

определенное время τ , зависящее от сопротивления нагрузки генератора (100 мкс для холостого хода и 50 мкс для короткого замыкания). Хотя ионизационное равновесие наступало через ~ 80 мкс, т. е. через интервал времени в ~ 2 раза меньшей, чем в отсутствие щелочной добавки, величина электропроводности не достигла расчетного значения и составляла только 1/10 его часть. Эти результаты связаны с несовершенством системы ввода добавки, ибо, согласно [10], запаздывание установления ионизационного равновесия может быть сокращено до 10 мкс.

Экспериментальный детонационный МГД-генератор, обнаружив все характерные особенности генераторов электрической энергии, в настоящем варианте оказался малоэффективным вследствие указанных обстоятельств. Авторы надеются, что улучшенная конструкция системы ввода присадки, а также увеличенные мощности установки позволят получить расчетные значения мощности электрической энергии.

*Поступила в редакцию
20/IX 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Войцеховский. Докл. АН СССР, 1959, 129, 6.
2. R. V. Morrison, F. O. Hays. Rotary Detonation Power Plant, United States Patent Office, 3, 240, 010; Patented Mar. 15, 1966.
3. И. В. Карп, Б. С. Сорока и др. Продукты сгорания природного газа при высоких температурах. Киев, «Техника», 1967.
4. Л. С. Полак, В. С. Щипачев.— В сб.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М., «Наука», 1965.
5. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М., Изд-во АН СССР, 1947.
6. Г. В. Гуляев, Г. Н. Козлов и др.— В сб.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М., «Наука», 1965.
7. А. Н. Блаженова, А. А. Ильинская, Ф. М. Рапопорт. Анализ газов в химической промышленности. М., ГНТИ химической литературы, 1954.
8. Исследование процесса фиксации атмосферного азота на плазмотроне с ионизирующими добавками. Отчет ЭНИН, № 27. М., 1969.
9. Исследование процесса фиксации атмосферного азота на плазмотроне с добавкой в плазменную струю щелочных металлов. Отчет ЭНИН, № 60. М., 1970.
10. S. Vasu. Phys. Fluids, 1960, 3, 2.

УДК 541.124

О КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ БОРА

А. И. Григорьев, И. Д. Григорьева, В. И. Сигимов

(Комсомольск-на-Амуре)

В связи с возросшим в последнее время интересом к бору как возможному компоненту смесового топлива представляется целесообразным изучение кинетики окисления бора. В работах [1, 2] на основании экспериментальных данных по окислению бора при температурах до 1000 К получен параболический закон окисления. Однако, учитывая летучесть основного продукта реакции бора с кислородом — борного ангидрида, следует ожидать, что при более высоких температурах, когда станет заметным испарение борного ангидрида, фактически наблюдаемый закон окисления изменится.

Запишем систему уравнений, описывающих прогрев в квазиизотермическом режиме маленькой частицы бора с учетом испарения борного ангидрида

$$\frac{1}{3} c \rho r \frac{dT}{dt} = \frac{v_3 \eta_3}{v_2 \eta_2} \frac{q p_{\text{ок}} D}{RT_0 h} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{D_* L p_* \text{Nu}}{2 \eta_3 R T_0 r} e^{-\frac{L}{RT}} = \frac{\lambda \text{Nu}}{2r} (T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{v_3 \eta_3}{v_2 \eta_2} \frac{D_0 p_{\text{ок}}}{RT_0 h \rho_*} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{D_* p_* \text{Nu}}{2 R T_0 r \rho_*} e^{-\frac{L}{RT}},$$

где c — удельная теплоемкость бора; v_i и η_i — стехиометрические коэффициенты и молекулярные веса в уравнении реакции при боре, окислителе и окисле; T — усредненная по радиусу текущая температура частицы бора; q — тепловой эффект реакции на единицу массы окисла; $p_{\text{ок}}$ — парциальное давление кислорода в окружающей среде; D и E — предэкспонент и энергия активации диффузии кислорода в борном ангидриде; h — текущая толщина окисной пленки на частице бора; D_* — коэффициент диффузии паров борного ангидрида в окружающей среде; L — теплота испарения борного ангидрида; p_* — константа в температурной зависимости упругости насыщенных паров борного ангидрида; ρ и ρ_* — плотность бора и борного ангидрида.

Приведем эту систему к безразмерному виду, применяя метод разложения экспоненты:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{e^\theta}{z} - \frac{\theta}{\kappa} - \frac{k e^{\alpha\theta}}{\kappa},$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{e^\theta}{z} - \frac{\gamma k}{\kappa} e^{\alpha\theta}, \quad (2)$$

где

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0); \quad z = \frac{h}{r} \frac{3QE}{r c R T_0^2}; \quad \gamma = \frac{Q\rho}{L\rho_*} \eta_3;$$

$$\tau = \frac{v_3 \eta_3}{v_2 \eta_2} \left(\frac{3QE}{c R T_0^2} \right)^2 t \frac{D p_{\text{ок}}}{r^2 R T_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right); \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{\eta_3 v_3}{\eta_2 v_2} \left(\frac{3QE}{c R T_0^2} \right)^2 \frac{2c\rho D p_{\text{ок}}}{3 \text{Nu} R T_0 \lambda} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right);$$

$$k = \frac{D_* E L p_*}{\lambda R^2 T_0^3 \eta_3} \exp\left(-\frac{L}{RT_0}\right).$$

Будем искать нижнюю температурную границу необходимости учета испарения окисла. Пусть температура среды совпадает с начальной температурой частицы и далека от температуры воспламенения частицы бора. При этих условиях, приравняв второй и третий члены справа в первом уравнении системы (1), найдем температуру среды, при которой теплоотдачей частицы за счет теплопроводности можно пренебречь по сравнению с теплотерями на испарение окисла

$$\theta = k e^{\alpha\theta}. \quad (4)$$

Разделив левую и правую части выражения (4) на θ и дифференцируя по θ , найдем, при каком $\theta = \theta_{\text{min}}$ отношение теплотерей на испарение к теплотерям за счет теплопроводности $e^{\alpha\theta}/\theta$ минимально

$$\theta_{\text{min}} = 1/\alpha = E/L. \quad (5)$$

Подставив (5) в (4), получим для определения температуры среды, при которой теплотери на испарение становятся равными теплотерям за счет теплопроводности, соотношение

$$k = \frac{1}{\alpha e}; \quad \alpha k = \frac{L^2 D_* p_*}{R^2 T_0^3 \lambda \eta_3} e^{-\frac{L}{RT_0}} = \frac{1}{e}. \quad (6)$$

Подставляя в (6) значения входящих в него величин: $L=77 \cdot 10^3$ кал/моль, $L/\eta_3=4,6 \cdot 10^6$ Дж/кг, $D_* = 6 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T_0}{273}\right)^{1,75}$ м²/с, $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-2} \left(\frac{T_0}{273}\right)^{1,75}$ Вт/(м·К) и определяя парциальное давление паров борного ангидрида по таблицам [3], получим $T_{0*}=2000$ К. Поскольку это значение было получено при минимальных теплотерях на испарение, оно будет минимальным из всех возможных. При $T_0 > T_{0*}$ теплотерями на теплопроводность можно пренебрегать по сравнению с теплотерями на испарение, так как последние весьма быстро возрастают с увеличением температуры.

Касаясь вопроса о кинетических закономерностях нарастания окисной пленки на поверхности частицы бора, необходимо учитывать уменьшение толщины окисной пленки за счет испарения окисла. Так как скорость этого уменьшения зависит от температуры гораздо сильнее, чем скорость ее нарастания ($L > E$), то при определенных условиях вся образующаяся окись будет тут же испаряться, т.е. закон нарастания окисной пленки на частице бора станет линейным.

Найдем условия, при которых будет иметь место линейный закон окисления. Для этого приравняем нулю второе уравнение системы (2)

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{e^{\theta}}{z} - \frac{\gamma k}{\kappa} e^{\alpha \theta} = 0, \quad (7)$$

т.е. будем считать толщину окисной пленки постоянной. Тогда

$$\theta^* = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{\kappa}{\gamma k z}. \quad (8)$$

Переходя к размерным величинам, получим зависимость средней температуры частицы, при которой начинается линейный закон окисления, от температуры среды, парциального давления окислителя и отношения r/h :

$$T = T_0 + \frac{RT_0^2}{L - E} \ln \left\{ \frac{\nu_3 \eta_3}{\nu_2 \eta_2} \frac{2D p_{ок}}{Nu D_* p_*} \left(\frac{r}{h} \right) e^{\frac{E-L}{RT_0}} \right\}. \quad (9)$$

На рис. 1 представлены графики зависимости средней температуры частицы бора от температуры среды при различных значениях r/h ; остальные величины: $L=4,6 \cdot 10^6$ Дж/кг, $D_* = 6 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T_0}{273}\right)^{1,75}$ м²/с, $E=1,4 \cdot 10^6$ Дж/кг, $D=4,1 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $p_{ок} = \frac{10^6}{4}$ Н/м². Парциальное давление насыщенных паров борного ангидрида находилось по таблицам [3].

Найдем условия наступления линейного закона окисления в квазистационарном режиме. Полагая в (8) $\theta^* = 0$, получим

$$\frac{\gamma k}{\kappa} = \frac{1}{z}. \quad (10)$$

Откуда для $T=T_0$ получим уравнение

$$T = T_0 = \frac{L - E}{R} \ln \left\{ \frac{\nu_2 \eta_2}{\nu_3 \eta_3} \frac{Nu D_* p_*}{2D} \frac{h}{p_{ок} r} \right\}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что температура, при которой в квазистационарном режиме окис-

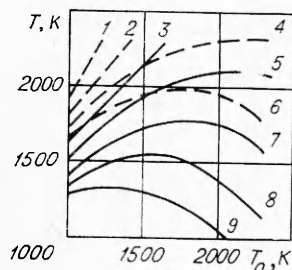
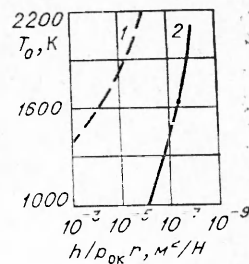


Рис. 1. Зависимость температуры маленькой частицы бора от температуры среды, при которой закон нарастания окисной пленки на ее поверхности становится линейным:

r/h в сухой окислительной среде: 1— 10^4 , 2— 10^3 , 4— 10^2 , 6—10;
 r/h во влажной окислительной среде ($p_{H_2O} = 3 \cdot 10^3$ Н/м²): 3— 10^5 , 5— 10^4 , 7— 10^3 , 8— 10^2 , 9—10.

Рис. 2. Зависимость температуры $T=T_0$, при которой в квазистационарном режиме маленькая частица бора окисляется по линейному закону, от отношения $h/\rho_{ок}r$ в сухой (1) и во влажной окислительной среде ($p_{H_2O} = 3 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$) (2).



ная пленка нарастает по линейному закону, сильно зависит от множителя, стоящего под логарифмом $h/\rho_{ок}r$. График соответствующей зависимости представлен на рис. 2.

Все сказанное выше относилось к окислению бора в сухой среде. Если же в окисляющей среде окажется примесь водяного пара, то найденные границы могут сдвинуться. Согласно экспериментальным данным [4, 5], летучесть борного ангидрида во влажной среде значительно увеличивается. При содержании в среде 3% водяного пара летучесть борного ангидрида в интервале температур 1100—1700 К [4] увеличивается примерно на порядок. Этот эффект объясняется эндотермической реакцией борного ангидрида с водяным паром с образованием летучей метаборной кислоты. Парциальное давление паров метаборной кислоты при 3% водяного пара в среде дается выражением [4]:

$$p_{HBO_2} = 10^{11} e^{-\frac{49600}{RT}} \text{ Н/м}^2. \quad (12)$$

Принимая, что скорость образования метаборной кислоты при окислении во влажной среде определяется скоростью диффузии ее паров в среду и что весь водяной пар расходуется на реакцию с борным ангидридом (т.е. бор окисляется только кислородом), получим в пренебрежении испарением окисла, что система уравнений, описывающая прогрев частицы бора во влажной среде, записанная в безразмерном виде, совпадает с (2). В обозначениях (3) в этом случае нужно вместо D_0 взять $D_0 = 8 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T_0}{273}\right)^{1.75} \text{ м}^2/\text{с}$ — коэффициент диффузии паров метаборной кислоты в среде, вместо $L = 77 \text{ ккал/моль}$, согласно (12), — $E_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, вместо $(L/\eta_3) - q_1 = 4,5 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ — тепловой эффект эндотермической реакции образования метаборной кислоты и вместо p_0 взять p_0 , равное, согласно (12), 10^{11} Н/м^2 . Тогда, используя выражение (6), найдем, что уже при $T_0 = 1650 \text{ К}$ теплотери на теплопроводность становятся равными теплотерям на образование метаборной кислоты.

На основе результатов предыдущего анализа на рис. 1 нанесен график зависимости средней температуры частицы, при которой начинается линейный закон окисления, от температуры среды при различных значениях отношения $h/\rho_{ок}r$, а на рис. 2 — зависимость температуры, при которой в квазиизотермическом случае ($T=T_0$) наступает линейный закон окисления, от отношения $h/\rho_{ок}r$.

Если скорость образования метаборной кислоты определяется не ее диффузией в среде, а кинетикой реакции, то вид зависимости изменится. Поскольку данные о константе скорости реакции водяного пара с борным ангидридом авторам не известны, соответствующие новые зависимости пока не могут быть приведены. Коэффициенты диффузии паров борного ангидрида и метаборной кислоты в воздухе рассчитывались по уравнению Уилка и Ли [6].

Поступила в редакцию
16/IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Маркштейн. РТК, 1963, 3, 3.
2. А. И. Григорьев, Д. И. Полещук.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 8, 1973.
3. Физико-химические свойства окислов. М., «Металлургия», 1969.
4. Н. Х. Абрикосов, Лян Цзунь-У, Ю. М. Шашков. Изв. АН СССР, ОТН, 1960, 4.
5. D. Mesehi, W. Chupka, J. Berkowitz. Chem. Phys., 1960, 33, 2.
6. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., «Химия», 1971.

УДК 541.124:128

ВЛИЯНИЕ МЕДНООКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ ИЗОБУТИЛЕНА И ПАРОВ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. В. Богданова, А. И. Лесникович, С. П. Грибковская

(Минск)

Исследование особенностей взаимодействия паров хлорной кислоты с углеводородами в присутствии окисных катализаторов представляет интерес в связи с возможным влиянием этой реакции на скорость горения гетерогенных конденсированных систем на основе перхлората аммония и полимерного связующего. Катализированное взаимодействие хлорной кислоты и изобутилена изучено недостаточно [1, 2]. Ранее нами показано, что самовоспламенение смеси этих веществ чувствительно к структурным особенностям твердых добавок, в присутствии которых оно облегчается или затрудняется в зависимости от природы добавки или способа ее получения. На примере феррита меди CuFe_2O_4 было также установлено влияние симметрии ионов металла на проявляемую добавкой активность. Кубическая и тетрагональная модификации феррита, отличающиеся степенью обращенности, оказывали различное ингибирующее действие на изучаемый процесс: в первом случае температура самовоспламенения смеси изобутилена и паров HClO_4 повышалась на 100°C , а во втором — на 15°C по сравнению с контрольным опытом [2].

Дальнейшие опыты в этом направлении были поставлены для того, чтобы выяснить, какое влияние на каталитическую активность смешанных окислов оказывает образование из них при прокаливании соединений типа CuMe_2O_4 , где $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Mn}$. Результаты этих опытов приведены ниже.

Катализаторы получались совместным осаждением соответствующих гидроокисей ($\text{Cu}:\text{Me} = 1:2$) двухкратным избытком щелочи с последующей их отмывкой, высушиванием до постоянного веса и прокаливанием на воздухе (а в случае системы гидроокисей меди и марганца также и в азоте) в интервале $200\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Во всех случаях в синтезах использовались хлориды перечисленных выше металлов. Фазовый состав препаратов контролировался с помощью дифрактометра УРС-50 ИМ. Удельная поверхность определялась по адсорбции четыреххлористого углерода или криптона (при $S_{\text{уд}} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$). Активность препаратов оценивалась по разности температур (ΔT) самовоспламенения смеси HClO_4 и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в контрольном опыте ($T = 250^\circ\text{C}$) и в опыте с катализатором, масса которого во всех случаях была одинакова (50 мг). Методика определения температуры самовоспламенения,