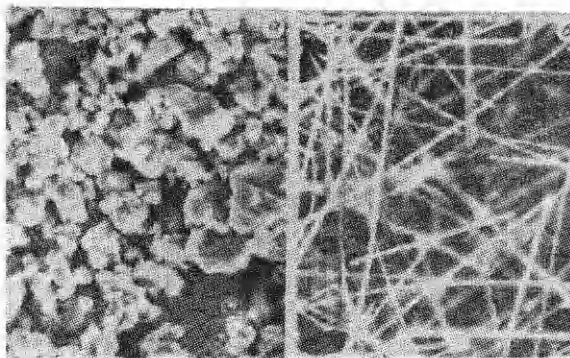


Рис. 4. Микрофотографии порошка карбида кремния (а) и карбидокремниевой ваты (б).



Как уже отмечалось, основным конденсированным продуктом при горении исследуемой системы в высокотемпературном режиме является карбид кремния. По результатам рентгенофазового анализа полученный карбид имеет гранецентрированную кубическую структуру с параметром решетки $A = 4,358 \text{ \AA}$ (по эталону $A = 4,351 \text{ \AA}$). Микроскопические исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе BS-300 фирмы «Тесла» (Чехо-Словакия), показали, что частицы SiC имеют форму куба с размерами до 0,01 мкм (рис. 4, а). При определенном соотношении исходных компонентов наряду с порошком SiC начинает образовываться волокнистый карбид кремния в форме ваты (карбидокремниевая вата). Она имеет сетчатую структуру и состоит из очень тонких (толщина 0,1—0,5 мкм, длина от 0,1 до нескольких десятков миллиметров) волокон SiC гексагональной модификации (рис. 4, б).

В заключение отметим, что полученный материал может быть использован в качестве армирующего материала полимеров, керамики и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н. и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения.— М.: Металлургия, 1969.
2. Мартыненко В. М., Боровинская И. П. Термодинамический анализ возможности синтеза карбида кремния в режиме горения: Тез. II Всесоюз. конф. по технологическому горению.— Черноголовка, 1978.
3. А. С. 556110 СССР, МКИ G 01B 31/30. Способ получения тугоплавких неорганических соединений/А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Маслов.— Опубл. 30.04.77, Бюл. № 16.
4. Нерсисян Г. А., Никогосов В. Н., Харатян С. Л. Неединственность стационарных режимов горения в системе титан—поливинилхлорид: Тр. IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1989.
5. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. Закономерности карбидизации губчатого титана в режиме горения в присутствии галогенсодержащих добавок // ЖТФ.— 1990.— 9, № 12.— С. 1682—1685.

г. Ереван

Поступила в редакцию 31/1 1990

УДК 541.127

В. И. Болотов, К. М. Макаров

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЗАКИСИ АЗОТА ПО КРИТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ ПОДЖИГАНИЯ

На основании экспериментальных данных о температурах поджигания потока индивидуальной закиси азота при $p = 0,3 \div 4,1 \text{ МПа}$ с использованием критериального уравнения теории зажигания Я. Б. Зельдовича рассчитаны порядок реакции и параметры уравнения Аррениуса брутто-процесса термического распада N_2O . Для

$p > 0,7$ МПа отмечено хорошее соответствие установленных значений параметров с рекомендуемыми в литературе. Более низкие значения эффективной энергии активации, полученные для меньших давлений N_2O , авторы объясняют гетерогенно-каталитическим влиянием поверхности.

Реакция термического распада закиси азота рассматривалась во многих кинетических исследованиях, проводимых главным образом методом ударной волны (УВ) или адиабатического сжатия [1—3]. В настоящей работе предпринята попытка определения макрокинетических констант брутто-процесса распада N_2O с использованием другого, сравнительно редко применяемого метода — по критическим параметрам поджигания.

Закись азота выпускается химической промышленностью в значительных объемах, обладает способностью к взрывному распаду, что определяет повышенные требования к обеспечению взрывобезопасности его производства [4]. Возможность самовоспламенения индивидуальной закиси азота вследствие быстрого роста скорости распада с температурой и экзотермичности реакции впервые теоретически предсказана в работе [5] и экспериментально подтверждена в [6]. Авторы [7] обнаружили возможность распространения пламени по холодной N_2O , а также установили значения критического давления поджигания при локальном иницировании в условиях естественной конвекции. Сведений о температурах поджигания N_2O при различных давлениях и в потоке газа, как и об аппаратном оформлении соответствующих экспериментов, в литературе не обнаружено. Указывается [7], что при поджигании N_2O при давлении 5,0 МПа наблюдались взрывы большой силы, приводящие в отдельных случаях к разрушению элементов установки.

Эксперимент

Источник поджигания N_2O в виде цилиндрического стержня ($d = 3$ мм) из стали 12Х18Н10Т, нагреваемого переменным электрическим током, размещался в трубчатом реакторе перпендикулярно его оси и обдувался потоком газообразной закиси азота (начальная температура газа $T_0 = 300$ К, скорость потока $V \approx 0,05$ м/с), с поддержанием давления p в реакторе на постоянном заданном уровне (0,2—4,1 МПа). Температура поверхности T_s , центральной, наиболее нагретой поджигающей части стержня регистрировалась хромель-алюмелевой термопарой. С целью уменьшения систематической погрешности, возникающей при контактном методе измерения T_s вследствие отвода тепла по термоэлектродным проводам (диаметр проводов 0,2 мм), последние приваривались к поверхности стержня на расстоянии 3 мм друг от друга [8]. Другая термопара с диаметром спаев $\approx 0,5$ мм регистрировала температуру газового потока T_r перед образцом на расстоянии 2 мм от его поверхности; в отдельных экспериментах, когда определялся температурный профиль пламени распада N_2O , спай указанной термопары размещался в различных фиксированных точках объема реактора.

При нагревании стержня с постоянной скоростью $a = 25 \div 30$ К/с фиксировалась критическая температура T_s^* , при которой поток поджигался разогретой поверхностью. Момент поджигания (точка t^* , рис. 1) определялся по скачкообразному подъему T_s и T_r . В пробах газа, отбираемых на выходе из реактора на хроматографический и спектральный анализ, регистрировалось появление продуктов разложения N_2O . В каждом опыте в качестве источника поджигания использовался новый (неокисленный) стержень. Цель испытаний — определение T_s^* для каждого давления N_2O в реакторе.

Для определения возможного влияния на T_s^* темпа нагрева была проведена специальная серия экспериментов ($p = 1,1$ и 2,1 МПа), когда стержень нагревался с различной скоростью ($4 \div 55$ К/с). В другой

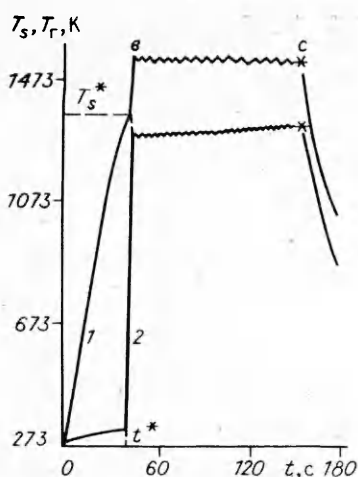


Рис. 1. Типичный вид термограмм нагрева источника поджигания (1) и газовой среды (2) при поджигании и взрывном распаде закиси азота в реакторе.

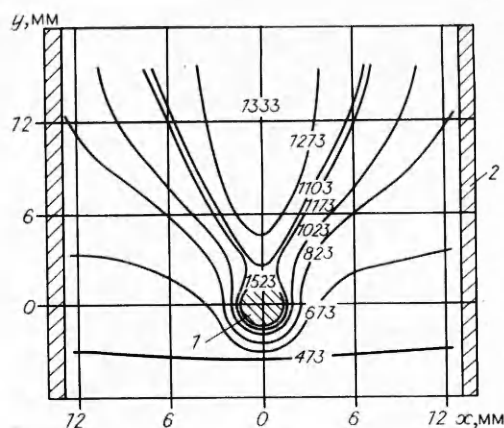


Рис. 2. Температурный профиль пламени распада N_2O ($p = 1,1$ МПа) в продольном сечении по оси реактора.

1 — источник поджигания; 2 — стенка реактора.

серии опытов ($p = 1,1, 2,1, 3,1, 4,1$ МПа) определялась температура поджигания N_2O стержнем в условиях естественной конвекции в реакторе (без обдува). Температурный интервал экспериментов ограничивался предельной температурой использования термомпары ХА (1573 К). Конструкция устройства исключала возможность значительного повышения давления ($\Delta p \leq 5\%$) и проскока пламени из реактора в момент поджигания и взрывного распада N_2O .

Установлено, что в исследованном интервале T_s поджигание потока N_2O наблюдается только при давлении в реакторе $\geq 0,3$ МПа; при увеличении значений a от 4 до 55 К/с изменение температуры поджигания (для $p = 1,1$ и 2,1 МПа) не превышает погрешности определения T_s^* (10—20 К); при переходе от вынужденного обдува стержня к условиям естественной конвекции температуры поджигания для всех p (1,1 ÷ 4,1 МПа) уменьшаются. Ниже приведены средние величины T_s^* при различных давлениях N_2O , рассчитанные по результатам 3—5 параллельных опытов. В скобках указаны температуры, определенные в условиях естественной конвекции.

p_{N_2O} , МПа	T_s^* , К	p_{N_2O} , МПа	T_s^* , К
0,3	1515±15	1,1	1359+10 (1308+15)
0,4	1473+20	2,1	1309+10 (1278+15)
0,5	1454+10	3,1	1292+10 (1273+10)
0,6	1406+10	4,1	1280+15 (1238+20)
0,7	1398+15		

Отметим, что после поджигания потока достигалось стационарное распределение температуры газовой среды в реакторе (рис. 2); значение T_s устанавливалось на постоянном для данного давления уровне (участок bc на рис. 1). При отключении электрического нагрева источника поджигания (точка c на рис. 1), взрывной распад N_2O в реакторе спустя $\sim 3-5$ с прекращался. Полнота превращения N_2O при распаде достигала 72%, продукты разложения после охлаждения до комнатной температуры имели следующий объемный состав: $N_2 \approx 66\%$, $O_2 \approx 30\%$, $N_2O_4 + NO_2 \approx 4\%$. Длительная (до 50 мин) непрерывная работа реактора при различных давлениях не нарушала стационарного режима; случаев разрушения испытательного оборудования не наблюдалось.

Расчет кинетических параметров

Имеющиеся в литературе сведения ограничиваются в основном (см., например, [9]) расчетом энергии активации процесса по экспериментальным данным о зависимости температуры поджигания от диаметра поджигающего тела или скорости потока. В настоящей работе из вида зависимости температуры поджигания от давления газовой среды определены энергия активации, предэкспонент уравнения Аррениуса и порядок реакции брутто-процесса термического распада N_2O .

Предполагалось, что к экспериментально найденным критическим параметрам поджигания N_2O применимы условия теплового зажигания плоским слоем [10] для стационарного режима. Как показали последующие расчеты, проведенные с использованием найденных кинетических параметров, условие применимости теории [10] с точки зрения [11] малости ширины зоны химической реакции $(x = (Q/\lambda \cdot E/RT_1 \times z e^{-E/RT_1})^{-1/2} \leq 0,1 \text{ мм})$ по сравнению с толщиной пограничного слоя ($\delta \approx d/\text{Nu} \approx 1 \text{ мм}$) и радиусом кривизны ($r = 1,5 \text{ мм}$) выполняется. В расчете использовалось критериальное уравнение (критические условия поджигания [10, 11])

$$\frac{Q}{\lambda} \left(\frac{d}{\text{Nu}} \right)^2 \frac{RT_1^2}{E(T_1 - T_0)^2} z e^{-\frac{E}{RT_1}} \geq \frac{1}{2}, \quad (1)$$

где T_1, T_0 — температуры поджигания и окружающей среды (в наших обозначениях T_s^*, T_0); z — предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, зависящий от концентрации реагентов.

Для наших условий экспериментов (обдув источника поджигания потоком индивидуальной закисью азота умеренного давления) параметр z представляли зависящим (по уравнению n -го порядка) только от концентрации N_2O и выражали (с использованием уравнения состояния идеального газа) в виде функции от давления закиси азота

$$z = k_0 (p/RT_0)^n, \quad (2)$$

k_0 — эффективная константа скорости реакции брутто-процесса распада N_2O .

После подстановки (2) в (1) имеем

$$\ln \left[p^n \left(\frac{T_1}{\text{Nu}(T_1 - T_0)} \right)^2 \right] = A + \frac{B}{T_1}, \quad (3)$$

$$A = \ln \frac{\lambda E / R R^n T_0^n}{2 Q d^2 k_0}, \quad B = E/R.$$

Значения постоянных A, B, n определялись из (3) на основании экспериментальных значений p, T_s^* и расчета Nu . При этом n в выражении (3) (по определению (2), порядок реакции распада N_2O по общему давлению) выбирался из условий наименьшей погрешности аппроксимации экспериментальных данных

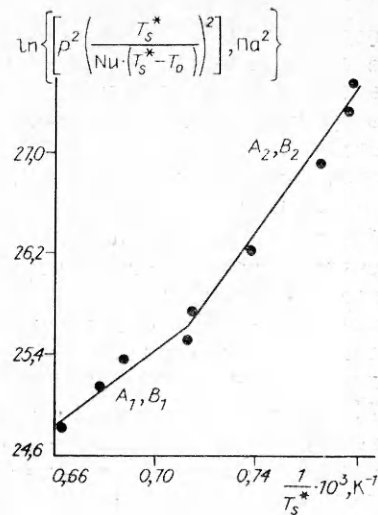
$$\ln \left[p^n \left(\frac{T_s^*}{\text{Nu}(T_s^* - T_0)} \right)^2 \right] = f \left(\frac{1}{T_s^*} \right) \quad (4)$$

зависимостью (3). Значения n варьировали в разумном для разложения N_2O интервале от 1 [12] до 2 [3]. Величины Nu находили по формуле [13]

$$\overline{\text{Nu}} = C \text{Re}^m, \quad (5)$$

$C = 0,795, m = 0,384$ для $p = 0,3 \div 4,1 \text{ МПа}$ ($1 < \text{Re} < 35$) и $C = 0,583, m = 0,471$ для $p = 2,1 \div 4,1 \text{ МПа}$ ($35 < \text{Re} < 5 \cdot 10^3$). В зависимости от давления N_2O $\text{Nu} = 1,7 \div 5,2$.

Рис. 3. К аппроксимации экспериментальной зависимости между критическими параметрами поджигания критериальным уравнением тепловой теории загорания при $n = 2$; $A_1 = -15 \pm 3$, $B_1 = 15000 \pm 4000$; $A_2 = -24 \pm 3$, $B_2 = 29000 \pm 4000$.



На основании расчета установлено, что для исследованного интервала $p = 0,3 \div 4,1$ МПа экспериментальные данные (4) наилучшим образом аппроксимируются уравнением вида (3) при $n \approx 2$. При этом оказалось, что при $(1/T_s^*) \cdot 10^3 \approx 0,71$, соответствующем $p \approx 0,6 \div 0,7$ МПа, наблюдается перегиб. Экспериментальная зависимость состоит из двух ветвей, характеризующихся различными угловыми коэффициентами (рис. 3). Параметры k_0 , E , рассчитанные по соответствующим значениям A и B для каждой ветви кривой рис. 3: для A_1, B_1 , $p = 0,3 \div 0,6$ МПа: $k_0 = 10^{8,7 \pm 0,5}$ см³/(моль · с), $E = 130 + 40$ кДж/моль; для A_2, B_2 , $p = 0,7 \div 4,1$ МПа: $k_0 = 10^{13,2 \pm 0,6}$ см³/(моль · с), $E = 240 + 30$ кДж/моль.

Для расчета k_0 использованы $\bar{Q} = 63$ кДж/моль [3], $\lambda = 1,7 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м · с · К) [14], $T_0 = 300$ К, $d = 3 \cdot 10^{-3}$ м.

Найденные для $p = 0,7 \div 4,1$ МПа значения k_0 , E использованы при расчете температур поджигания T_1 N₂O соответствующих давлений в условиях, моделирующих условия проведения серии экспериментов по поджиганию N₂O без обдува стержня. Расчет проводился методом последовательных приближений с использованием формулы (1) при $Nu = 2,2 \div 4,5$ [5], что отвечает теплообмену стержня со средой в условиях естественной конвекции ($Ra < 10^3 \div 10^4$). Расчетные значения $T_1 = 1327, 1290, 1270$ и 1255 К при $p = 1,1, 2,1, 3,1$ и $4,1$ МПа соответственно оказались близкими к температурам поджигания, определенным экспериментально (см. величины T_s^* , приведенные выше).

Обсуждение результатов

Как следует из результатов расчета, во всем исследованном интервале давлений брутто-реакция распада закиси азота является бимолекулярной ($n = 2$), что находится в согласии с [3]. Определенные для $p \geq 0,7$ МПа значения $k_0 = 10^{13,2 \pm 0,6}$ см³/(моль · с) и $E = 240 + 30$ кДж/моль с учетом погрешности их определения удовлетворительно совпадают с рекомендуемыми величинами соответствующих параметров брутто-процесса распада N₂O, полученными с использованием других методов (например, метода адиабатического сжатия [3]: $k_0 = 10^{14,6 \pm 0,3}$ см³/(моль · с), $E = 247 + 8$ кДж/моль). В свою очередь, критические температуры поджигания, рассчитанные с использованием полученных кинетических параметров для поджигания в других (стационарных) условиях, оказываются в удовлетворительном соответствии с величинами T_s^* , определенными для этих условий экспериментально.

Названные обстоятельства могут свидетельствовать, что процесс разложения индивидуальной закиси азота достаточно высокого давления в момент поджигания протекает по хорошо изученному трехстадийному механизму гомогенного распада в кинетической области [2, 3] и не связан с каталитической активностью поджигающей поверхности. По этой причине для определения критических условий поджигания N₂O в стационарных и динамических условиях, оказываются справедливыми условия теплового загорания Зельдовича [10]. Вывод о гомогенном

поджигании N_2O при повышенных давлениях (низких T_s^*) находится в соответствии с заключением [9], в соответствии с которым поджигание топливовоздушных смесей в условиях, обеспечивающих (как и в данном случае) сравнительно низкие температуры поджигания, носит чисто гомогенный характер, критические условия не зависят от свойств поверхности, играющей роль только источника тепла.

При сравнительно низких $p \leq 0,6$ МПа поджигание происходит при больших T_s^* . В этих условиях, как можно заключить по аналогии с [9], реакция разложения переходит из кинетической области в диффузионную. По этой причине расчетная величина $E = 130$ кДж/моль (данное значение вследствие значительной погрешности в определении носит лишь оценочный характер) оказывается примерно в 2 раза меньше, чем для более высоких давлений (240 кДж/моль). Значительное влияние на T_s^* должен оказывать материал поджигающей поверхности. Последний вывод подтверждается результатами специально проведенных экспериментов: при замене стержня из нержавеющей стали никелевым поджечь поток N_2O удалось лишь при $p > 0,5$ МПа, при этом температура поджигания при $p = 0,6$ МПа повысилась на 210 К.

Таким образом, в работе определены критические условия поджигания закиси азота ($p = 0,3 \div 4,1$ МПа) при обдуве нагретого стержня из нержавеющей стали со скоростью $\sim 0,05$ м/с. На основании экспериментальных данных о критических параметрах поджигания с использованием критериального уравнения локального зажигания Зельдовича определен порядок реакции и найдены значения макрокинетических констант брутто-процесса термического распада N_2O . Для $p > 0,7$ МПа отмечено хорошее соответствие расчетных значений констант с рекомендуемыми в литературе. Сделан вывод о протекании процесса разложения N_2O в этих условиях в кинетической области. Более низкие значения эффективной энергии активации, полученные для меньших давлений N_2O , объясняются гетерогенно-каталитическим влиянием поверхности.

Авторы выражают благодарность А. И. Розловскому и М. Д. Рейнгеру за ряд критических замечаний, высказанных при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев А. П., Стариковский А. Ю. // Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Сер. кинетика химических реакций.— Черногоровка, 1989.— 57 с.
2. Химия горения/Под ред. У. Гардинера.— М.: Мир, 1988.
3. Колбановский Ю. А., Щипачев Б. С., Черняк Н. Я. и др. Импульсное сжатие газов в химии и технологии.— М., 1982.
4. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами.— М.: Химия, 1980.
5. Франк-Каменецкий Д. А. // ЖФХ.— 1933.— № 13.— С. 738.
6. Зельдович Я. Б., Яковлев В. И. // Докл. АН СССР.— 1938— 19, № 9.— С. 699.
7. Брандт Б. Б., Розловский А. И. // Докл. АН СССР.— 1960.— 132, № 5.— С. 1129.
8. Гордов А. Н. Точность контактных методов измерения температуры.— М.: Стандарты, 1976.
9. Розловский А. И. // Докл. АН СССР.— 1957.— 117, № 4.— С. 651.
10. Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ.— 1939.— 9, № 12.— С. 1530.
11. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.
12. Кассель Л. С. Кинетика гомогенных газовых реакций.— Л., 1937.
13. Уонг Х. Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров: Справочник.— М.: Атомиздат, 1979.
14. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета.— М.: Химия, 1966.

г. Ленинград

Поступила в редакцию 20/VII 1990,
после доработки — 26/II 1991