходе  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  атома иода образуется в процессе реакции обмена



Наиболее эффективно синглетный кислород  $O_2(^1\Delta)$  образуется в генераторе синглетного кислорода (ГСК), принцип работы которого основан на реакции газообразного хлора со щелочным раствором перекиси водорода (в дальнейшем – раствор)



После выхода  $O_2(^1\Delta)$  из раствора в газовый поток он гибнет главным образом в реакциях



Для получения  $O_2(^1\Delta)$  в процессе (1) используются газожидкостные массообменные аппараты барботажного [1], струйного [2] и капельного типов [3]. Для некото-

рых систем кислородно-иодного лазера особый интерес представляют ГСК, в которых достаточно эффективная выработка компонентов раствора происходит при его однократном проходе через ГСК. В этом случае требования к системе рециркуляции раствора могут быть значительно снижены или ее вообще можно полностью исключить из лазерной системы. По ряду причин вышеперечисленные типы ГСК не способны обеспечить эффективную выработку компонентов раствора при его однократном проходе через ГСК и одновременно обеспечить требуемый состав газового потока для кислородно-иодного лазера. При однократном проходе раствора через ГСК абсорбция 1 ммоль хлора в  $1 \text{ см}^3$  раствора, сопровождающаяся гибелью 30 % синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta)$ , приводит к выделению тепла (34 кал) и к увеличению температуры на  $35^\circ\text{C}$ . При таком нагреве раствора и его начальной температуре  $-10 \div -20^\circ\text{C}$  давление паров воды на выходе ГСК может составить несколько торр. Поэтому при большом отношении расхода хлора к расходу раствора необходимость поддержания в активной среде сверхзвукового кислородно-иодного лазера относительно низкой доли паров воды влечёт за собой потребность в разработке ГСК с высоким парциальным давлением кислорода.

Высокую однократную выработку компонентов раствора и требуемый состав газового потока может обеспечить центробежный барботажный ГСК (ЦБГСК). Вращение газожидкостного слоя в нём может создаваться либо механическим вращением цилиндрического барботера [4], либо за счет тангенциального ввода газа через набор сопел в неподвижной стенке реактора цилиндрической формы [5]. Двухфазный газожидкостный слой в поле центробежных сил характеризуется высокой относительной скоростью фаз, большой удельной поверхностью их контакта и эффективным отделением газа от жидкости. В результате реализуются высокая скорость межфазного массопереноса и эффективное удаление диспергированной жидкой фазы из газового потока. Эти

М.В.Загидуллин, В.Д.Николаев, М.И.Свистун, Н.А.Хватов. Самарский филиал Физического института им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 443011 Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: marsel@fian.smr.ru, nikolaev@fian.smr.ru, msvistun@fian.smr.ru

обстоятельства особенно благоприятны для ГСК высокого давления. Следует также отметить, что, в отличие от широко используемых струйных и капельных ГСК, удельная поверхность и скорость обновления контакта фаз в ЦБГСК не зависят от расхода раствора. Результаты первых испытаний ЦБГСК с выходным давлением до 20 Тор изложены в [6], а в качестве источника энергии для кислородно-иодного лазера он был впервые использован в работах [7, 8].

Целью настоящей работы являлись разработка и исследование ЦБГСК с полным выходным давлением  $\sim 100$  Тор при отношении молярного расхода хлора к объемному расходу раствора до 1 моль/л и удельной производительностью несколько ммоль/с кислорода с  $1 \text{ см}^2$  поверхности барботера.

## 2. Эксперимент

Схема ЦБГСК дана на рис. 1 (вращающиеся части генератора выделены черным цветом). Барботер ЦБГСК представлял собой усеченный конус (с небольшим углом) диаметром 60 мм и высотой 45 мм. Таким образом, в отличие от ЦБГСК, описанного в работе [6], объем внутренней полости барботера был уменьшен в несколько раз. Вращение барботера 2 осуществлялось с помощью электродвигателя, частота вращения которого изменялась преобразователем частоты тока. Сопла для инжекции газа в барботере располагались квадратно-гнездовым способом по всей его окружности на полоске шириной 10 мм, так что рабочая площадь барботера составляла  $18.8 \text{ см}^2$ .

В отличие от ЦБГСК, использованных в работах [6–8], ось цилиндрических сопел для инжекции смеси хлора с гелием в раствор направлена к поверхности барботера под углом  $\alpha = 30^\circ$ . Инжекция газа под углом к поверхности барботера уменьшает начальную нормальную компоненту импульса газовых струй и приводит к дополнительному закручиванию барботажного слоя. Раствор

приготавливался из 14 М водного раствора КОН и 13 М перекиси водорода, так что концентрация щелочи составляла 4.3 моль/л, а перекиси водорода – 9 моль/л. Начальная температура раствора  $T_{\text{sol}}^0$  перед пуском в реактор во всех испытаниях равнялась 260 К. Раствор подавался на внутреннюю поверхность барботера через трубку 3 и сливался через систему отверстий 4 и патрубок 5 в приемный бак. В патрубке 5 измерялась температура раствора, выходящего из ЦБГСК. На одной оси с барботером вращался перфорированный барабан 6 диаметром 35 мм, в котором сделаны 12 щелей с суммарной площадью  $9 \text{ см}^2$ . Наблюдаемая высота  $h$  «светлого» слоя раствора около сливных отверстий 4, где уже произошло отделение газа от жидкости, определялась после обработки фото- и видеоизображений слоя жидкости около сливных отверстий, сделанных через прозрачную верхнюю крышку. Величина  $h$  в экспериментах изменялась за счет частоты вращения барботера, расхода раствора и сечения сливных отверстий. Выходящий из барботажного слоя газ втекал в камеру 7 через щелевую диафрагму 8, поперечное сечение которой также могло изменяться. Полный объем газопроточного тракта от поверхности барботера до щелевой диафрагмы без учета высоты слоя раствора был равен  $170 \text{ см}^3$ , из которых свободный объем в полости вращающегося барботера составлял  $110 \text{ см}^3$ . Камера 7 представляла собой короткую часть газопроточного канала шириной 50 мм и высотой 15 мм, и на её выходе также была установлена щелевая диафрагма. За счет изменения ее сечения и сечения диафрагмы 8 могло изменяться давление внутри ЦБГСК и внутри камеры 7. Температура газа  $T_{\text{gas}}$  в камере определялась термопарой, покрытой тонким слоем силиконовой смазки для уменьшения дезактивации  $O_2(^1\Delta)$  на ее поверхности. Концентрация  $N_{Cl_2}$  остаточного хлора в камере 7 определялась по ослаблению пробного излучения  $N_2$ -лазера с длиной волны 337 нм.

Для определения концентраций паров воды и  $O_2(^1\Delta)$  и с целью дополнительного контроля температуры газа

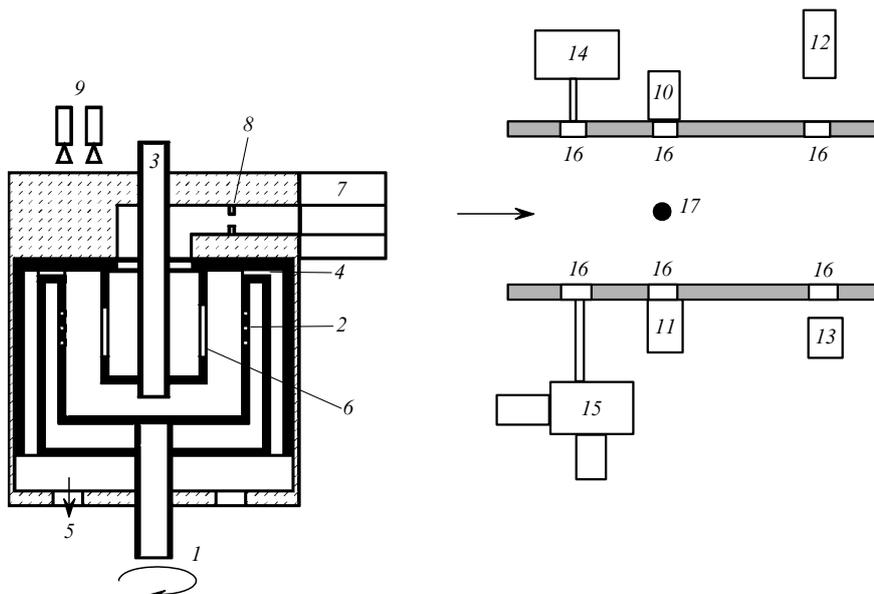
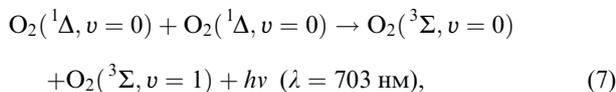
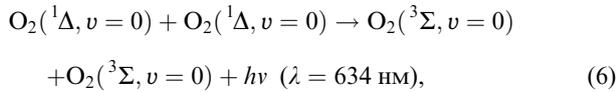


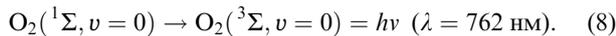
Рис. 1. Схема центробежного барботажного ГСК:

1 – ввод хлора и гелия; 2 – вращающийся барботер; 3 – ввод раствора; 4 – сливные отверстия; 5 – сливной патрубок; 6 – перфорированный барабан; 7 – измерительная камера; 8 – щелевая диафрагма; 9 – видео- и фотокамеры; 10, 11 – германиевый и кремниевый фотоприемники; 12 – азотный лазер; 13 – приемник излучения азотного лазера; 14 – спектрометр AvaSpec-3648; 15 – спектрометр M266; 16 – оптические окна; 17 – термопара.

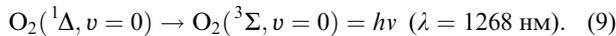
использовалась многоканальная регистрация спектра излучения газового потока. Многоканальный спектрометр AvaSpec-3648 (Avantes, Holland) с оптоволоконным вводом излучения регистрировал спектр в диапазоне 600–800 нм с разрешением  $\sim 1$  нм. Спектр излучения в ИК и видимой областях регистрировался спектрометром M266 (ЗАО «Солар», Белоруссия) с оптоволоконным вводом излучения. Спектрометр M266 был снабжен двумя портами для вывода излучения на многоканальный спектроанализатор (МКСА) видимого диапазона U2C-16H591 (ЗАО «Солар») с ПЗС-линейкой S5931-1024S (Hamamatsu) и МКСА ИК диапазона U2C-16H912 (ЗАО «Солар») с InGaAs-линейкой фотодиодов G9212-512S (Hamamatsu). В видимой области спектра регистрировались димольное излучение кислорода в полосах 634 и 703 нм,



и спонтанное излучение  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  в полосе 762 нм:



В ИК области регистрировалось спонтанное излучение  $\text{O}_2(^1\Delta)$ :



Поскольку спектрометр M266 может работать с выводом излучения только на один из двух портов, то регистрация спектров в полосах 634 и 1268 нм производилась за счёт попеременной работы камер U2C-16H591 и U2C-16H912 при одинаковых ширинах щели, временах экспозиции и режимах работы ЦБГСК. Одновременно германиевым и кремниевым фотоприемниками, снабженными оптическими фильтрами, регистрировались сигналы спонтанных излучений  $I_1 = K_1 N_\Delta$  и  $I_2 = K_2 N_\Sigma$  молекул  $\text{O}_2(^1\Delta)$  в полосе 1278 нм и молекул  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  в полосе 762 нм. Здесь  $N_\Delta$  и  $N_\Sigma$  – концентрации кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta)$  и  $\text{O}_2(^1\Sigma)$ ;  $K_1, K_2$  – калибровочные коэффициенты. Числа отсчетов  $F$ , регистрируемых МКСА на каждой длине волны, пропорциональны количеству излученных квантов, и для полос 634, 703 и 1268 нм  $F_{634}(\lambda) = C(\lambda) V q_{634}(\lambda) k_6 N_\Delta^2$ ,  $F_{703}(\lambda) = C(\lambda) V q_{703}(\lambda) k_7 N_\Delta^2$  и  $F_{1268}(\lambda) = C(\lambda) V q_{1268}(\lambda) A_9 N_\Delta$ . Здесь  $C(\lambda)$  – спектральная фотонная чувствительность спектрометра;  $q_i$  – нормированные форм-факторы полос с учетом конечной ширины аппаратной функции спектрометра;  $V$  – объемный фактор;  $k_6, k_7$  – константы скорости процессов (6) и (7);  $A_9$  – коэффициент Эйнштейна процесса (9).

Поскольку основным тушителем  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  являются пары воды, то число отсчетов  $F_{762}(\lambda)$ , регистрируемых МКСА в полосе 762 нм, пропорционально квадрату  $N_\Delta$  и обратно пропорционально концентрации паров воды  $N_w$  в измерительной камере:  $F_{762}(\lambda) = C(\lambda) q_{762}(\lambda) V A_8 k_2 N_\Delta^2 / (k_5 N_w)$ , где  $k_2, k_5$  – константы скорости процессов (2) и (5),  $A_8$  – коэффициент Эйнштейна процесса (8). Спектральные фотонные чувствительности  $C(\lambda)$  для каждого спектрометра определялись с помощью эталонного спектрально-

го источника – вольфрамовой лампы СИРШ-6-40. Для M266 эта процедура при переходе от работы с МКСА U2C-16H591 к работе с МКСА U2C-16H912 не вносит принципиальных трудностей. Калибровка проводилась при тех же параметрах спектрометров, что и в случае регистрации спектров излучения от газового потока из ЦБГСК. При одном и том же оптоволоконном вводе излучения объемный фактор излучателя при калибровке нивелируется. По регистрируемым спектрам находились концентрации паров воды

$$N_w = \frac{f_{634}}{f_{762}} \left( \frac{A_8 k_2}{k_5 k_6} \right) \quad \text{или} \quad N_w = \frac{f_{703}}{f_{762}} \left( \frac{A_8 k_2}{k_5 k_7} \right) \quad (10)$$

и молекул  $\text{O}_2(^1\Delta)$

$$N_\Delta = \frac{f_{634}}{f_{1268}} \frac{A_9}{k_6} \quad \text{или} \quad N_\Delta = \frac{f_{703}}{f_{1268}} \frac{A_9}{k_7}, \quad (11)$$

где

$$f_i = \int \frac{F_i(\lambda)}{C(\lambda)} d\lambda$$

– интеграл по  $i$ -й полосе, пропорциональный полному числу квантов, излученных в данной полосе. Концентрация паров воды может быть определена также из соотношения

$$N_w = K_3 I_1^2 / I_2, \quad (12)$$

где  $K_3$  – калибровочный коэффициент. Этот метод определения концентрации паров воды, был, например, использован в работе [9].

Величины  $N_\Delta$  и  $N_w$ , рассчитываемые по (10), (11), зависят от численных значений констант скоростей процессов и вероятностей спонтанного излучения  $A_8, A_9$ . В последнее время в ряде работ методом кольцевой абсорбционной спектроскопии были измерены силы полос  $S$  в областях 634 нм [10, 11], 762 нм [12] и 1268 нм [12, 13] (табл.1). Расчет константы скорости  $k_6$  и коэффициентов Эйнштейна  $A_8, A_9$  производился по известной формуле  $8\pi S \times (g_1/g_2) c / \lambda^2$ , где  $S$  – сила полосы соответствующего перехода;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны полосы;  $g_1, g_2$  – кратности вырождения основного и возбужденного состояний. В расчетах по формулам (10), (11) брались средние значения приведенных в табл.1 коэффициентов Эйнштейна  $A_9$  ( $2.21 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) и константы скорости  $k_6$  ( $6.13 \times 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$ ). В расчетах  $k_6$  отношение  $g_1/g_2$  для димеров  $\text{O}_2(^3\Sigma)\text{O}_2(^3\Sigma)$  и  $\text{O}_2(^1\Delta)\text{O}_2(^1\Delta)$ , между состояниями которых происходит разрешенный дипольный переход в процессе (6), в соответствии с работой [14] брались равным единице. Поскольку температура газа на выходе ЦБГСК в номинальных режимах находилась в пределах 290–340 К, то зависимость константы скорости  $k_6$  от температуры не учитывалась и использовались ее значения для температуры 295 К. Константа скорости реакции (5) принималась равной  $(6.71 \pm 0.53) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  [15], а константа скорости реакции (2) – равной  $(2.7 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$  [16]. Вращательная структура спектра в полосе 762 нм использовалась также для оценки температуры газа путем её сравнения со спектром, синтезированным на основе базы данных HITRAN [17].

Зная  $N_w, N_\Delta, N_{\text{Cl}_2}$ , расходы гелия, хлора, давление  $P$  и температуру  $T_{\text{gas}}$  в измерительной камере, можно определить в ней парциальные давления гелия, паров воды  $P_w$ , кислорода  $P_{\text{O}_2}$ , остаточного хлора  $P_{\text{Cl}_2}$  и синглетного

Табл.1.

Процесс	Сила полосы	$g_1/g_2$	Константа скорости
(6)	$(3.19 \pm 0.03) \times 10^{-43} \text{ см}^4 (T = 294 \text{ К})$ [10] $(3.26 \pm 0.14) \times 10^{-43} \text{ см}^4 (T = 298 \text{ К})$ [11]	1/1	$k_6 = (6.06 \pm 0.06) \times 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$ $k_6 = (6.2 \pm 0.3) \times 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$
(8)	$(1.92 \pm 2) \times 10^{-22} \text{ см}$ [12]	3/1	$A_8 = (7.48 \pm 0.09) \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
(9)	$(32.5 \pm 0.8) \times 10^{-25} \text{ см}$ [12] $(31 \pm 1) \times 10^{-25} \text{ см}$ [13]	3/2	$A_9 = (2.24 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ $A_9 = (2.18 \pm 0.07) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

кислорода  $P_{\Delta}$ . По этим данным вычислялись эффективность утилизации хлора  $U = 1 - P_{\text{Cl}_2}/(P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{O}_2})$ , относительное содержание паров воды  $C_w = P_w/(P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{O}_2})$ , давление паров воды  $P_{1w} = P_1 P_w/P$  внутри полости ЦБГСК и относительное содержание синглетного кислорода  $Y = P_{\Delta}/P_{\text{O}_2}$  ( $P_1$  – давление внутри ЦБГСК).

### 3. Результаты

Основные испытания ЦБГСК проводились в номинальном режиме с расходом гелия  $M_{\text{He}} = 90$  ммоль/с и расходом хлора  $M_{\text{Cl}_2} = 60$  ммоль/с. Порядок работы ЦБГСК был следующим. При вращающемся барботере в ЦБГСК подавался гелий, а через 2 с – одновременно раствор и хлор. Высота  $h$  слоя раствора постепенно росла и через 4 с достигала стационарного значения. К этому моменту показания датчиков давления, фотоприемников и термопары стабилизировались, а в полости ЦБГСК устанавливалось полное давление  $P_1 = 100$  Тор. Приведем некоторые значения рабочих параметров барботажного слоя для области, где произошло отделение газа от раствора (т.е. около сливных отверстий 4), при стационарном значении  $h = 6$  мм, расходе раствора  $Q_{\text{sol}} = 105 \text{ см}^3/\text{с}$  и частоте вращения  $60 \text{ с}^{-1}$ : центробежное ускорение на поверхности барботера  $G = 4.26 \times 10^4 \text{ см}/\text{с}^2$  ( $435g$ ,  $g = 980 \text{ см}/\text{с}^2$ ), азимутальная скорость вращения  $1.13 \times 10^3 \text{ см}/\text{с}$ , полное давление у поверхности барботера 307 Тор, градиент давления в жидкости 383 Тор/см, средняя аксиальная скорость раствора 10 см/с. Скорость газа, инжектируемого в раствор, близка к скорости звука ( $3.2 \times 10^4 \text{ см}/\text{с}$ ), т.к. в данных условиях давление хлор-гелиевой смеси перед соплами барботера составляло 580 Тор. Удельная нагрузка в пересчёте на рабочую площадь барботера была равна  $3.2 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}$  по хлору и  $0.24 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}$  по массе, а средняя приведенная скорость газа на выходе из барботажного слоя достигала 14 м/с. Истечение газовых струй под углом к поверхности барботера должно приводить к увеличению азимутальной скорости раствора, втекающего на рабочую поверхность барботера [18]. Пренебрегая трением барботажного слоя о поверхность барботера и считая, что вся тангенциальная составляющая импульса газовой струи передается раствору, получим увеличение азимутальной скорости раствора на величину

$$\frac{u_{\text{gas}}(M_{\text{Cl}} + M_{\text{He}})\mu_{\text{gas}} \cos \alpha}{Q_{\text{sol}}\rho_{\text{liq}}} \approx 940 \text{ см}/\text{с},$$

где  $u_{\text{gas}} \approx 3.2 \times 10^4 \text{ см}/\text{с}$  – скорость истечения газа из сопел;  $\mu_{\text{gas}} = 30.8 \text{ г}/\text{моль}$  – молярный вес газа;  $Q_{\text{sol}} = 105 \text{ см}^3/\text{с}$  – расход раствора с плотностью  $\rho_{\text{liq}} = 1.3 \text{ г}/\text{см}^3$ . Такой величине дополнительной азимутальной скорости соответствует увеличение частоты вращения слоя на  $50 \text{ с}^{-1}$ , что сравнимо с частотой вращения самого барботера. Представляется, что эта оценка может быть несколько

завышена, т.к. необходимо учитывать трение газожидкостного слоя о поверхность барботера [19]. Наблюдения структуры барботажного слоя показали, что высота газопенного слоя  $h^*$  над газовыми соплами примерно на 3–5 мм больше высоты «светлого» слоя  $h$  около сливных отверстий. При  $h \approx 8$  мм ( $h^* \approx 12$  мм) барботажный слой практически достигал центрального перфорированного барабана б.

Результаты измерения эффективности утилизации хлора для моментов достижения стационарных значений показаний всех датчиков и  $h$  представлены на рис.2. Результаты приведены для расходов раствора 50–200 см<sup>3</sup>/с, частоты вращения 45–80 с<sup>-1</sup> и трех различных сечений сливных отверстий. Конкретное значение  $h$  реализовывалось при различных комбинациях этих параметров. Оказалось, что основным параметром, влияющим на утилизацию хлора, является высота  $h$ . Независимость утилизации хлора  $U$  от центробежного ускорения  $G$  качественно можно объяснить увеличением удельной поверхности контакта фаз при одновременном сокращении времени контакта газа с жидкостью при увеличении  $G$  [4]. Дополнительное вращение барботажного слоя за счет тангенциального импульса газа может также нивелировать зависимость утилизации от частоты вращения самого барботера. Зависимость утилизации хлора от  $h$  приближенно можно описать формулой  $U = 1 - \exp(-0.41h)$ , где  $h$  измеряется в мм. При  $h \approx 2$  мм, когда на срезах сопел скорость газовой недорасширенной струи, втекающей в раствор, равна скорости звука, в газопенном слое абсорбируется более 50 % хлора. Кислотно-щелочное титрование отработанного раствора показало, что количество утилизированного хлора полностью совпадает с изменением количества ионов  $\text{NO}_2^-$  в истекающем из ЦБГСК растворе согласно стехиометрии реакции (1).

Примеры спектров излучения, зарегистрированных с помощью спектрометра M266, представлены на рис.3. Спектры сняты в двух последовательных пусках при расходе хлора 50 ммоль/с и полностью идентичных рабочих

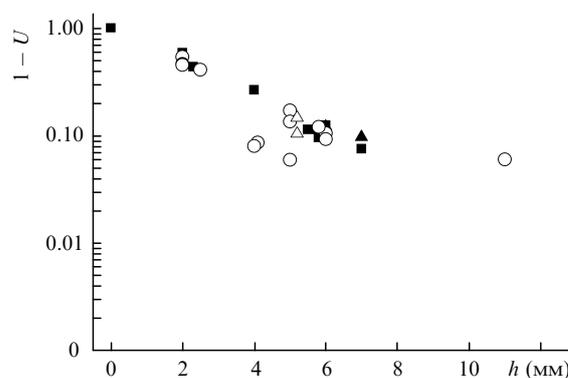


Рис.2. Зависимость эффективности утилизации хлора от высоты слоя раствора  $h$  при  $M_{\text{Cl}_2} = 60$  ммоль/с,  $M_{\text{He}} = 90$  ммоль/с и частоте вращения барботера 45–49 (▲), 60–64 (■), 67–73 (○) и 75–80 с<sup>-1</sup> (△).

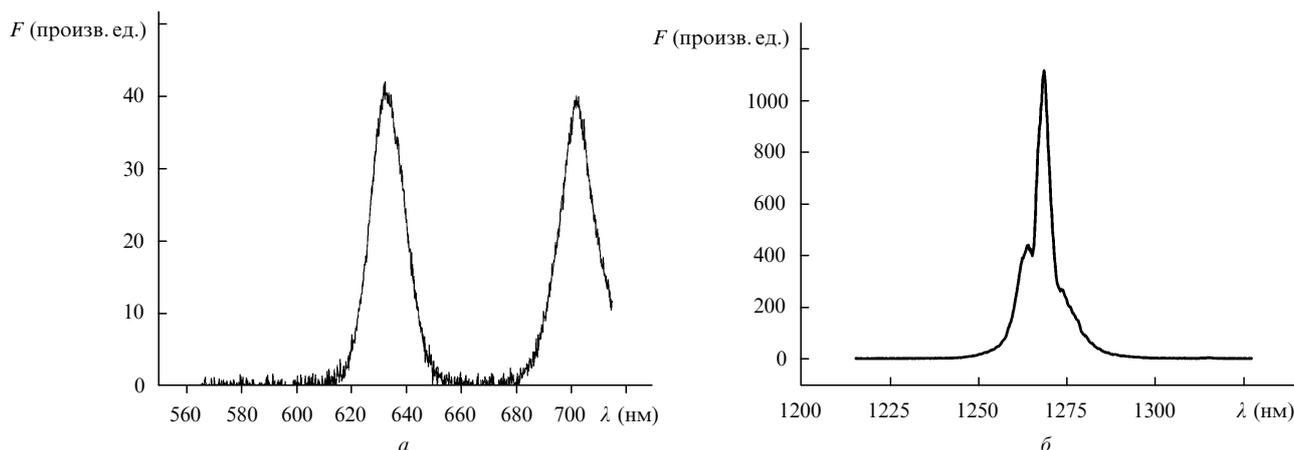
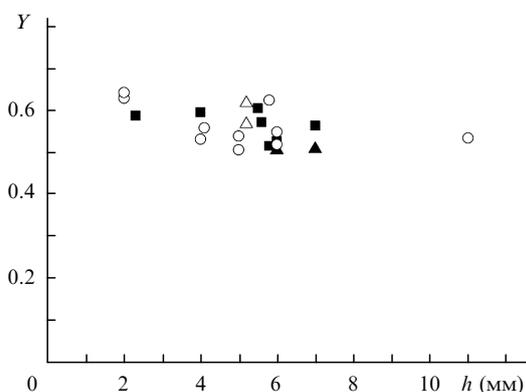


Рис.3. Спектр излучения кислорода в полосах 634, 703 нм (а) и 1268 нм (б).

параметрах ЦБГСК. Время экспозиции обоих МКСА 4 с. Идентичность параметров потока в камере 7 обеспечивалась контролем расходов газов, давления  $P$ , остаточного хлора, а также выходных сигналов  $I_1$  и  $I_2$  спонтанного излучения  $O_2(^1\Delta)$  и  $O_2(^1\Sigma)$ . По этим параметрам пуски различались не более чем на 5%. Для конкретных спектров, представленных на рис.3, отношение  $f_{634}/f_{1268}$  равно 0.0747, что дает  $N_{\Delta} = 2.7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Расчет  $N_{\Delta}$  с использованием спектров от нескольких идентичных пусков ЦБГСК дал разброс значений  $N_{\Delta}$  в пределах  $\pm 1.44 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , или относительную погрешность 5%. В данных режимах работы ЦБГСК зарегистрированная термпарой температура газа  $T_{\text{gas}} = 310 \text{ К}$ , а парциальное давление кислорода в камере  $P_{O_2} = 15 \text{ Тор}$ , что дает  $Y = 57\%$ . Выходной сигнал с германиевого фотоприемника  $I_1$  составил в этих пусках  $0.46 \pm 0.01 \text{ В}$ . Поскольку  $I_1 = K_1 N_{\Delta}$ , получаем обратную величину калибровочного коэффициента  $K_1^{-1} = 5.87 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{В}^{-1}$  с точностью 7% для определения концентрации  $O_2(^1\Delta)$  по величине  $I_1$  с выхода германиевого фотоприемника. Погрешность расчета  $N_{\Delta}$ , связанная с неопределенностью значений  $k_6$  и  $A_9$ , составляет  $\sim 8\%$ . Таким образом, полная относительная погрешность определения  $N_{\Delta}$  равна  $\sim 13\%$ , а  $K_1$  – примерно 15%.

На рис.4 представлена зависимость выхода синглетного кислорода  $Y$  от высоты «светлого» барботажного слоя  $h$ . На величину  $Y$  в области камеры 7 влияют несколько факторов: дезактивация  $O_2(^1\Delta)$  в жидкой фазе, тушение в процессах (2)–(5) при прохождении газа через барботажный слой и его транспортировке до камеры 7. С

Рис.4. Зависимость содержания  $O_2(^1\Delta)$  от высоты  $h$  при  $M_{Cl_2} = 60$  ммоль/с,  $M_{He} = 90$  ммоль/с,  $P_1 = 100 \text{ Тор}$  и частоте вращения барботера 45–49 (▲), 60–64 (■), 67–73 (○) и 75–80 с<sup>-1</sup> (△).

момента отделения газа от барботажного слоя содержание  $O_2(^1\Delta)$  в нем падает из-за реакций (2)–(4). Увеличение высоты  $h$  сопровождается уменьшением свободного объема внутри барботера и времени транспортировки газа до щелевой диафрагмы, а следовательно, уменьшением потерь  $O_2(^1\Delta)$ . Например, при  $h = 6 \text{ мм}$  свободный объем во вращающейся части барботера сокращается со 110 до 64 см<sup>3</sup> и время пролета газа от поверхности барботера до щели  $\delta$  равно  $4.5 \times 10^{-3} \text{ с}$ . С ростом  $h$  от 4 до 10 мм характерный параметр тушения  $O_2(^1\Delta)$  в реакциях (2), (3) при давлении кислорода 36 Тор изменяется в диапазоне 0.18–0.13 Тор·с на участке транспортировки до щелевой диафрагмы. Таким образом, наблюдаемое незначительное падение  $Y$  с ростом  $h$  объясняется увеличением потерь  $O_2(^1\Delta)$  внутри барботажного слоя.

Однако заметное падение выхода  $O_2(^1\Delta)$  наблюдается только при  $h \approx 10 \text{ мм}$ . При фиксированном  $h$  с ростом частоты вращения растет парциальное давление кислорода внутри барботажного слоя и увеличиваются скорости реакций (2)–(4). Отсутствие четко выраженной зависимости  $Y$  от частоты вращения в этом случае можно объяснить сокращением времени пребывания газа в барботажном слое с ростом  $G$ . Дополнительная «раскрутка» барботажного слоя тангенциальным импульсом газа также маскирует эту зависимость.

Пример спектра, зарегистрированного в области 600–800 нм с помощью спектрометра AvaSpec-3648 для определения вращательной температуры  $O_2(^1\Sigma)$  и концентрации паров воды  $N_w$ , представлен на рис.5. Температура потока зависит от количества потушенного  $O_2(^1\Delta)$ , которое в эксперименте варьировалось путем изменения расхода хлора и сечения диафрагмы  $\delta$ . Сравнение вращательной структуры спектра в полосе 762 нм с синтезированным спектром дает значение вращательной температуры  $O_2(^1\Sigma)$  с погрешностью  $\pm 10 \text{ К}$ . Оказалось, что при номинальных режимах работы ЦБГСК ( $M_{Cl_2} = 60$  ммоль/с,  $M_{He} = 90$  ммоль/с,  $P_1 = 100 \text{ Тор}$ ) показания термпары ( $T_{\text{gas}} = 330 - 340 \text{ К}$ ) совпали с вращательной температурой  $O_2(^1\Sigma)$ . При более высоких температурах ( $T_{\text{gas}} = 370 \text{ К}$ ) вращательная температура  $O_2(^1\Sigma)$  оказалась равной 400 К, а при  $T_{\text{gas}} = 310 \text{ К}$  она составила 280 К. Отмеченные различия в температурах свидетельствуют о том, что систематическую ошибку в показаниях термпары вносят ее нагрев при тушении  $O_2(^1\Delta)$  на ее поверхности и отвод тепла по подводящим проводам термпары. Измерение значений  $f_{703}$  и  $f_{634}$  для 20 пусков ЦБГСК дало отношение  $f_{703}/f_{634} = 1.06 \pm 0.02$ , т. е. константу скорости

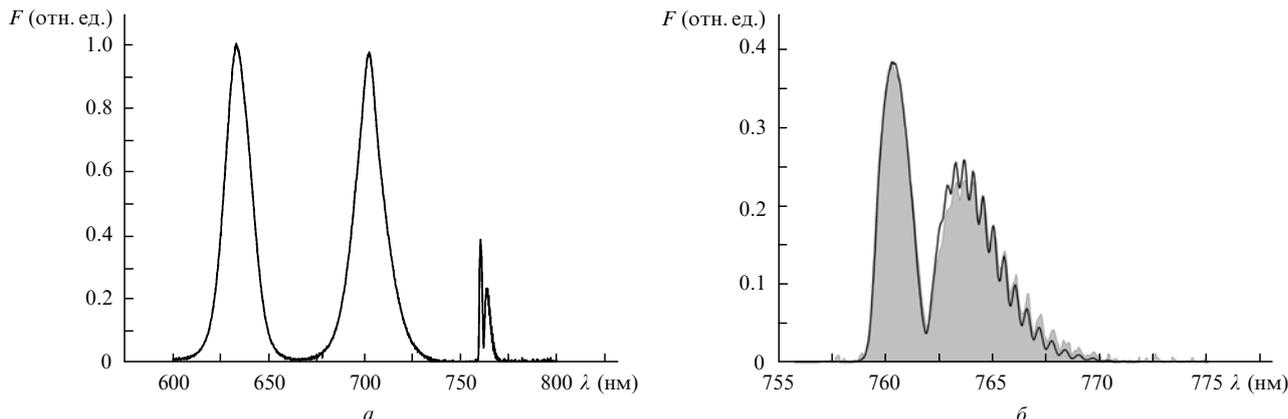


Рис.5. Спектр излучения кислорода в полосах 634, 703 и 762 нм (а) и развернутый спектр в полосе 762 нм (серым цветом заполнен зарегистрированный спектр, линия – синтезированный спектр при вращательной температуре O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) 340 К) (б).

процесса (7)  $k_7 = (1.06 \pm 0.02)k_6$ . Аналогичное соотношение для констант скоростей процессов (6) и (7) было получено в работе [20].

Разогрев раствора в ЦБГСК происходит в реакции (1), в процессе тушения O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) в растворе, в процессе тушения O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) в газовой фазе в реакциях (2)–(4) и в результате теплообмена между газом и раствором. По мере движения раствора через барботажный слой его температура увеличивается и в выходящем из него газе растет давление паров воды. После полного отделения газа раствор приобретает выходную температуру  $T_{sol1}$ , которая тем выше, чем больше отношение  $UM_{Cl_2}/Q_{sol}$ . Для измерения температуры выходящего из ЦБГСК раствора отношение  $UM_{Cl_2}/Q_{sol}$  изменялось путем изменения расхода раствора и расхода хлора. По соотношениям (10) рассчитывалась концентрация паров воды в камере 7, а затем находилось давление паров воды  $P_{1w}$  в полости ЦБГСК. Зависимость  $P_{1w}$  от температуры  $T_{sol1}$  выходящего из ЦБГСК раствора представлена на рис.6. Если суммировать все погрешности значений констант в формуле (10), то величина  $P_{1w}$  имеет погрешность около 30 %. Давление паров воды в полости ЦБГСК, рассчитанное по средним значениям констант в формуле (10), несколько превышает среднелогарифмическое давление паров воды для начальной ( $T_{sol0}$ ) и выходной ( $T_{sol1}$ ) температуры раствора:

$$P_{1w}^{ln} = \frac{P_{sat}(T_{sol1}) - P_{sat}(T_{sol0})}{\ln[P_{sat}(T_{sol1})/P_{sat}(T_{sol0})]}$$

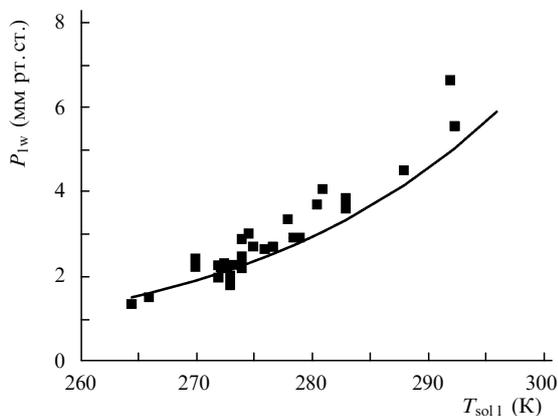


Рис.6. Давление паров воды  $P_{1w}$  (■) в полости ЦБГСК в зависимости от выходной температуры раствора  $T_{sol1}$ ; сплошная линия – среднелогарифмическое давление паров воды.

где  $P_{sat}$  (Тор) =  $9.26 \times 10^8 \exp(-5388.5/T)$  – давление насыщенных паров для данного состава раствора при температуре  $T$ . При температурах выходящего раствора около 290 К давление  $P_{1w}$  существенно меньше насыщенного давления для выходной температуры  $T_{sol1}$ . По значениям  $I_1$ ,  $I_2$  и  $P_w$  был определен калибровочный коэффициент  $K_3$  для расчета давлений паров воды по формуле (12).

При номинальных режимах работы ЦБГСК ( $M_{Cl_2} = 60$  ммоль/с,  $M_{He} = 90$  ммоль/с,  $P_1 = 100$  Тор) содержание паров воды определялось для различных расходов раствора  $Q_{sol}$ . На рис.7 представлено относительное содержание паров воды в зависимости от утилизированного в 1 л раствора, прошедшего через ЦБГСК, количества хлора. Содержание паров воды составляет примерно 25 % от суммы давлений кислорода и остаточного хлора при отношении  $UM_{Cl_2}/Q_{sol} \approx 1$  моль/л. Для всего диапазона значений  $UM_{Cl_2}/Q_{sol} = (0.2 - 1)$  моль/л величина  $Y$  была выше 50 %, а утилизация хлора составила ~90 % при высоте барботажного слоя около 6 мм. При  $UM_{Cl_2}/Q_{sol} = 1$  моль/л и  $U = 90$  % концентрация ионов  $NO_2^-$  в растворе падает на 1.8 моль/л от начального значения 4.3 моль/л, т. е. при однократном проходе раствора через реактор вырабатывается более 40 % ионов  $NO_2^-$ .

Для обнаружения крупнодисперсных капель раствора в газовом потоке из ЦБГСК за щелью 8 устанавливалась ловушка аэрозоля – четырёхслойная сетка с размером ячейки 10 мкм, перекрывающая весь газопроточный канал. Было произведено 10 пусков суммарной длительностью 50 с с расходами  $M_{Cl_2} = 60$  ммоль/с и  $M_{He} = 90$

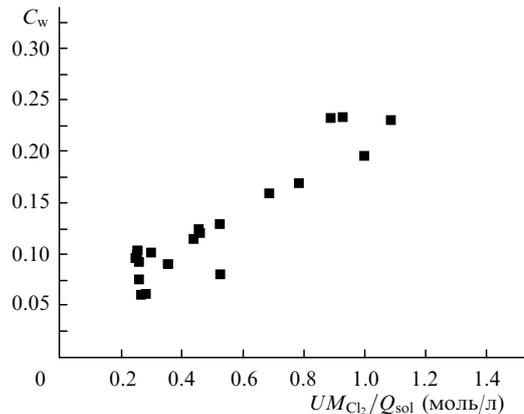


Рис.7. Относительное содержание паров воды  $C_w$  в зависимости от параметра  $UM_{Cl_2}/Q_{sol}$  при  $P_1 = 100$  Тор,  $M_{Cl} = 60$  ммоль/с,  $M_{He} = 90$  ммоль/с.

ммоль/с при частоте вращения барботера 60–85 с<sup>-1</sup>. Визуально на ловушке никаких следов осевших капель или их сухого остатка обнаружено не было. Затем сетка ополаскивалась в 100 мл дистиллированной воды, и содержание щелочи в этой пробе определялось методом кислотно-щелочного титрования. Оказалось, что на сетке задержалось менее 10<sup>-5</sup> моль КОН. При полной массе вышедшего из ЦБГСК газа 230 г получим относительную массовую долю диспергированного раствора, уносимого газом, менее 3 × 10<sup>-3</sup> г. Не исключено, что большая часть раствора, осажденного на сетке, вступила в реакцию с остаточным хлором, и осадок представлял собой соль KCl. По измерению удельного сопротивления пробы полное количество соли, осажденной на сетке, составило 1.3 × 10<sup>-4</sup> моль. При концентрации калия в растворе 4.3 моль/л это соответствует полной массе 0.033 г унесенного раствора, или массовой доле 1.4 × 10<sup>-4</sup>. Если допустить, что все капли размером более 10 мкм сепарируются на такой ловушке, можно считать, что суммарная массовая доля таких капель в газовом потоке была менее 1.4 × 10<sup>-4</sup>. Однако известно, что в центробежных барботажных реакторах с ростом  $G$  уменьшается размер уносимых частиц и растет их массовая доля. Например, в [21] показано, что при  $G = 2 \times 10^3$  м/с<sup>2</sup> средний размер частиц, уносимых газовым потоком, составляет менее 1 мкм, а их массовая доля может быть равна ~10<sup>-3</sup>.

Разработанный ЦБГСК был использован в кислородно-иодном лазере с эжекторным сопловым блоком, как описано в работе [8]. При расходе хлора 48.8 ммоль/с и расходе раствора через ЦБГСК 80 мл/с получена химическая эффективность лазера ~23 % при удельной мощности 12.7 Вт на 1 см<sup>3</sup>/с расхода раствора, что в два раза превышает результат, достигнутый в работе [8].

#### 4. Выводы

Разработан ЦБГСК с высокой удельной нагрузкой по хлору на единицу площади барботера и с высокой однократной выработкой компонентов в щелочном растворе перекиси водорода. Для определения концентрации паров воды и молекул O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) в истекающем из ЦБГСК газе использовалась многоканальная регистрация спектра в области 600–800 нм и 1268 нм. Особенностью работы исследованного ЦБГСК является инжекция газа с околозвуковой скоростью в слой раствора под углом к поверхности вращающегося барботера, что приводит к дополнительному вращению барботажного слоя и уменьшению нормального импульса инжектируемых газовых струй. Массовая доля жидкой фазы (капель размером более 10 мкм) в газовом потоке составила ~10<sup>-4</sup> при удельной нагрузке по газу до 0.24 г·см<sup>-2</sup>·с и средней приведенной скорости газа на выходе из барботажного слоя 14 м/с. При расходе хлора 60 ммоль/с изменение центробежных ускорений в пределах значений  $G = 2.4 \times 10^3 - 7.5 \times 10^3$  м/с<sup>2</sup> слабо влияет на эффективность утилизации хлора. С увеличением высоты  $h$  «светлого» слоя раствора эффективность утилизации хлора растет и достигает значений, превышающих 90 %, при  $h = 6 - 8$  мм и удельной нагрузке по хлору до 3.2 г·см<sup>-2</sup>·с. Выход O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) в диапазоне центробежных ускорений  $G = (2.4 - 7.5) \times 10^3$  м/с<sup>2</sup> от  $G$  не зависит и падает с ростом высоты  $h$ . При высоте барботажного слоя  $h \approx 6$  мм, давлении

кислорода на выходе ЦБГСК 36 Тор и эффективности утилизации хлора 90 % содержание O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ) составляет ~60 %. Давление паров воды на выходе ЦБГСК несколько превышает среднелогарифмическое давление для начальной и конечной температур раствора, но при высоких  $T_{sol}$  оно значительно меньше давления насыщенных паров при выходной температуре раствора. Давление паров воды на выходе ЦБГСК растет с увеличением отношения  $UM_{Cl_2}/Q_{sol}$ , и при  $UM_{Cl_2}/Q_{sol} = 1$  моль/л содержание паров воды составляет примерно 25 %. При этом достигается 40 %-ная эффективность однократной выработки компонентов раствора. В кислородно-иодном лазере с данным ЦБГСК была достигнута химическая эффективность 23% при удельной мощности 12.7 Вт на 1 см<sup>3</sup>/с за один проход раствора через газогенератор.

Авторы выражают благодарность Е.В.Фомину и П.А.Михееву за обработку спектров излучения кислорода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Европейского офиса аэрокосмических исследований и разработок (EOARD) (проект-057003) и административной поддержке Международного научно-технического центра (грант № 3380P), а также поддержке РФФИ (грант № 08-08-99064).

1. Вагин Н.П., Крюков П.Г., Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **12**, 1921 (1985).
2. Загидуллин М.В., Куров А.Ю., Куприянов Н.Л., Николаев В.Д., Свистун М.И., Ерасов Н.В. *Квантовая электроника*, **18**, 826 (1991).
3. Trayer W.J. *AIAA Paper № 92-3008* (1992).
4. Сафонов А.И., Крылов В.С. *Журн. прикл. химии*, **50**, 2288 (1977).
5. Бурдуков А.П., Гольдштик М.А., Дорохов А.Р., Казаков В.И., Ли Т.В. *Журн. прикл. мех. и техн. физ.*, **6**, 129 (1981)
6. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Инженерно-физический журнал*, **80**, 121 (2007).
7. Zagidullin M.V., Nikolaev V.D., Svistun M.I., Hager G.D. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 25 (2005).
8. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Свистун М.И., Хватов Н.А. *Квантовая электроника*, **35**, 907 (2005).
9. Bonnet J., E.Gorges, Leporcq V., Pigache D., Verdier C. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1009 (1984).
10. Naus H., Ubachs W. *Appl. Opt.*, **38**, 3423 (1999).
11. Tiedje H.F., DeMille S., MacArthur L., Brooks R.L. *Can. J. Phys.*, **79**, 773 (2001).
12. Cheah S, Lee Y., Ogilvie J.F. *J. Quantum. Spectr. Rad. Trans.*, **64**, 467 (2000).
13. Newman S.M., Lane I.C., Orr-Ewing A. J., Newnham D.A., Ballard J. *J. Chem. Phys.*, **110**, 10749 (1999).
14. Borrell P., Rich N.H. *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 144 (1983).
15. Aviles R.G., Muller D.F., Houston P.L. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 358 (1980).
16. Lilinfeld H.V., Carr P.A.G., Hovis F.E. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5730 (1984).
17. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Benner D. C. , Birk M. , Brown L.R., Carleer M.R. , Chackerian C., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G. *J. Quantum Spec. Rad. Trans.*, **96**, 139 (2005).
18. Гольдштик М.А., Ли Т.В., Ханин В.М., Смирнов Н.П. *Процессы переноса в энергохимических многофазных системах* (Новосибирск, изд-е Ин-та теплофизики СО РАН, 1983, с. 93).
19. Шилыева М.И., Дорохов А.Р. *Теплофизика и аэромеханика*, **5**, 189 (1998).
20. Whitelaw S.H., Findlay F.D. *Can. J. Chem.*, **45**, 2087 (1967).
21. Нечаев Н.Г. *Сибирский физико-технический журнал*, **1**, 86 (1991).