

Рис. 3.

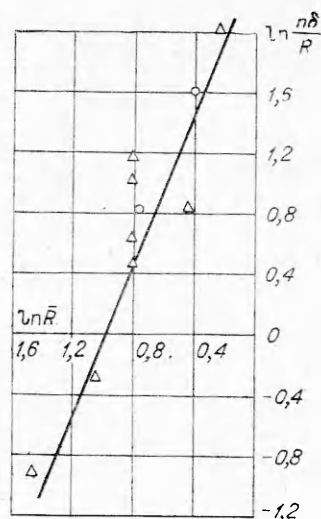


Рис. 4.

$$n\delta/R = 12\bar{R}^{2,6}. \quad (6)$$

В табл. 2 приведена серия экспериментов с кольцами высотой 10, радиусом 40 и толщиной 2, 4, 8, 10 мм. Заряд высотой 10 мм менялся в пределах  $0,12 \div 0,71$ . Откладывая данные значения в координатах  $\ln(n\delta/R)$ ,  $\ln\bar{R}$ , получаем удовлетворительное совпадение с формулой (6). На рис. 4 (○— $R=20$  мм, △— $R=40$  мм) прямая соответствует формуле (6).

Институт горного  
дела СО АН СССР,  
Новосибирск

Поступила в редакцию  
18/III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Кошелев, В. М. Кузнецов и др. ПМТФ, 1971, 2.
2. В. М. Кузнецов. ФГВ, 1973, 9, 4.

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПХА

О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко, Г. И. Анисифоров

Для понимания механизма и построения модели процесса и катализа горения перхлората аммония и смесевых систем на его основе необходимо знание кинетики термораспада этих систем и их компонентов в области высоких температур, близких к температурам на поверхности горения. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные [1—3] по кинетике высокотемпературного термораспада ПХА противоречивы. Разработанная в последнее время методика [4, 5] для изучения кинетики термического разложения конденсированных систем с использова-

нием время-пролетного масс-спектрометра оказалась эффективной при исследовании ПХА.

**Методика эксперимента.** Исследования проводились в изотермических условиях при 1 атм на кинетической установке с использованием время-пролетного масс-спектрометра и проточного реактора типа реактора Лоссинга [5, 6]. Использовался двухступенчатый способ отбора пробы: газ из камеры высокого давления (1 атм) попадает через первый натекатель в камеру низкого давления (15 мм рт. ст.), а затем через второй натекатель в ионный источник масс-спектрометра. Навеска вещества (от нескольких до десятков миллиграммов) помещалась в массивный алюминиевый блок (весом 2 г), температура которого измерялась тонкой термопарой хромель-копель.

В описанной системе время прогрева образца составляло 1—1,5 мин. Для изучения быстрых реакций распада ПХА использовалась система нагрева, в которой образец (3—10 мг) помещался между двумя титановыми пластинами, нагреваемыми электрическим током. Температура образца измерялась ленточной термопарой хромель-копель (толщиной 10 мк), помещенной между пластинами. Термопара использовалась также в качестве датчика терморегулятора типа ЭПР для поддержания температуры образца постоянной с точностью до 1 град. Время выхода температуры образца на стационарный режим в этом случае составляло  $\leq 5$  с.

Для исключения сублимации образец тонким слоем помещался в «конверт» из станиолиевой фольги. Скорости разложения измерялись по методике [4, 5]. Опыты проводились в основном с ПХА дисперсностью 250—400 мк.

**Результаты эксперимента.** Ниже представлено соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре продуктов термического разложения ПХА при 460°C, которое оставалось практически постоянным в ходе опыта,

<i>m/e</i>	28	30	32	36	44	70
Ионы	$N_2^+$	$NO^+$	$O_2^+$	$HCl^+$	$N_2O^+$	$Cl_2^+$
Интенсивности	0,3	0,73	0,74	0,82	0,83	1

На рис. 1 ( $\alpha$  — степень разложения ПХА, определенная по выходу  $HCl: \alpha = (HCl)/(HCl_\infty)$ ) представлены результаты обработки экспери-

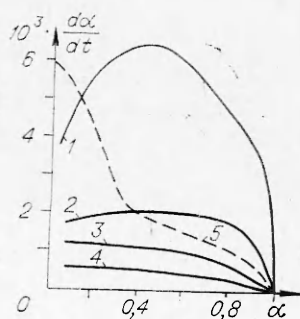


Рис. 1. Зависимость скорости разложения ПХА (250—400 мк)  $d\alpha/dt$  ( $c^{-1}$ ) от  $\alpha$  при 466°C (1), 457 (2), 449 (3), 434°C (4) и ПХА (5 мк) при 450°C (5).

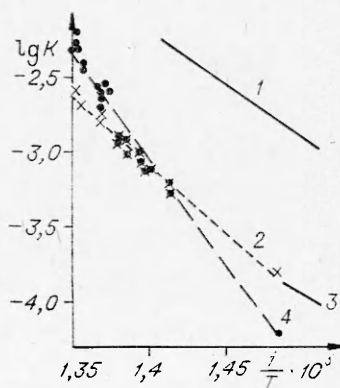


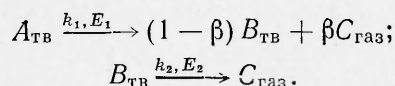
Рис. 2. Аррениусовская зависимость скорости ( $c^{-1}$ ) разложения ПХА (250—400 мк) от температуры.

1 — данные [2]; 2 — при  $\alpha=0,1$ ; 3 — данные [1]; 4 — при  $\alpha=0,5$ .

ментальных данных. Видно, что вид кинетических кривых зависит от температуры и дисперсности ПХА. Для ПХА дисперсностью 250—400 мк при 400—430°C скорость разложения монотонно падает с ростом  $\alpha$  (эффективный порядок реакции 0,5—1), а при  $t \geq 460^\circ\text{C}$  скорость разложения проходит через максимум. Для ПХА дисперсностью  $\sim 5$  мк  $d\alpha/dt$  резко падает при  $\alpha=0-0,5$ , затем падение замедляется. Начальная скорость разложения при 450°C для мелкодисперсного ПХА превышает в 5 раз скорость разложения крупнодисперсного ПХА, при  $\alpha \geq 0,5$  влияние дисперсности становится незначительным.

На рис. 2 в аррениусовских координатах представлены результаты опытов по температурной зависимости начальных скоростей ( $\alpha=0,1$ ) и скоростей разложения. Здесь же представлены данные работы [1], полученные в изотермических условиях при 260—380°C с помощью весовой методики (ПХА 50—100 мк) в кварцевом тигле, и данные [2], полученные с помощью неизотермических методов при 340—430°C в алюминиевом тигле. Абсолютные значения констант скоростей, полученных в настоящей работе при 390°C, значительно лучше согласуются с данными Г. Б. Манелиса и др. [1], чем с результатами Е. П. Гончарова и др. [2]. В области температур 400—470°C энергия активации скорости разложения при  $\alpha=0,1$  составляет  $\sim 40$  ккал/моль.

С ростом глубины разложения  $\alpha$  от 0,1 до 0,5 энергия активации возрастает и при  $\alpha=0,5$  достигает  $\sim 63$  ккал/моль. Описанные закономерности можно понять, если принять следующую схему разложения перхлората аммония, включающую две последовательные стадии:



Здесь  $C_{\text{газ}}$  — конечный газообразный продукт;  $A_{\text{ТВ}}$ ,  $B_{\text{ТВ}}$  — исходный и промежуточный конденсированные продукты, имеющие один и тот же химический состав, но разную структуру (а следовательно, и разную реакционную способность);  $B_{\text{ТВ}}$  — «остаток», образующийся при «низкотемпературном» (200°C) разложении ПХА, который в зависимости от дисперсности и структуры исходного продукта может составлять различную его долю  $1-\beta$ . Очевидно, чем чище исходный продукт и крупнее его кристаллы, тем меньше  $\beta$ . Первая стадия имеет меньшую энергию активации, чем вторая. Этим и объясняется образование «остатка» при «низкотемпературном» разложении.

Анализ этой схемы (при  $\beta \ll 1$ ) показывает, что в области низких температур ( $k_2 \ll k_1$ ) максимальной скоростью разложения является начальная скорость  $(d\alpha/dt)_{\alpha=0} = k_1\beta$ . В области высоких температур ( $k_2 \gg k_1$ )  $d\alpha/dt$  в зависимости от  $\alpha$  проходит через максимум, при этом начальная скорость равна  $k_1\beta$ , максимальная —  $k_1$ , т. е. в  $1/\beta$  раз больше начальной. Если в аррениусовских координатах откладывать зависимость максимальной скорости от температуры, то получится следующая необычная ситуация, изображенная схематично на рис. 3. В области низких и высоких температур энергии активации равны энергии активации первой стадии  $E_1$  (предэкспоненты отличаются в  $1/\beta$  раз), в промежуточной области происходит существенное возрастание энергии активации. В общем случае зависимость  $d\alpha/dt$  от  $\alpha$  можно найти из следующих

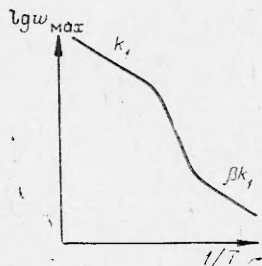


Рис. 3. Предсказываемая двухстадийной схемой аррениусовская зависимость максимальной скорости реакции ( $w_{\text{max}}$ ) от температуры ( $E_2 > E_1$ ,  $\beta < 1$ ).

уравнений, полученных из решения уравнений кинетики, которые описывают принятую выше схему распада ПХА:

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= \beta k_1 z + k_1 k_2 (1 - \beta) / (k_2 - k_1) \cdot z (1 - z^{k_2/k_1 - 1}); \\ \alpha &= - (k_2 - k_1 \beta) / (k_2 - k_1) \cdot (z - 1) + k_1 (1 - \beta) / (k_2 - k_1) \cdot z^{k_2/k_1 - 1}; \\ z &= (A) / (A_0), \end{aligned}$$

где  $A$  — концентрация исходного продукта, а  $A_0$  — начальная концентрация. Таким образом, принятая схема находится в соответствии с наблюдаемыми экспериментальными данными. Заметим, что при изучении кинетики разложения ПХА необходимо доказать, что материал тигля не оказывает каталитического влияния на разложение ПХА. Настоящие опыты, например, показали, что скорость разложения ПХА в тиглях из дюралюминия при 400°C в 20 раз превышает скорость разложения ПХА, находящегося внутри конвертов из станиолиевой фольги.

Институт катализа  
СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию  
10/IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, А. В. Прошин и др. ФГВ, 1968, 4, 3.
2. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. — В сб.: Труды 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1973.
3. А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг, Е. П. Гончаров. ФГВ, 1973, 9, 2.
4. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров. V Всесоюзное совещание по термическому анализу. Тез. докл. М., «Наука», 1973.
5. О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. В. Шкарин. ФГВ, 1973, 9, 1.
6. О. Р. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. Г. Терещенко. AIAA J., 1975, 5, 628.

### О ТОЧНОМ УЧЕТЕ ДИФФУЗИИ ПРИ ТЕЧЕНИИ ВЯЗКОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА

И. Г. Друкер, Л. Я. Треер

При гиперзвуковых скоростях полета в атмосфере Земли и других планет из-за высоких температур, возникающих в местах торможения газа, последний благодаря физико-химическим реакциям типа диссоциации, ионизации, образования радикалов, а также химическому взаимодействию его компонент с материалом поверхности обтекаемых тел или с вдуваемым для охлаждения веществом становится многокомпонентным. В различных случаях число компонент может быть достаточно большим [1, 2]. При этом в областях течения, где существенно влияние вязких эффектов (к таким в первую очередь относится пограничный слой), становится важным явление многокомпонентной диффузии, которая во многом определяет перенос массы и энергии.

В систему уравнений, описывающих течение вязкого многокомпонентного газа, в частности, в систему уравнений пограничного слоя, входят соотношения, связывающие диффузионные потоки с концентрациями компонент [3]

$$\Phi_\alpha = (l/\text{Pr } M^2) \sum_{\beta=1}^n M_\beta L_{\alpha\beta} x_{\beta\lambda} \quad (\alpha = 1, \dots, n), \quad (1)$$

где  $\Phi_\alpha$  — поток компоненты  $\alpha$ ;  $l = \rho\eta/\rho_\infty\eta_\infty$ ;  $M$  — молекулярный вес сме-