

дило и в ходе синтеза, вследствие чего чистота полученного продукта оказалась невысокой (95,5%).

По скорости горения изученные комплексные соли можно разделить на две группы: быстрогорящие — с анионами BrO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- и MnO_4^- , скорость горения которых при 100 атм находится в интервале 40—16 г/см²·сек, и медленногорящие — с анионами NO_3^- , NO_2^- и JO_3^- , скорость горения которых при том же давлении 1,5—0,34 г/см²·сек, т. е. на 1—2 порядка меньше. Указанные различия сохраняются и при более низких давлениях.

Сопоставление скоростей и расчетных температур горения быстро- и медленногорящих комплексных солей показало, что последние имеют более низкую температуру горения. Исключением является быстрогорящий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$, температура горения которого (1500° К) ниже, чем у медленногорящего нитрата (1750° К). Очевидно, в данном случае меньшая температура горения компенсируется значительно более высокой окислительной активностью перманганат-иона (или продуктов его разложения) по сравнению с нитрат-ионом. Термическая устойчивость комплексных солей не оказывает существенного влияния на скорость их горения: в группе быстрогорящих имеются нестойкие соли ClO_3^- , BrO_3^- и MnO_4^- ($\tau_{\text{зад}}$ менее 1 сек), наряду со стойким перхлоратом ($\tau_{\text{зад}}$ около 40 сек).

Поступила в редакцию
20/VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4.
2. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, B. 60. Teil. B, 1959.
3. D. D. Wagman, W. H. Evans a. o. Technical Note 270—4, Washington, 1969.
4. F. D. Possini, a. o. Circ. 500, Washington, 1961.

УДК 536.46

ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КОНГЛОМЕРАТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, С. А. Чивилихин
(Ленинград)

Плотная совокупность (конгломерат) частиц металла имеет развитую поверхность реагирования, но эта поверхность неравнодоступна для окислителя. Последний диффундирует от поверхности в глубь конгломерата по его порам, расходуясь в реакции окисления металла. Таким образом, для решения задачи о воспламенении необходимо расчетное определение эффективной скорости тепловыделения, которая в свою очередь зависит от полей концентрации окислителя и паров металла внутри конгломерата.

Предполагая, что конгломерат имеет сферическую форму с радиусом R_f и состоит из сферических частичек радиусом r_c . Теплопроводность засыпки порошка много больше теплопроводности газа, заполня-

ющего поры, поэтому принимаем, что внутри образца температура газа и металла одинакова и не меняется по радиусу R . Пренебрегаем объемным реагированием паров металла, а также влиянием стефановского потока на скорости процессов переноса. В квазистационарном приближении уравнения переноса компонент в порах имеют вид

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \rho D \Omega \frac{d\bar{n}_k}{dR} \right) = k_s, \quad (1)$$

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \rho D \Omega \frac{d\bar{n}_n}{dR} \right) = -k_n. \quad (2)$$

Здесь k_s и k_n — соответственно скорость потребления кислорода и скорость образования паров металла в единице объема конгломерата; Ω — порозность (доля объема пустот по отношению к объему конгломерата); D — коэффициент диффузии компонент в газовой смеси; $\bar{n}_k$ и $\bar{n}_n$ — средние в порах (меняющиеся по R и постоянные по r) относительные массовые концентрации кислорода и паров металла соответственно.

Граничные условия к системе:

1. Условия симметрии

$$\left. \frac{d\bar{n}_n}{dR} \right|_{R=0} = 0; \quad \left. \frac{d\bar{n}_k}{dR} \right|_{R=0} = 0. \quad (3)$$

2. Условия баланса компонент

$$\rho D \Omega \left. \frac{d\bar{n}_n}{dR} \right|_{R=R_f} - \text{Nu} D \frac{\rho \bar{n}_{nf} (1 - \Omega)}{2R_f} = - \frac{\text{Nu} D}{2R_f} \rho \bar{n}_{nf}, \quad (4)$$

$$\rho D \Omega \left. \frac{d\bar{n}_k}{dR} \right|_{R=R_f} + (1 - \Omega) k_0 e^{-E/R^* T} \rho^v \bar{n}_{kf}^v = \frac{\text{Nu} D \rho}{2R_f} (n_{kv} - n_{kf}). \quad (5)$$

Индексы f и v относятся к поверхности конгломерата и к окружающей среде соответственно; Nu — критерий Нуссельта; v — порядок реакции; k_0 и E — константы Аррениуса; R^* — универсальная газовая постоянная. Здесь принято, что в окружающей среде паров металла нет.

Чтобы задать скорости потребления кислорода k_s и выделения паров металла k_n , положим, что весь газ в конгломерате распределяется поровну между частицами. Каждая частица условно окружается сферическим слоем газа, объем которого находится из равенства

$$r_1 = r_s (1 - \Omega)^{-1/3},$$

где r_1 — радиус внешней границы газового слоя, а r_s — радиус частички. Тогда

$$k_s = \frac{3r_s^2 k^* n_{ks}^v \rho^v}{r_1^2},$$

$$k_n = -3 \frac{r_s^2}{r_1^3} \rho D \left. \frac{dn_n}{dr} \right|_{r=r_s}.$$

В этих выражениях n_k и n_n обозначают местные концентрации компонент, меняющиеся по малому радиусу r , а

$$k^* = k_0 \exp(-E/R^* T).$$

Поля концентраций в сферическом слое около частички при отсутствии объемных источников имеют вид:

$$n_i = n_{i_s} + \frac{n_{i_1} - n_{i_s}}{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_1}} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r} \right) \quad (i = \text{п, к}).$$

Усредненные по сферическому газовому слою концентрации связаны с их значениями на границах слоя:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{r_1^3 - r_s^3} \int_{r_s}^{r_1} n_i r^2 dr.$$

Окончательно для скорости $k_{\text{п}}$ получим

$$k_{\text{п}} = \frac{3}{r_s^2} A \rho D (\bar{n}_{\text{п}} - n_{\text{пс}}) = a^2 \rho P \Omega (\bar{n}_{\text{п}} - n_{\text{пс}}), \quad (6)$$

где

$$A = \left[(1 - \Omega)^{-1/3} - (1 - \Omega)^{-2/3} \frac{1 - (1 - \Omega)^{2/3}}{\Omega} \right]^{-1}. \quad (7)$$

Концентрация паров $n_{\text{пс}}$ у поверхности металла считается насыщающей при температуре поверхности [1]

$$n_{\text{пс}} = \frac{1 - \left(1 - \frac{\mu_{\text{н}}}{\mu_{\text{к}}} \right) n_{\text{кс}}}{1 + \frac{\mu_{\text{н}}}{\mu_{\text{п}}} \left[\frac{P}{P^*} \exp \left(\frac{l}{R^* T} \right) - 1 \right]}.$$

Здесь $\mu_{\text{н}}$, $\mu_{\text{к}}$, μ — молекулярные веса нейтрального газа, кислорода и металла; l — теплота испарения металла; P^* — константа; P — полное давление в среде.

Если молекулярные веса окислителя и нейтрального газа близки между собою, последнее выражение упрощается:

$$n_{\text{пс}} = \left\{ 1 + \frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_{\text{п}}} \left[\frac{P}{P^*} \exp \left(\frac{l}{R^* T} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (8)$$

Используя выражения (6) и (8), интегрируем уравнение (2) с граничными условиями (3) и (4):

$$\bar{n}_{\text{п}} = n_{\text{пс}} \left\{ 1 - \frac{\text{Nu}}{2} \frac{\text{sh } aR}{\text{sh } aR_f} \frac{R_f}{R} \left[aR_f \text{cth } aR_f + \frac{\text{Nu}}{2} - 1 \right]^{-1} \right\}. \quad (9)$$

Порядок гетерогенной реакции окисления металла по кислороду лежит обычно в пределах $0 < \nu \leq 1$.

Рассмотрим решение задачи для трех значений $\nu \left(0; \frac{1}{2}; 1 \right)$. При

$$\nu = 0 \quad k_{s_0} = \frac{3}{r_s} (1 - \Omega) k_0 e^{-E/R^* T}.$$

Интегрируя уравнение (1) с граничными условиями (3) и (5), получим для этого случая

$$\bar{n}_{\text{к}} = n_{\text{к}_0} - (1 - \Omega) \frac{k_0 e^{-E/R^* T}}{\rho D} \left[\frac{1}{\Omega r_s} \frac{R_f^2 - R^2}{2} + \left(1 + \frac{R_f}{r_s} \right) \frac{2R_f}{\text{Nu}} \right]. \quad (10)$$

В случае первого порядка реакции $\nu = 1$

$$k_{s_1} = 3 \rho D A (1 - c) \bar{n}_{\text{к}} = \frac{1}{r_s^2} b^2 \bar{n}_{\text{к}} \rho D \Omega, \quad (11)$$

где A вычисляется по формуле (7), а

$$c = \left[1 + r_s (1 - \Omega) \frac{k_0 \exp(-E/R^*T)}{AD} \right]^{-1}.$$

Интегрирование уравнения (1) с граничными условиями (3) и (5) и выражением для скорости расходования кислорода (11) позволяет получить распределение средних концентраций кислорода и в этом случае:

$$\bar{n}_k = n_{kv} \frac{\text{sh } bR}{\text{sh } bR_f} \frac{R_f}{R} \left[\left(1 - \frac{2\Omega}{\text{Nu}} \right) + \frac{2\Omega}{\text{Nu}} bR_f \text{cht } bR_f + \frac{2(1-\Omega)}{\text{Nu}} \frac{R_f}{D} k_0 \exp(-E/R^*T) \right]^{-1}. \quad (12)$$

Сложнее становится решение задачи при $\nu = \frac{1}{2}$ и уже в определении связи между концентрацией кислорода $\bar{n}_k$ и концентрацией кислорода на поверхности частички n_{ks} делается упрощение на основании оценок. Вблизи пределов воспламенения, когда сравнительно невелики перегревы частицы над средой — для малых размеров r_s (порядка нескольких десятков микрон), при значениях концентраций $\bar{n}_k \gg 10^{-5}$ и любой порозности — с достаточной степенью точности можно положить $\bar{n}_k = n_{ks}$. Тогда скорость объемного потребления кислорода может быть представлена в виде

$$k_s = 3 \frac{r_s^2}{r_1^3} k^* \bar{n}_k^{1/2} \rho^{1/2}.$$

Вводя в уравнение (1) новую переменную u

$$\bar{n}_k = B^2 u = \left(\frac{3r_s^2}{r_1^3} \frac{k^*}{\rho^{1/2} D \Omega} \right)^2 u,$$

получим уравнение

$$u'' + \frac{2}{R} u' = u^{1/2}, \quad (13)$$

которое интегрируется приближенным методом. Асимптотическое решение при $R \rightarrow 0$ представляется в виде полинома 4-й степени. После подстановки решения в уравнение (13) и несложных преобразований последнего можно получить значения некоторых коэффициентов

$$u_{R \rightarrow 0} = a_0 + \frac{1}{6} a_0^{1/2} R^2 + \frac{R^4}{240}. \quad (14)$$

Для отыскания другого асимптотического решения ($R \rightarrow \infty$) подстановкой $\varphi = Ru$ уравнение (13) преобразуется к виду

$$\varphi'' = R^{1/2} \varphi^{1/2}. \quad (15)$$

Общее решение уравнения (15) ищется в виде

$$\varphi = V c R^\omega,$$

где V — произвольная функция.

Если при подстановке в уравнение (14) положить $V=1$, то коэффициент и показатель степени оказываются равными $c=1/400$, $\omega=5$. Анализ общего решения с этими коэффициентами показывает, что при стремлении R к бесконечности V асимптотически (без экстремумов) стремится к 1. Таким образом, второе асимптотическое решение уравнения (13) имеет вид

$$u_{R \rightarrow \infty} = \frac{R^4}{400}. \quad (16)$$

Интерполяционная формула для общего решения уравнения (13) (по (14) и (16)) записывается в виде

$$u = a_0 + \frac{1}{6} a_0^{1/2} R^2 + \frac{1}{400} R^4. \quad (17)$$

Неизвестный коэффициент a_0 находится из граничного условия (5) при использовании вполне оправданного предположения, что $r_s \ll R_f$:

$$a_0^{1/2} = \frac{R_f^2}{3} \left[-\left(\kappa + \frac{1}{4}\right) + \sqrt{\kappa^2 + \frac{8}{25} \kappa + \frac{1}{25} + \alpha n_{kv}} \right]$$

и

$$n_{kf} = n_{kv} + \frac{2\kappa}{\alpha} \left[\left(\kappa + \frac{4}{25}\right) - \sqrt{\kappa^2 + \frac{8}{25} \kappa + \frac{1}{25} + \alpha n_{kv}} \right]. \quad (18)$$

Использованы обозначения:

$$\kappa = \frac{\Omega}{Nu}; \quad \alpha = \frac{\Omega^2}{(1-\Omega)^2} \frac{r_s^2}{k^* R^4} \rho D^2.$$

Уравнение теплового баланса конгломерата частиц записывается в виде

$$\frac{R_f}{3} c_m \rho_m (1 - \Omega) \frac{dT}{dt} = Q_1 - Q_2, \quad (19)$$

где $Q_1 = q \frac{Nu_f D}{2R_f} (n_{kv} - \bar{n}_{kf})$ — тепловыделение; $Q_2 = \frac{Nu\lambda}{2R_f} (T_f - T_v) + l \frac{Nu_f D}{2R_f} \bar{n}_{kf} + \varepsilon \cdot 10^{-8} (T_f^4 - T_v^{*4})$ — теплоотвод; l — теплота парообразования металла; T_v , T_v^* — температура среды и излучающих стенок соответственно; ε — степень черноты поверхности частицы; σ — константа Стефана — Больцмана.

Связь между параметрами на пределе воспламенения находится из условий Семенова

$$Q_1 = Q_2; \quad \frac{dQ_1}{dT_f} = \frac{dQ_2}{dT_f},$$

приводящих к системе двух уравнений:

$$T_v = T_f + \frac{l q D}{\lambda} \bar{n}_{kf} - \frac{q D}{\lambda} (n_{kv} - \bar{n}_{kf}) + \frac{2 R_f \varepsilon \sigma \cdot 10^{-8} (T_f^4 - T_v^{*4})}{Nu\lambda}, \quad (20)$$

$$q \frac{d\bar{n}_{kf}}{dT_f} + l \frac{d\bar{n}_{kf}}{dT_f} = -\frac{\lambda}{D} - \frac{8 R_f \varepsilon \sigma \cdot 10^{-8}}{Nu\lambda} T_f^3.$$

Имея в виду (9), где $n_{kf} = \Lambda_1 n_{ps}$, получим

$$\frac{d\bar{n}_{kf}}{dT_f} = \Lambda_1 n_{ps}^2 \frac{\mu_n}{\mu_p} \frac{P}{P^*} e^{l/R^* T_f} \frac{l}{R^* T_f^2}.$$

Производные от концентрации кислорода по температуре для различных значений v имеют вид

$$v = 0, \quad \bar{n}_{kf} = n_{kv} - \Lambda_2 k^*; \quad \frac{d\bar{n}_{kf}}{dT_f} = -\Lambda_2 k^* \frac{E}{R^* T_f^2};$$

$$v = \frac{1}{2}, \quad \frac{d\bar{n}_{kf}}{dT_f} = -\frac{4\kappa}{\alpha} \frac{E}{R^* T_f^2} \left[\frac{(n_{kv} - \bar{n}_{kf}) \alpha}{2\kappa} - \frac{\alpha n_{kv}}{2 \sqrt{\kappa^2 + \frac{8}{25} \kappa + \frac{1}{25} + \alpha n_{kv}}} \right];$$

$$v = 1, \frac{d\bar{n}_{kf}}{dT_f} = - \frac{n_{kf}^2}{n_{kv}} \left[\frac{(1 - \Omega)^2}{Nu} \frac{R_f}{D} k_0 e^{-E/R^* T_f} \frac{E}{R^* T_f^2} + \right. \\ \left. + \frac{2\Omega R_f}{Nu} \left(\operatorname{cth} b R_f - \frac{b R_f}{\operatorname{sh}^2 b R_f} \right) \frac{db}{dT_f} \right]; \\ \frac{db}{dT_f} = \frac{bc^2}{2(1 - c)} \frac{r_s(1 - \Omega)}{AD} k^* \frac{E}{R^* T_f^2}.$$

Подставляя в уравнения (20) соответствующие значения концентраций и их производных, получим систему уравнений, связывающую температуру среды, содержание окислителя в окружающей среде и характеристики конгломерата (R_f , Ω , r_s) на пределе воспламенения.

Изложенная схема была применена для расчета предела воспламенения конгломерата частиц магния. Для этого металла ранее [2] расчетной обработкой опытных данных по пределам воспламенения целых частиц было получено уравнение скорости окисления по массе потребляемого кислорода

$$k = 2 \cdot 10^{31} \rho^{1/2} n_{K_0}^{1/2} \exp \left[- \frac{142000}{R^* T_f} \right] \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек.}$$

Расчет проводился при следующих значениях параметров и констант: $\Omega = 0,5$, $Nu = 2$, $r_s = 10 \text{ мк}$, $T_v = T_v^*$, $n_{kv} = 0,23$, $q = 9180 \text{ кал/г}$, $l = 31\,600 \text{ кал/моль} = 1300 \text{ кал/г}$; $c_p = 0,27 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$; $\lambda = 2 \cdot 10^{-4} (T/1273)^{0,75} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$; $\mu_n = 24,3 \text{ г/моль}$; $\mu_n = 28 \text{ г/моль}$; $P^* = 10^5 \text{ ата}$. Приведенный набор величин был близким к имевшим место в опытах [3] с прессованными цилиндрическими образцами магния.

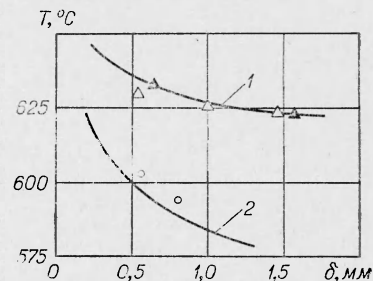
Расчетная зависимость для конгломератов показана на рисунке (кривая 2), там же нанесены опытные точки (кружки) из работы [3]. При использованных упрощениях соответствие расчетных и опытных данных следует признать удовлетворительным. Здесь же для сравнения приведена расчетная кривая 1 и соответствующие опытные точки, полученные на установке авторов [3] для единичных целых сферических частиц магния. Обращает на себя внимание различная крутизна зависимостей предельной температуры воспламенения от размера для целых частиц и конгломератов.

Представляет интерес зависимость предела воспламенения конгломерата от порозности его. Расчетные данные для $R_f = 500 \text{ мк}$:

Ω	$T_v, ^\circ\text{C}$
0	635
0,3	596
0,5	599
0,9	621
~ 1	740

Значения $\Omega = 0$, $\Omega \cong 1$ соответствуют целым единичным частицам с радиусом конгломерата $R_f(500 \text{ мк})$ и радиусом единичного зерна $r_s(10 \text{ мк})$ соответственно. Отметим существование минимума на кривой зависимости $T_v = T_v(\Omega)$.

Поступила в редакцию
26/VI 1972



ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 2.
2. А. С. Мочалова, Г. К. Ежовский и др. Третий всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1971.
3. Е. С. Озеров, И. И. Скворцов. ФГВ, 1971, 7, 2.

УДК 662.217.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ САЖИ В УСЛОВИЯХ БОМБЫ ПОСТОЯННОГО ОБЪЕМА

*В. Г. Кнорре, Т. Д. Снегирева, Т. В. Текунова, А. В. Чулков
(Москва)*

Специфика термического распада ацетилена во многом определяется обильным образованием твердой фазы углерода в виде сажи. В то же время ацетиленовая сажа находит широкое применение в различных областях промышленности, особенно в электротехнической, в силу ряда уникальных свойств. В связи с этим исследование ее свойств в зависимости от условий термического распада ацетилена имеет принципиальное и практическое значение.

Одним из важнейших свойств сажи является ее дисперсность. Основной целью настоящей работы явилось исследование влияния начального давления и длины реакционного пространства на дисперсность сажи, образующейся при термическом распаде ацетилена в бомбе постоянного объема.

Реакционное устройство представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд с внутренним диаметром 350 мм и высотой 4,5 м. Взрыв ацетилена инициировался пропусканием электрического тока через угольный стержень, расположенный в верхней части реакционного устройства. В нижней части имеется заглушка, в которую вмонтирован пьезокварцевый датчик давления, соединенный с осциллографом, для замера давления, развивающегося во время взрыва. Отбор проб газообразных продуктов реакции проводился через специальный патрубок, а для отбора пробы сажи снималась верхняя крышка реакционного сосуда и использовался специальный пробоотборник. Газ анализировался хроматографически на содержание водорода, ацетилена, метана, высших гомологов ацетилена.

Удельная поверхность сажи измерялась кинетическим методом [1]. Для некоторых образцов, кроме кинетического метода, удельная поверхность определялась методом БЭТ по адсорбции паров бензола.

Для получения записи давления, развивающегося во время взрыва, на осциллографе устанавливалась фотоприставка с аппаратом, затвор которого открывался непосредственно перед нажатием запала. Для согласования момента взрыва с началом развертки осциллографа, последний использовался в режиме самозапуска. Градуировка датчика давления проводилась в статических условиях.

Перед проведением рабочего опыта проводились 2—3 предварительные реакции с удалением сажи через нижний клапан за счет давления водорода, образующегося в результате реакции. После этого закачи-