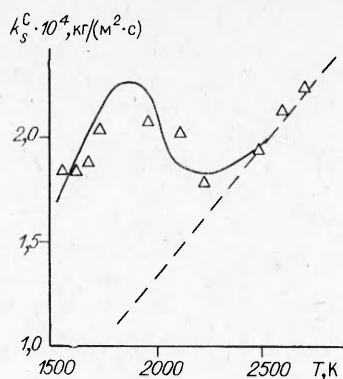


Фитового шарика с кислородом в условиях: $[O_2] = 4,6\%$, скорость обтекания $1,53$ м/с. Сплошная линия — результат расчета по (7), (9) — (11) при следующих значениях определяющих параметров:

$$\begin{aligned} k &= 0,904 \exp(-64300/RT), \\ k_a &= 2,47 \cdot 10^5 \exp(-2130/RT), \\ k_n &= 4,31 \cdot 10^3 \exp(-23820/RT), \\ k_d &= 3,1 \cdot 10^{11} \exp(-258400/RT), \\ c_n^0 &= 8,3 \cdot 10^{-6}. \end{aligned} \quad (12)$$



Штриховой линией обозначена аналитическая зависимость, полученная при тех же кинетических константах, но при уменьшенном числе активных центров адсорбции ($c_n^0 = 0,83 \cdot 10^{-6}$ моль/м²). Данные, представленные на графике, наглядно демонстрируют пригодность найденных выражений (7), (9) — (11) для описания процесса реагирования углерода в зоне проявления аномальности, убедительно показывают способность предложенного механизма отображать факт исчезновения аномальности при устранении некоторого числа активных центров.

В заключение необходимо отметить, что расчет двухфазного реагирования углерода предполагает знание довольно большого числа параметров. Выявление надежных зависимостей для их определения требует проведения расширенных, многоплановых экспериментов. Зависимости (12) получены при обработке частных результатов и их в плане широкого использования следует рассматривать как сугубо ориентировочные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маланов М. Д., Яворский И. А. — В кн.: Горение твердого топлива/Под ред. И. А. Яворского. — Новосибирск: Наука, 1969.
2. Маланов М. Д., Яворский И. А. То же. Т. 2. — Новосибирск: Наука, 1969.
3. Лавров Н. В., Розенфельд Э. И., Хаустович Г. П. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. — М.: Металлургия, 1981.
4. Сидоров А. А., Козлова С. Г., Хаустович Г. П. Сб. трудов ЭНИН им. Г. М. Кржижковского: Актуальные вопросы сжигания энергетического топлива/Под ред. С. Г. Козловой. М., 1980.
5. Головина Е. С., Котова Л. Л. — В кн.: Горение твердого топлива/Под ред. И. А. Яворского. — Новосибирск: Наука, 1969.
6. Леторт М. — В кн.: Реакции углерода с газами. — М.: ИЛ, 1963.
7. Нечаев В. П., Канторович Б. В. Химия твердого топлива, 1968, 6.

Поступила в редакцию 11/X 1986,
после доработки — 26/V 1987

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ТЕТРАПЕРОКСОХРОМАТА КАЛИЯ И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

А. И. Лесникович, С. В. Левчик, К. К. Коваленко
(Минск)

В [1, 2] показано, что тетрапероксохромат (V) калия (K_3CrO_8) способен к самостоятельному горению, в основе которого лежит реакция $K_3CrO_8 \rightarrow K_2CrO_4 + KO_2 + O_2 + 393$ кДж, протекающая в к-фазе. Выделение кислорода при горении открывает интересную возможность для экспериментального сравнения характеристик к-фазного горения K_3CrO_8 и в условиях, когда протекают реакции в газовой фазе.

В настоящем сообщении представлены результаты сравнительного исследования закономерностей горения K_2CrO_8 и его смесей с добавками и с углеводородным связующим, в которых горение контролируется газовой и конденсированной фазами.

K_2CrO_8 синтезирован по методике [3], затем измельчен и отсеян (фракция с размером частиц менее 50 мкм). Термолиз этого вещества и его смесей с добавками изучался на дериватографе ОД-103 при скоростях подъема температуры от 0,6 до 20 град/мин. В качестве добавок (5% по массе, размер частиц <50 мкм) взяты фторопласт, канифоль, оксид цинка. Для обеспечения контакта K_2CrO_8 с добавками смесь пресовалась, а затем измельчалась до агломератов ~200 мкм. Уменьшение саморазогрева смеси и исключение загорания достигались разбавлением агломератов 20-кратным количеством прокаленного Al_2O_3 . Кинетические параметры термолиза рассчитаны по кривым потери массы методом определения инвариантных кинетических параметров [4, 5]. Теплота разложения K_2CrO_8 измерена на DSC-1B (Perkin Elmer).

Образцы для сжигания — цилиндрические шашки диаметром 10 и высотой 12—14 мм, спрессованные под давлением $3 \cdot 10^8$ Н/м². Смеси K_2CrO_8 с бутилкаучуковым связующим запрессовывались в плексигласовые трубки с внутренним диаметром 7 мм. Кроме указанных выше в смеси с K_2CrO_8 опробованы также полиметилметакрилат и рейнекат феррициния, а в смеси с K_2CrO_8 и связующим — оксид железа и фторид цинка. Сжигание проводилось в бомбе постоянного давления в интервале давлений N_2 от 0,1 до 10 МПа [1]. Для записи профиля температуры в волне горения и измерения температуры поверхности T_s в объем образца запрессовывалась хромель-алюмелевая термопара толщиной ~30 мкм. По результатам серии опытов воспроизводимость измерения T_s составляла ± 30 К.

Рентгенографически показано [1], что основные продукты термолиза и горения аналогичны. В предположении, что схема процесса и кинетические параметры (энергия активации E , предэкспонент k_0) при горении существенно не отличаются от найденных в [5], рассчитана скорость горения по известной модели к-фазного горения [6]

$$u^2 = \frac{\lambda RT_s^2 k_0 \exp(-E/RT_s)}{\rho Q E \Psi(\eta_s)} \quad (1)$$

где $\Psi(\eta_s) = \int_0^{\eta_s} \frac{\eta - \eta_s}{f(\eta)} d\eta$; $f(\eta)$ — кинетическая функция (автокатализ первого порядка [5]); $\eta_s = c_p(T_s - T_0)/Q = 0,52$ [5]; λ — теплопроводность; R — универсальная газовая постоянная; Q — тепловой эффект реакции; ρ — плотность; η — степень превращения вещества на поверхности горения.

Из табл. 1, где приведены расчетные и измеренные скорости горения K_2CrO_8 и его смесей с добавками при атмосферном давлении, видно, что расчет дает заниженные в ~2 раза скорости горения, однако ряд активности добавок соответствует эксперименту. Такое расхождение можно считать вполне удовлетворительным для простейшей модели, т. е. результаты расчета согласуются с тем, что величина u определяется реакциями в к-фазе, следовательно, регулировать ее можно изменением скорости разложения K_2CrO_8 . Расчетные скорости горения оценены по средним значениям активационных параметров, T_s , Q и т. д. С учетом ошибок в определении этих параметров расчет становится весьма неопределенным.

Изменение внешнего давления p приводит к увеличению скорости горения по закону $u = \beta p^\nu = 29p^{0,13}$. Добавки канифоли, рейнеката феррициния в исследуемой области давлений ускоряют горение. Для этих добавок характерно $\nu = 0,1 \div 0,25$ и ускоряющее действие, вероятно, обусловлено тем, что они окисляются в расплаве KO_2 и K_2CrO_4 . Это окисление дает дополнительный экзотермический вклад в конденсирован-

Таблица 1

Добавки (5%)	u, мм/с		Добавки (5%)	u, мм/с	
	Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент
Канифоль	14,9	24,9+4,1	Оксид цинка	8,1	16,2+3,5
Фторопласт	8,2	18,0+3,3	Без добавок	10,9	21+2,5

ной фазе. Фторопласт и оксид цинка замедляют процесс, очевидно выступая лишь как инертные разбавители и дополнительные источники отвода тепла; для них $\nu = 0,3 \div 0,5$.

Состав, содержащий полимерное связующее, горит с образованием пламени. Характер влияния добавок на горение его существенно иной. Так, во всем интервале p только полиметилметакрилат ускоряет горение, а фторопласт замедляет. Для остальных добавок в исследованной области наблюдается обращение знака влияния на скорость горения. Рейнекат феррициния и оксид железа при низких давлениях ускоряют горение, а при высоких замедляют, а такие добавки, как канифоль, фторид и оксид цинка, — наоборот.

На рисунке приведены зависимости скорости горения смесей K_2CrO_8 с полимерным связующим и добавками. Некоторые прямые приблизительно сходятся в пучок, т. е. пересекаются в пределах небольшой области. Существование общей точки пересечения (так называемой, изопараметрической) подтверждает расчет с помощью статистического метода анализа пучков прямых [7]. На рисунке приведена также кривая третьего порядка, представляющая зависимость остаточной суммы квадратов S отклонений прямых от средней линии, по минимуму которой и определяются координаты точки пересечения. Для смесей с углеводородным связующим после прохождения центра пучка происходит отмеченное выше обращение знака влияния добавок. В случае горения тетрапероксохромата калия с добавками изопараметрическая точка находится экстраполяцией и расположена при высоких давлениях (58 МПа).

Ранее на других примерах показано, что схождение в пучок прямых говорит о том, что функция отклика (логарифм скорости горения) имеет вид гиперболического параболоида. Конкретные зависимости, полученные для смесей без связующего и со связующим по методике [8], имеют вид

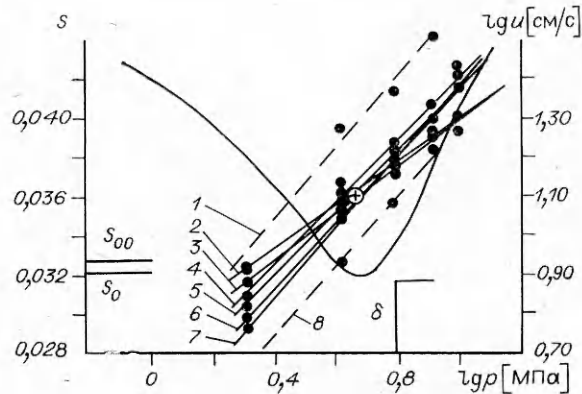
$$\lg u = 1,83 - 0,37(1 - 0,57 \lg p)(1 - 3,76\kappa), \quad (2)$$

$$\lg u = 1,21 - 0,56(1 - 1,46 \lg p)(1 - 2,25\kappa), \quad (3)$$

где κ — эффективность вводимой добавки, которая определяется как логарифм отношения скоростей горения смеси с добавкой и без нее при давлении, принятом в качестве стандартного (в нашем случае 4 МПа). Аппроксимационные формулы (2) и (3) позволили описывать зависимость скорости горения от переменных факторов с точностью не менее 8—10%. Значения κ приведены в табл. 2.

Зависимость $u(p)$ в координатах Экспера для K_2CrO_8 с полимерным связующим и добавками канифоли (6), рейнеката феррициния (2), оксида цинка (7), фторопласта (8), полиметилметакрилата (1), фторида цинка (5) и оксида железа (3).

4 — без добавок; S_{00} — остаточная сумма квадратов для свободных линий; S_0 — остаточная сумма квадратов для линий, принужденных сходиться в одну точку; δ — экспериментальная ошибка.



Т а б л и ц а 2

Добавки (5%)	%		Добавки (5%)	%	
	K_2CrO_8	K_2CrO_8 со связующим		K_2CrO_8	K_2CrO_8 со связующим
Полиметилметакрилат	0,286	0,240	Фторопласт	-0,242	-0,133
Рейнекат ферриценния	0,185	0,044	Фторид цинка	—	-0,045
Канифоль	0,160	-0,030	Оксид железа	—	-0,011
Оксид цинка	-0,100	-0,041			

Описание зависимости скорости горения от активности добавки и внешнего давления единым уравнением типа (2) или (3) можно рассматривать как свидетельство неизменности механизма горения в пределах серии объектов, охватываемых этим уравнением. Координаты вершин параболоидов (2) и (3), а на плоскости соответствующих изопараметрических точек, различны, что согласуется с механизмами горения K_2CrO_8 и смесевой системы на основе этого окислителя. В последней протекают не только к-фазные, но и газофазные реакции, роль которых с давлением возрастает. Вероятно, обращение в изопараметрической точке эффекта влияния добавок на величину ρ и связано с изменением природы и места протекания процессов, определяющих, в основном скорость горения. В таком случае положение этой точки дает значение p , при котором происходит смена ведущей стадии, места ее протекания, обусловленная постепенным (по мере изменения давления) усилением роли конкурирующего процесса. При к-фазном горении K_2CrO_8 изопараметрическое значение p очень велико, а реальность достижения изопараметрической точки (как полученной экстраполяцией) сомнительна. В смесевых системах на основе этого окислителя такая точка реальна и лежит в области изученного интервала p . Поскольку с ростом p роль газофазных реакций при горении обычно возрастает, можно полагать, что при давлении, большем изопараметрического, в горение основной вклад вносят реакции в газовой фазе, а при меньшем — в конденсированной. Таким образом, изопараметрическая точка — точка паритетной роли конденсированных и газофазных реакций.

До настоящего времени нет общепризнанного подхода, который позволял бы проводить количественную оценку давления, при котором меняется роль к- и газофазных реакций в горении. Проверка описанной корреляции положения изопараметрической точки и роли этих реакций на других системах позволит выяснить степень общности этой корреляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Kovalenko K. K. e. a. *Thermochim. Acta*, 1984, 81, 2, 245.
2. Лесникович А. И., Свиридов В. В., Левчик С. В. Докл. АН БССР, 1985, 29, 5, 430.
3. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5.— М.: Мир, 1985.
4. Lesnikovich A. I., Levchik S. V. *J. Thermal Anal.*, 1983, 27, 1, 89.
5. Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Guslev V. G. *Thermochim. Acta*, 1984, 77, 2, 357.
6. Мержанов А. Г. Докл. АН БССР, 1977, 233, 4, 1130.
7. Exner O.— In: *Progress in Physical and Organic Chemistry*/Ed. by A. S. Streitwieser, R. W. Taft. V. 10.— N. Y.: Wiley, 1973.
8. Лесникович А. И., Коваленко К. К., Левчик С. В. Докл. АН БССР, 1981, 25, 5, 438.
9. Лесникович А. И. ФГВ, 1979, 15, 1, 37.
10. Лесникович А. И., Воробьева С. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 48.

Поступила в редакцию 30/IX 1986,
после доработки — 20/IV 1987