

окисления полимера «газом» и «паром». Поскольку $k_p \gg k_r$ даже при незначительных $p_{\text{ип}}/p_\infty$ кинетика разложения смеси будет определяться скоростью образования «пара» и энергия активации будет соответственно близка к 60 ккал/моль (в предположении о малости энергий активации собственно гетерогенных окислительных реакций). С ростом p_∞ отношение $p_{\text{ип}}/p_\infty$ и пропорциональный ему второй член в скобках (12) уменьшаются. Результатом является снижение общей скорости разложения смеси и уменьшение величины эффективной энергии активации — в пределе до 30 ккал/моль, соответствующей распаду ПХА. При очень малых величинах $p_{\text{ип}}/p_\infty$ (низкие температуры) макрокинетика процесса для смесей ПХА — полимер может близко совпадать с кинетикой распада ПХА. Этот факт отмечался, в частности, на примере низкотемпературного разложения (первая стадия) смеси ПХА—ПС при давлении 1 атм [2].

В заключение следует отметить, что для вывода об общности предложенного механизма высокотемпературного разложения рассматриваемых систем необходимы дополнительные исследования смесей ПХА с другими полимерами.

Поступила в редакцию
9/XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, А. В. Прощин 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», 1972.
3. P. W. Jacobs, A. Russel-Jones. AIAAJ, 1967, 5, 4, 829.
4. P. W. Jacobs, A. Russel-Jones. J. Phys. Chem., 1968, 72, 202.
5. А. Г. Мержанов, Б. М. Слуцкер, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1968, 4, 4.
6. S. Inami, W. Rosser, H. Wise. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1077.
7. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 197.
8. Р. Вэш, Г. Веноград. В сб. перев. «Термическое разложение и горение перхлората аммония». Новосибирск, «Наука», 1971.
9. S. Santacesaria, L. Giuffrè, G. Fusi. La Rivista dei Combustibile, 1971, 25, 9, 376—386.

УДК 541.124

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЯ С КИСЛОРОДОМ МЕТОДОМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов
(Москва)

Непосредственное изучение кинетики взаимодействия металлов с газами при высоких температурах сопряжено с большими трудностями методического характера. Представляется целесообразным для этих целей использовать методы неизотермической кинетики и, в частности, метод воспламенения, хорошо зарекомендовавший себя при исследованиях высокотемпературного распада гомогенных конденсированных веществ [1—3].

В настоящей работе показано, как можно изучать кинетику окисления металлов методом воспламенения, и определено кинетическое уравнение взаимодействия алюминия с кислородом при температурах 1600—2000°С и атмосферном давлении. Экспериментальные данные по воспламенению получены на электротермографической установке [4], в которой алюминиевая нить обдувалась кислородом и нагревалась электрическим током с постоянной мощностью [5]. Для нахождения кинетических схем обработки экспериментальных данных использована тепловая теория воспламенения металлов [6], уточненная применительно к условиям электротермографического метода.

Теоретический анализ воспламенения нити в потоке газообразного окислителя

В рамках тепловой теории [6] сформулируем задачу о воспламенении нити при нагреве ее электрическим током в потоке газообразного окислителя. Будем исходить из следующих физических предпосылок: 1) в процессе нагрева температура по сечению и длине нити постоянна; 2) электрическая мощность на проволоке стабилизирована (вне зависимости от сопротивления нити); 3) химическая реакция на поверхности металла соответствует степенному закону окисления; 4) толщина образующейся окисной пленки значительно меньше диаметра нити; 5) начальная температура нити равна температуре потока; 6) коэффициенты теплопроводности λ и кинематической вязкости ν газа являются функциями температуры

$$(\lambda = \lambda_0 (T/T_0)^s, \nu = \nu_0 (T/T_0)^p).$$

В этом случае процесс воспламенения нити описывается уравнениями теплового баланса и химической кинетики

$$c_p \rho \frac{d}{4} \frac{dT}{dt} = Q \frac{k_0}{\delta^n} e^{-E/RT} - \frac{\lambda(T)}{d} \text{Nu}(T)(T - T_0) - \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4) + \frac{jW}{\pi d l}, \quad (1)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k_0}{\delta^n} e^{-E/RT}, \quad (2)$$

$$t=0, T=T_0, \delta=\delta_0. \quad (3)$$

Здесь c_p , ρ — удельная теплоемкость и плотность металла; d , l — диаметр и длина нити; W — электрическая мощность; ϵ — степень черноты поверхности металла; σ — постоянная Стефана-Больцмана; R — универсальная газовая постоянная; Q — тепловой эффект реакции; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель; δ — толщина окисной пленки; λ , ν — коэффициенты теплопроводности и кинематической вязкости газа; T_0 — температура газового потока; $j=0,239$ — механический эквивалент тепла; $\text{Nu} = \alpha_k d / \lambda$ — критерий Нуссельта; α_k — коэффициент конвективной теплоотдачи; n — показатель закона окисления ($n=0$ — линейный, $n=1$ — параболический, $n=2$ — кубический законы окисления).

Специфической особенностью воспламенения нити в потоке газа, в отличие от воспламенения частиц металлов в нагретом газе, является наличие существенных температурных перепадов между нитью и окружающей средой. С этих позиций при описании процесса необходимо учитывать зависимость теплофизических параметров газа от температуры и связанное с ними изменение коэффициента конвективной теплоотдачи. Экспериментальные исследования закономерностей теплообмена нити с потоком газа [7, 8] показывают, что величина коэффициента конвективной теплоотдачи α_k в стационарном режиме в широком диапа-

зоне изменения температуры нити ($\sim 1500^\circ$) может быть найдена из критериального уравнения

$$\text{Nu}(T) = K_1 + K_2 \text{Pr}^{0,35} \text{Re}^{0,5}(T), \quad (4)$$

в котором значения констант K_1 и K_2 зависят от природы газа, а теплофизические коэффициенты λ и ν отнесены к средней температуре $T_{\text{ср}}$ между нитью и средой ($T_{\text{ср}} = (T + T_0)/2$). Здесь $\text{Pr} = \frac{\nu}{a}$ — критерий Прандтля (величина, слабо меняющаяся от температуры), $\text{Re}(T) = \frac{vd}{\nu(T)}$ — критерий Рейнольдса.

Отнесение теплофизических параметров к средней температуре широко применяется в теплофизике (см., например, [9]), поскольку при этом исключается необходимость введения в критериальные уравнения типа (4) дополнительных функций, учитывающих температурную зависимость коэффициента конвективной теплоотдачи.

Данная задача в безразмерном виде решалась на ЭВМ. Как следует из (1) и (4), в инертной среде ($Q=0$) при нагревании нити электрическим током наибольшее значение ее температуры T_* определяется соотношением

$$\frac{\lambda_0}{d} \left(\frac{T_* + T_0}{2T_0} \right)^s \left[K_1 + K_2 \left(\frac{2T_0}{T_* + T_0} \right)^{p,2} \text{Pr}^{0,35} \text{Re}_0^{0,5} \right] (T_* - T_0) + \varepsilon \sigma (T_*^4 - T_0^4) = \frac{jW}{\pi dl}, \quad (5)$$

где $\text{Re}_0 = vd/\nu_0$. Величина T_* зависит от значения электрической мощности и условий теплообмена. При описании процесса воспламенения нити эту температуру примем в качестве масштабной величины. Вводя аналогично [6] безразмерные переменные $\theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*)$ — температуру,

$\tau = \left(\frac{4QE}{c_p \rho RT_*^2 d} \right)^{n+1} k_0 e^{-E/RT_*} \cdot t$ — время, $z = \frac{4QE}{c_p \rho RT_*^2} \cdot \frac{\delta}{d}$ — толщину пленки, задачу (1) — (3) перепишем в виде

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{z^n} e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} - \frac{1}{\kappa} \text{Nu}(\theta) \left[\frac{2+\beta(\theta+\theta_0)}{2(1+\beta\theta_0)} \right]^s (\theta - \theta_0) - \varepsilon [(1+\beta\theta)^4 - (1+\beta\theta_0)^4] + \bar{W}, \quad (6)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{1}{z^n} e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}}, \quad (7)$$

$$\tau=0, \theta=\theta_0, z=z_0. \quad (8)$$

Здесь

$$\bar{W} = \varepsilon [1 - (1 + \beta\theta_0)^4] - \frac{\theta_0}{\kappa} \left[\frac{2 + \beta\theta_0}{2(1 + \beta\theta_0)} \right]^s \text{Nu}_0;$$

$$\text{Nu}(\theta) = K_1 + K_2 \left[\frac{2(1 + \beta\theta_0)}{2 + \beta(\theta - \theta_0)} \right]^{p,2} \text{Pr}^{0,35} \text{Re}$$

Nu_0 — значение критерия Нуссельта при $\theta=0$.

Таким образом, в результате введения масштабной температуры T_* удалось исключить явную зависимость условий нагрева нити от величины электрической мощности. В задачу вошли параметры:

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*), \quad \beta = \frac{RT_*}{E}, \quad \kappa = \frac{k_0 d}{\lambda_0} \left(\frac{4}{c_p \rho d} \right)^n \left(\frac{QE}{RT_*^2} \right)^{n+1} e^{-E/RT_*},$$

$$z_0 = \frac{4QE\delta_0}{c_p \rho RT_*^2 d},$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon \sigma T_*^4 (c_p \rho RT_*^2 d)^n \exp(E/RT_*)}{Q k_0 (4QE)^n}, \quad s, p, K_1, K_2, \text{Pr}, \text{Re}_0, n.$$

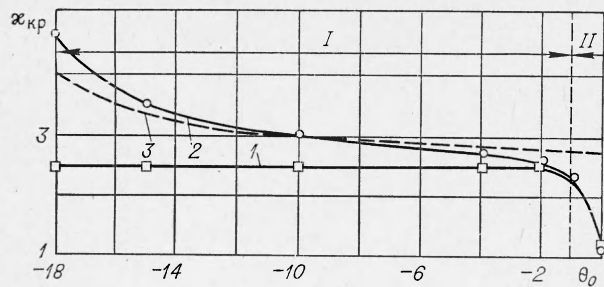


Рис. 1. Зависимость $\kappa_{кр}(\theta_0)$ при значении параметров: $\beta=0,05$; $Re_0=1$; $K_1=0,44$; $K_2=0,66$; $Pr=0,7$; $z_0=0,001$; $\varepsilon=0$.

1 — расчет на ЭВМ при $s=p=0$; 2 — расчет на ЭВМ при $s=0,46$; $p=1,05$; 3 — расчет по формуле (11) при $s=0,46$, $p=1,05$.

Целью решения данной задачи является анализ критических условий воспламенения нити с последующей разработкой схемы расчета кинетических параметров реакций из опытов по воспламенению. Критические условия воспламенения нити будем характеризовать величиной параметра $\kappa=\kappa_{кр}$.

Учитывая, что β , ε , z_0 носят поправочный

характер, общую формулу для $\kappa_{кр}$ будем искать, исходя из независимости влияния каждого из этих параметров (так, как это было сделано в [10]).

$$\kappa_{кр} = a_n \cdot f_1(\theta_0, Nu_0, s) \cdot f_2(\beta) \cdot f_3(\varepsilon) \cdot f_4(z_0). \quad (9)$$

Вид функции f_1 после некоторых упрощений вытекает из результатов критериального анализа системы (6) — (8) в предельном случае $\beta=\varepsilon=z_0=0$. При этом поправочные функции $f_2=f_3=f_4=1$. Значение постоянной a_n определяется типом кинетического закона (величиной n).

Проанализируем зависимость критических условий воспламенения от начальной температуры нити. На рис. 1 представлены кривые $\kappa_{кр}(\theta_0)$ с учетом ($s \neq 0$, $p \neq 0$) и без учета ($s=p=0$) изменения теплофизических параметров газа от температуры, полученные расчетом на ЭВМ. При этом можно выделить две характерные области протекания явления. Для низких значений начальной температуры (область I, $\theta_0 < -1$) зависимость $\kappa_{кр}$ от θ обусловлена изменением теплофизических параметров газа в процессе нагрева нити, которое, как видно из приведенных данных, существенно влияет на величину $\kappa_{кр}$. В области II ($\theta_0 \geq -1$) с ростом начальной температуры величина $\kappa_{кр}$ резко уменьшается вследствие существенного тепловыделения при начальной температуре. Следует отметить, что область II соответствует нереально высоким значениям начальной температуры нити и с точки зрения электротермографического метода практического интереса не представляет.

Найдем вид функции f_1 , учитывающей зависимость критических условий от начальной температуры нити (в области I) и условий конвективного теплообмена. Учитывая, что для воспламенения наиболее ответственным моментом является протекание процесса при высоких температурах (в нашем случае $\theta=0$ — значение наибольшей температуры нити для инертного случая), при критериальном анализе уравнений будем считать коэффициент теплоотдачи постоянным и соответствующим температурой $\theta=0$ (теплофизические параметры газа равны: $\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T_* + T_0}{2T_0} \right)^s$, $\nu = \nu_0 \left(\frac{T_* + T_0}{2T_0} \right)^p$). При этом критерий Нуссельта станет параметром задачи ($Nu(\theta) = Nu_0$), а для вида функции f_1 в критических условиях из (6) в предельном случае $\varepsilon=\beta=z_0=0$ имеем

$$\frac{Nu_0}{\kappa_{кр}} \left[\frac{2 + \beta\theta_0}{2(1 + \beta\theta_0)} \right]^s = a_n. \quad (10)$$

С учетом (10) формулу (9) можно представить в виде

$$\Omega_{кр} = a_n Nu_0 f_2(\beta) f_3(\varepsilon) f_4(z_0), \quad (11)$$

где $\Omega = \kappa \left[\frac{2(1 + \beta\theta_0)}{2 + \beta\theta_0} \right]^s$ — аналог критерия, введенного в [6]. Для коэффициента a_n и поправочных функций f_2, f_3, f_4 численным интегрированием на ЭВМ исходной системы (6) — (8) для параболического закона окисления ($n=1$) получено: $a_1=2,34$; $f_2(\beta)=1+61,66 \beta^2$; $f_3(\varepsilon)=1+1,47 \varepsilon^{1,23}$; $f_4(z_0)=1+0,127 z_0^{1,15}$. Поправочные функции подобраны в диапазоне изменения параметров:

$$\beta=0 \div 0,1; \varepsilon=0 \div 1; z_0=0 \div 8.$$

Сопоставление результатов расчета критических условий воспламенения нити, полученных численным интегрированием на ЭВМ и по формуле (11), приведены на рис. 1 и в табл. 1 ($s=0,46$, $p=1,05$, $K_1=0,44$,

Таблица 1

β	Re_0	ε	θ_0	z_0	Расчет $\kappa_{кр}$		$\Delta, \%$
					на ЭВМ	по формуле (11)	
0,05	0	0	-4	10^{-3}	1,27	1,25	1,7
0,05	1	0	-4	10^{-3}	2,72	2,81	3,3
0,05	3	0	-4	10^{-3}	3,81	3,95	3,7
0	1	0	-4	10^{-3}	2,35	2,39	1,9
0,075	1	0	-4	10^{-3}	3,15	3,32	5,5
0,1	1	0	-4	10^{-3}	3,81	4,06	6,6
0,05	1	0	-10	1	3,25	3,36	3,3
0,05	1	0	-10	5	5,40	5,40	0,0
0,05	1	0	-10	7,5	6,90	6,84	0,8
0,05	1	10^{-1}	-10	10^{-3}	3,11	3,24	4,2
0,05	1	$2 \cdot 10^{-1}$	-10	10^{-3}	3,42	3,59	5,0
0,05	1	1	-10	10^{-3}	7,41	7,39	0,3

$K_2=9,66$, $Pr=0,7$), откуда видно, что приближение, связанное с введением постоянного значения коэффициента теплоотдачи, соответствующего температуре нити $\theta=0$, является оправданным. При описании процесса воспламенения частиц металлов в нагретом газе это эквивалентно отнесению коэффициента теплоотдачи к температуре окружающей среды [4].

Схема расчета кинетических параметров процесса по критическим условиям воспламенения нити в потоке газа

На основе результатов теоретического анализа может быть предложена схема расчета кинетических параметров реакций, имеющих место при окислении металлов в условиях воспламенения. Эта схема базируется на обработке экспериментальных данных по критическим условиям воспламенения нити в потоке газа в рамках электротермографического метода. Согласно [4], исследования критических условий данным методом заключаются в нахождении величины критической мощности воспламенения W_* (минимальное значение электрической мощности, которое необходимо сообщить нити для ее воспламенения), а также температуры воспламенения T_v (значение температуры нити в момент воспламенения) в зависимости от параметров процесса (скорости потока газа, диаметра нити и т. п.). Целью расчета является нахождение вида кинетических

тической функции¹ (величины параметра n), описывающей брутто-реакцию взаимодействия металла с газом, и входящих в нее величин (энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0).

Способ нахождения вида кинетической функции вытекает из формулы (11). Экспериментально осуществляя режимы, при которых поправочные функции $\bar{f}_3 \approx \bar{f}_4 \approx 1$, при подстановке в формулу (11) размерных величин имеем:

$$\frac{Qk_0 (4QE)^n E \exp(-E/RT_{*кр})}{\lambda R T_{*кр}^2 (c_p \rho R T_{*кр}^2)^n Nu d^{n-1}} = a_n \bar{f}_2 (RT_{*кр}/E). \quad (12)$$

Здесь

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T_{*кр} + T_0}{2T_0} \right)^s, \quad Nu = K_1 + K_2 \left(\frac{2T_0}{T_{*кр} + T_0} \right) Pr^{0,35} Re_0^{0,5},$$

где $T_{*кр}$ — значение температуры, до которой нагрелась бы нить в критических условиях ($\bar{W} = \bar{W}_*$) при отсутствии химической реакции на ее поверхности. Величина $T_{*кр}$ определяется соотношением (5) (при $W = W_*$).

Условие $\bar{f}_3 \approx 1$ можно осуществить экспериментально увеличением скорости потока газа или уменьшением диаметра используемых нитей, что приводит к уменьшению величины параметра $\bar{\epsilon}$. Условие $\bar{f}_4 \approx 1$ практически всегда выполняется, поскольку отношение начальной толщины окисной пленки, выросшей на поверхности металла в естественных условиях, к диаметру нити (δ_0/d) $\ll 1$, вследствие чего параметр z_0 оказывается малым.

Из соотношения (12) вытекает необходимость существования функциональной связи

$$T_{*кр} = \Phi(Nu \cdot d^{n-1}). \quad (13)$$

Таким образом, в критических условиях при изменении параметров процесса (скорости потока газа, диаметра проволоки) имеет место однозначная зависимость между величинами $T_{*кр}$ и $Nu \cdot d^{n-1}$, конкретный вид которой определяется законом окисления. Отсюда вытекает следующий способ нахождения вида кинетического уравнения. В опытах для фиксированных значений диаметров нитей определяется температура $T_{*кр}$ при различных скоростях потока газа (различных значениях Nu). Далее, откладывая по оси абсцисс значение $Nu \cdot d^{n-1}$, а по оси ординат величину $T_{*кр}$, подбирается значение n так, чтобы для различных диаметров нитей имела место единая универсальная зависимость. Найденное таким образом значение n и характеризует вид кинетического уравнения.

Зная тип кинетического уравнения, можно рассчитать величину энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 . Для этого, логарифмируя формулу (11), имеем

$$\begin{aligned} \ln(T_{*кр}^{2n+2} Nu \cdot d^{n-1}) + \ln \bar{f}_2(\beta) + \ln \bar{f}_3(\bar{\epsilon}) + \ln \bar{f}_4(z_0) = \\ = \ln \frac{Qk_0 (4QE)^n E}{a_n \lambda (c_p \rho)^n R^{n+1}} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{*кр}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Величины E и k_0 находятся из (14) методом последовательных приближений по параметрам $\beta, \bar{\epsilon}, z_0$. Полагая в качестве нулевого приближения $\beta = \bar{\epsilon} = z_0 = 0$, в полулогарифмических координатах находится значение E' и k'_0 , с использованием которых рассчитываются параметры $\beta,$

¹ В работе рассматриваются лишь степенные законы взаимодействия металла с газом, которые наиболее вероятны в высокотемпературной области. В связи с этим логарифмические законы окисления с качественных позиций будут соответствовать случаю $n \gg 1$ [6].

$\bar{\epsilon}$, z_0 и соответственно новые значения E'' и k_0'' . Процесс продолжается до получения сходящихся результатов по величинам E и k_0 . Для этого обычно достаточно 2—3 приближений.

Кинетические параметры высокотемпературного взаимодействия алюминия с кислородом

На основе разработанной схемы произведем расчет кинетических параметров реакций взаимодействия алюминия с кислородом. Необходимые для этого экспериментальные данные по критическим условиям воспламенения находились электротермографическим методом [4]. В опытах использовались алюминиевые нити диаметром 30, 40 и 50 мк, покрытые окисной пленкой, сформировавшейся на поверхности металла при комнатной температуре на воздухе. Чистота алюминия — 99,96%. Температура нити во времени определялась по величине ее электросопротивления.

Полученные данным методом значения критической мощности и температуры воспламенения для различных диаметров нитей и скоростей потока кислорода приведены в табл. 2. Отсюда видно, что критическая мощность и температура воспламенения существенным образом зависят от параметров процесса. Здесь же приведены вычисленные значения критерия Nu и температуры $T_{*кр}$, знание которых требуется для расчета кинетических величин. Критерий Nu рассчитывался по формуле (4), при этом специальными опытами, проведенными на платиновой нити диаметром $d=50$ мк в потоке кислорода в диапазоне температур $T=200+1500^\circ\text{C}$, получено: $K_1=0,44$, $K_2=0,66$.

Произведем графическое определение типа кинетического уравнения при окислении алюминия в кислороде в условиях воспламенения. Для этого, согласно (13), для различных диаметров нитей подбирается то значение n , при котором имеет место универсальная функциональная связь $T_{*кр} (Nu \cdot d^{n-1})$. На рис. 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных (табл. 2), из которых следует, что лишь при $n=1$ связь между величинами является однозначной. При n , равном 0 и 2, точки резко расходятся и образуют семейство, состоящее из трех кривых, соответствующих различным диаметрам нитей. Таким образом, в диапазоне температур $T=1600+2000^\circ\text{C}$ (пределы изменения температуры воспламенения нити) при окислении алюминия в чистом кислороде и атмосферном давлении имеет место параболический закон окисления ($n=1$).

Таблица 2

$d, \mu\text{к}$	$v, \text{см/с}$	$\frac{jW}{\pi dl}, \text{кал/см}^2 \cdot \text{с}$	$T_B, ^\circ\text{C}$	$Nu (T_{cp})$	$T_{*кр}, ^\circ\text{C}$
30	0	57,0	2000	0,44	1900
	4,9	58,3	2000	0,49	1740
	41,4	61,0	1800	0,60	1560
	50	63,7	1800	0,62	1580
	70,6	65,9	1800	0,65	1560
40	0	44,5	2000	0,44	1980
	10,7	45,2	1900	0,53	1710
	20,7	46,7	1900	0,57	1640
	50,0	52	1800	0,65	1650
50	0	33,9	2000	0,44	1880
	11	35,8	1950	0,54	1630
	20,7	37	1900	0,58	1590
	29,6	37,6	1770	0,62	1570
	43,0	39	1740	0,66	1540
	56,7	39,5	1640	0,70	1510

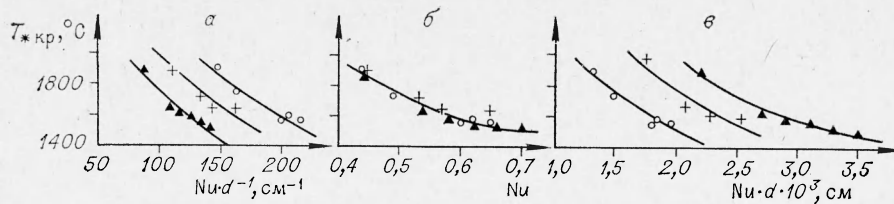


Рис. 2. Зависимость $T_{*кр} (Nu \cdot d^n)^{-1}$, построенная по характеристикам воспламенения алюминиевых нитей в кислороде при $n=0$ (а), $n=1$ (б) и $n=2$ (в).
1 — $d=30$ мк; 2 — $d=40$ мк; 3 — $d=50$ мк.

При определении E и k_0 для параболического закона из (14) имеем:

$$\lg T_{*кр}^4 Nu + \lg f_2(\beta) + \lg f_3(\bar{\epsilon}) + \lg f_4(z_0) = \lg \frac{4Q^2 E^2 k_0}{2,34 c_p \rho R^2 \lambda} - \frac{E}{R} 0,4343 \frac{1}{T_{*кр}}.$$

Результаты спрямления величин по данному соотношению для второго приближения представлены на рис. 3, откуда следует:

$$E = 17\,000 \text{ кал/моль}, \quad k_0 = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Соответственно для нулевого и первого приближений значения энергии активации составляли: $E_0 \sim 10\,000$ кал/моль, $E_1 \approx 16\,500$ кал/моль. При расчете кинетических параметров принималось: $c_p = 0,26$ кал/г·град [11], $\rho = 2$ г/см³ [12], $Q = 1,45 \cdot 10^4$ кал/см³ [13], $\bar{\epsilon} = 0,5$ [14].

Таким образом, кинетическое уравнение взаимодействия алюминия с кислородом при температурах $1600 \div 2000^\circ \text{C}$ и атмосферном давлении имеет следующий вид:

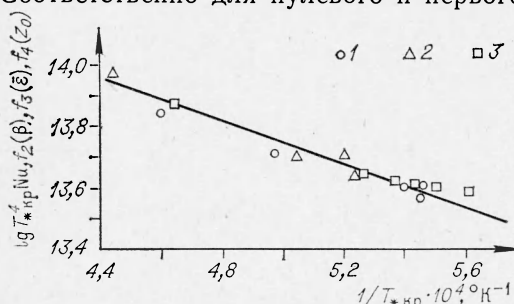


Рис. 3. Результаты спрямления по соотношению (15) для значений диаметров проволоки: 1 — $d=30$ мк; 2 — $d=40$ мк; 3 — $d=50$ мк.

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1,9 \cdot 10^{-5}}{\delta} \exp(-17\,000/RT) \text{ см/с}.$$

В заключение отметим, что использование проволок малого диаметра, высокие скорости потока газа, незначительные толщины начальных окисных пленок на поверхности металла позволили свести до минимума влияние функций $f_3(\bar{\epsilon})$ и $f_4(z_0)$ при определении кинетических параметров. Так, при $\bar{\epsilon} = 0,5$, $d = 50$ мк, $T_{*кр} = 2000^\circ \text{K}$ и $\delta_0 = 50 \text{ \AA}$ $f_3(\bar{\epsilon}) \approx 1,2$; $f_4(z_0) \approx 1,03$.

Поступила в редакцию
9/XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мерзжанов. Comb. and Flame, 1967, 11, 3.
2. Ю. М. Григорьев, А. И. Лисицкий, А. Г. Мерзжанов. — ФГВ, 1967, 3, 4.
3. А. Г. Мерзжанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
4. А. Г. Мерзжанов, Ю. А. Гальченко и др. В сб. «Труды 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву». М., «Наука», 1972.

5. Л. Б. Машкинов, И. М. Горяинов и др. ПТЭ, 1971, 2.
6. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, ФГВ, 1970, 6, 4.
7. В. В. Барелко. ИФЖ. 1971, 21, 1.
8. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
9. В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. Теплопередача. М.—Л., Энергия, 1965.
10. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов и др. ПМТФ, 1964, 3.
11. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплопередаче. М., ГЭИ, 1959.
12. S. W. Strauss. Nucl. Sci. Engr., 1964, 18, 280.
13. Справочник химика. Т. I. Госхимиздат. Л.—М., 1962.
14. Д. Я. Свет. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. М., «Наука», 1968.

УДК 541.124

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

*О. П. Коробейников, Г. И. Анисифоров, А. В. Шкарин,
М. М. Поляков
(Новосибирск)*

В ряде работ исследовалась кинетика каталитических реакций разложения хлорной кислоты (HClO_4) [1—5] и катализ разложения перхлората аммония (ПХА) [6]. Работ, посвященных сопоставлению каталитической активности ряда катализаторов для этих процессов и установлению связи между ними, немного. В работе [3] отрицается наличие корреляции между активностью катализаторов в разложении HClO_4 и ПХА. К этому утверждению необходимо отнестись осторожно, поскольку в литературе до сих пор отсутствуют надежные кинетические данные по удельным активностям катализаторов в разложении HClO_4 и ПХА.

В работах [3—5] для изучения кинетики разложения HClO_4 использовались прессованные таблетки катализаторов размером в несколько миллиметров. Влияние крупности зерна катализатора на скорость реакции не проверялось, поэтому из работ [3—5] неясно, в какой области протекала реакция: во внутридиффузионной или в кинетической.

Отметим, что в [5] удельные константы скоростей вызывают сомнения, поскольку значения скорости реакций относятся к поверхности носителя, а не катализатора (поверхность катализатора на носителе в [5] не приводится и может быть на порядок меньше поверхности носителя). Нужно добавить, что при сопоставлении активности катализаторов в процессах разложения HClO_4 и ПХА часто привлекались данные опытов, в которых использовались катализаторы различного приготовления и ПХА различной дисперсности. Не контролировались дисперсность, удельная поверхность и концентрация катализаторов. Кроме того, причины отсутствия корреляции между этими процессами не анализировались.

В настоящей работе перечисленные выше факторы тщательно контролировались. Исследование каталитической активности в процессах термического разложения HClO_4 и ПХА проводилось на одинаковых образцах катализатора.