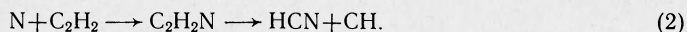
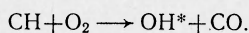


В электрическом разряде образуется активный азот. Для ацетилена возможна реакция [4]:

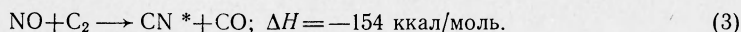


Таким образом, в пламени с разрядом концентрация радикала CN повышается (реакции (1), (2)), что приводит к возрастанию излучения радикала OH, который образуется в реакции [5]



Увеличение концентрации возбужденного гидроксила в разряде также можно объяснить и дополнительным возбуждением его электронным ударом, так как концентрация OH в пламени большая и составляет несколько процентов.

Исследовано также изменение интенсивности излучения радикалов в прикатодной и прианодной областях пламени с разрядом. Влияние разряда на интенсивность полос радикалов C_2 , CN и OH уменьшается от анода к катоду. Излучение же радикала CN, наоборот, уменьшается от катода к аноду, причем в прианодной области совсем отсутствует. Этот результат можно объяснить, если предположить, что в образовании радикала CN принимает участие окись азота. Атомарный азот, образующийся в разряде, в присутствии кислорода легко окисляется, образуя NO [6]. Благодаря процессу перезарядки тут же образуются положительные ионы NO^+ [7], которые устремляются к катоду и отдают ему свой заряд. Концентрация NO у катода повышается. Здесь может протекать реакция



При горении углеводородов с NO важным промежуточным продуктом являются радикалы CN, концентрация которых достигает высоких значений [8]. Этот факт также говорит в пользу реакции (3). В пламени без разряда концентрация NO очень мала [8], поэтому заметное излучение CN наблюдается только при длительном времени экспозиции.

Поступила в редакцию
27/XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Глушко, В. И. Твердохлебов. ФГВ, 1968, 4, 2, 215.
2. Е. Н. Борисов, Е. Н. Еремин. В сб. «Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах». М., «Наука», 1966.
3. G. Pannetier, A. Gaydon. Compt. Rend., 1947, 225, 1330.
4. G. Dugger, R. Weast, Sh. Heimal. Fifth Sympos. on Combustion, N. Y., 1955, p. 589.
5. H. Broida, A. Gaydon. Proc. Roy. Soc., 1953, A218, 60.
6. G. G. Mannela. Chem. Rev., 1963, 63, 1, 1.
7. A. Van Tiggelen. Bull. Soc. chim de France, 1961, 8—9, 21.
8. А. Г. Гейдон, X. Г. Вольфхарт. Пламя, его структура, излучение и температура. М., Металлургиздат, 1959.

УДК 536.461+546.27—31

ГАЗИФИКАЦИЯ ОКСИ БОРА

Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко, Л. А. Клячко,
Д. И. Полищук, В. Г. Шевчук
(Одесса)

Процессы воспламенения и горения частиц бора в значительной мере определяются состоянием и прежде всего диффузионной проницаемостью пленки окиси, образующейся на поверхности частиц [1]. Экспериментальные данные [1] свидетельствуют о том, что присутствие в окислительной среде водяного пара заметно понижает температуру воспламенения частиц бора. По-видимому, понижение температуры воспламенения связано с влиянием водяного пара на скорость газификации жидкой окиси бора.

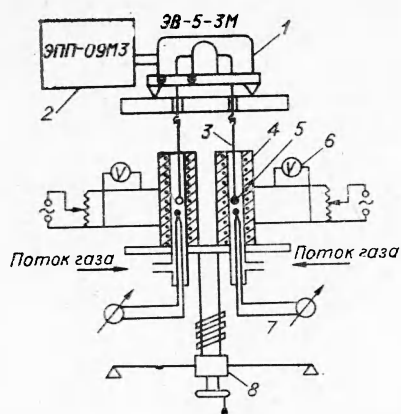


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — электронные весы; 2 — самописец; 3 — кварцевая нить; 4 — электронная нагревательная печь; 5 — капля окиси бора и противовес; 6 — терморегулятор; 7 — термопара; 8 — подъемное устройство.

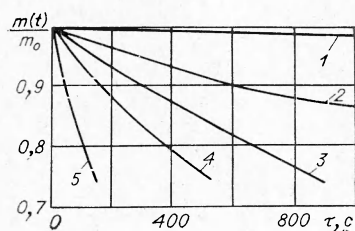


Рис. 2. Зависимость массы капли B_2O_3 от времени.

$T, ^\circ K$: 1 — 600, 2 — 800, 3 — 1000, 4 — 1200, 5 — 1400.

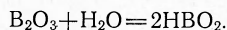
В связи с этим представляет интерес исследовать процесс газификации окиси бора. С этой целью была определена скорость убыли массы (скорость газификации) капли борного ангидрида в среде чистого водяного пара и в воздухе при температурах среды 600—1400° K.

Исследования проводились гравиметрическим методом путем непрерывного взвешивания. Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Сферическая частица B_2O_3 диаметром $2 \cdot 10^{-3}$ м уравнивалась на электронных двуплечих весах типа ЭВ-5-3М. Капля окиси и противовес (кварцевый шарик) одинакового диаметра, подвешенные на кварцевой нити диаметром 10^{-4} м, помещались в электронные нагревательные печи (внутренний диаметр 0,02 м) с помощью подъемного устройства. Температура в печах поддерживалась одинаковой с помощью терморегуляторов, что регистрировалось по показаниям хромель-алюмелевых термопар. Массовый расход газа измерялся реометром типа ММН и во всех опытах поддерживался постоянным ($2 \cdot 10^{-4}$ кг/с). Величина расхода определялась с относительной погрешностью до 5%. Начальная масса капли и ее изменение определялись с относительной погрешностью до 1%.

Время эксперимента выбиралось так, чтобы относительное изменение массы капли не превышало 0,27. При этом изменение силы, с которой поток газа действовал на каплю, не превышало 10%, т. е. не выходило за погрешность измерения.

На рис. 2. представлены экспериментальные кривые непрерывной записи изменения массы капли B_2O_3 в водяном паре. Заметное уменьшение массы капли наблюдается уже при температуре среды 600° K. Скорость убыли массы сильно зависит от температуры среды. В то же время во всем исследованном диапазоне температур газификация окиси бора в воздухе практически отсутствует¹.

Столь резкое отличие в скорости газификации окиси бора в воздухе и в водяном паре нельзя, по-видимому, объяснить ничем иным, как протеканием реакции между B_2O_3 (ж.) и H_2O (г.) с образованием летучей метаборной кислоты HBO_2 :



Указания о наличии такой реакции (с низким тепловым эффектом) имеются в литературе [3].

Для выяснения вопроса, в каком режиме идет реакция, и количественного описания процесса рассмотрим два предельных случая протекания реакции [4].

Реакция в кинетическом режиме. Полагаем, что кинетика реакции на поверхности соответствует первому порядку (по водяному пару). Тогда макроскопическая скорость реакции в кинетическом режиме выражается формулой:

$$W_1 = kC,$$

где W_1 — количество B_2O_3 , реагирующей на единице поверхности в единицу времени; C — концентрация реагирующего вещества в объеме; k — константа скорости химиче-

¹ При максимальной температуре газа ($T=1400^\circ K$) за время 2000с изменение массы не превышало погрешности измерения.

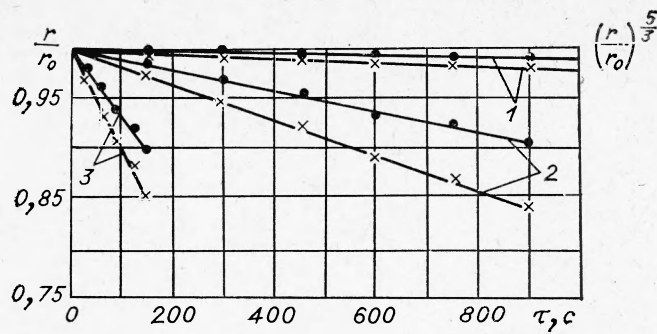


Рис. 3. Зависимость $\frac{r}{r_0}$ и $\left(\frac{r}{r_0}\right)^{5/3}$ от времени.
 $T, ^\circ\text{K}$: 1 — 600, 2 — 1000, 3 — 1400.

ской реакции на поверхности, зависящая от температуры по закону Аррениуса

$$k = z \cdot \exp(-E/RT).$$

Тогда количество окиси бора, прореагировавшей в единицу времени,

$$\frac{dm}{d\tau} = -4\pi r^2 L W_1, \quad (1)$$

где L — массовый стехиометрический коэффициент, r — радиус капли.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{r}{r_0} &= 1 - A\tau, \\ A &= \frac{L \cdot z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{r_0 \rho}, \end{aligned} \quad (2)$$

где r_0 — начальный радиус капли; ρ — плотность окиси бора.

Если реакция идет в диффузионном режиме, то макроскопическая скорость реакции выражается формулой

$$W_2 = \beta \cdot C.$$

Здесь β — коэффициент массоотдачи, определяемый выражением $\beta = \frac{\text{Sh} \cdot D}{2r}$; Sh — критерий Шервуда, D — коэффициент диффузии реагирующего вещества.

Количество борного ангидрида, прореагировавшего в единицу времени, найдем из уравнения

$$\frac{dm}{d\tau} = -4\pi r^2 L \frac{\text{Sh} \cdot D}{2r} \cdot C. \quad (3)$$

Зависимость $\text{Sh} = f(\text{Re})$ в рассматриваемом диапазоне изменения критерия Рейнольдса можно представить в виде [5]:

$$\text{Sh} = 1,35 \cdot \text{Re}^{1/3}.$$

Решение уравнения (3) в этом случае дает:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{5/3} &= 1 - B\tau, \\ B &= \frac{2,7 \cdot L \cdot D \cdot \nu^{1/3}}{(2r_0)^{5/3} \cdot \rho \cdot \nu^{1/3}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь ν — скорость газового потока, ν — кинематическая вязкость среды.

Экспериментальные зависимости $\frac{r}{r_0}$ и $\left(\frac{r}{r_0}\right)^{5/3}$ от времени, представленные на рис. 3,

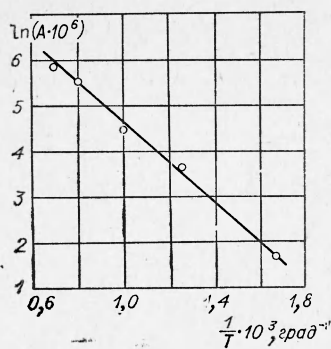


Рис. 4. Зависимость коэффициента A от температуры.

Обнаруженное в настоящей работе существенное различие в скорости испарения окиси бора в парах воды и в воздухе свидетельствует о том, что отмеченное в литературе понижение температуры воспламенения частиц бора при наличии водяных паров в окислительной среде связано прежде всего с их воздействием на испарение (газификацию) окисной пленки.

не дают возможности отдать предпочтение тому или иному закону протекания реакции на поверхности капли. Поэтому обратимся к экспериментальным зависимостям коэффициентов A и B в (2) и (4) от температуры водяного пара. (Термографирование капли B_2O_3 в процессе ее газификации показало, что в пределах точности метода $\pm 20^\circ$ температура капли не отличается от температуры газового потока.) Экспериментальные точки на рис. 4 вполне удовлетворительно аппроксимируются прямой линией, что свидетельствует о кинетическом режиме реагирования на поверхности капли B_2O_3 в водяном паре. (Экспериментальная зависимость коэффициента B от температуры существенно сильнее, чем это следует из формулы (4).) Полученные результаты позволили определить энергию активации реакции образования метаборной кислоты: $E=49,6$ кДж/моль (11,8 ккал/моль). Следует иметь в виду, что речь идет о некотором эффективном значении энергии активации, полученном в предположении о том, что реакция идет по первому порядку.

Поступила в редакцию
14/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Талли. В сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». Под ред. Саммерфилда. М., ИЛ, 1963.
2. А. Масек, J. McKenzie Semple. Combustion Science and Technology, 1969, 1, 3.
3. D. J. Meshi, W. A. Chupka, J. Berkowith. J. Chem. Phys., 1960, 33.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
5. Л. А. Клячко, А. В. Кудрявцев. ПМТФ, 1963, 6.