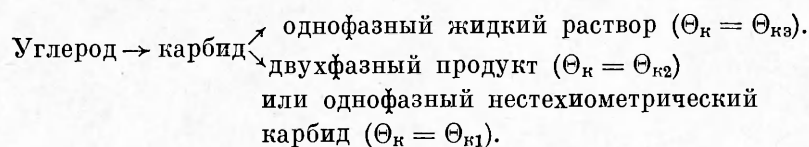


щих этапах реакции двух исключаящих друг друга путей последовательного превращения углерода, которые представляются следующей схемой:



Реализация обоих путей протекания реакции может достигаться, по-видимому, аналогично [14] организацией высоко- и низкотемпературного режимов зажигания, которые обеспечивали бы необходимые для этого соответствующие положения фигуративной точки  $\Theta_K - c_0$  на диаграмме состояния.

Авторы благодарят В. Н. Вилюнова, Б. И. Хайкина, К. Г. Шкадинского и А. Г. Истратова за интерес к работе и полезные советы.

*Поступила в редакцию  
21/XI 1980*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. Докл. АН СССР, 1980. 255, 3.
2. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. ФГВ, 1980, 16, 3, 113.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
4. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
5. Г. В. Самсонов, И. М. Вилицкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1977.
6. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян, К. Г. Шкадинский.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
7. В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1974.
8. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
9. Соединения переменного состава. Сборник/Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969.
10. Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов. ФГВ, 1981, 17, 4.
11. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
12. Т. С. Азатын. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1980.
13. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.
14. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев, Л. А. Жукова.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.

#### ГОРЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ БОРА В ХЛОРЕ

*В. В. Головки, Я. И. Вовчук, Д. И. Полищук  
(Одесса)*

В последние годы изучению горения бора уделяется большое внимание [1—5], причем подавляющее большинство работ посвящено анализу реагирования бора в кислородсодержащих средах. В настоящей работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследований горения одиночных частиц бора в атмосфере хлора.

Экспериментальные исследования кинетических характеристик горения бора проводились методом треков [6] на установке, конструкция

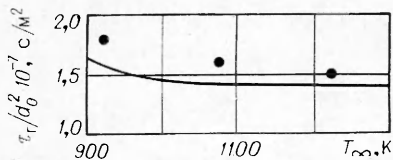


Рис. 1. Зависимость относительного времени горения  $\tau_r/d_0^2$  частиц бора от температуры среды ( $p=10^5$  Па;  $m_{\text{Cl}_2} = 1$ ).

которой обеспечивала возможность работы с таким агрессивным окислителем, как хлор. В опытах использовался кристаллический полидисперсный порошок бора с максимальным размером частиц не более  $5 \cdot 10^{-5}$  м.

Времена горения одиночных частиц бора получены на основе статистического метода, предложенного в работе [7]. Абсолютная погрешность в определении времени горения не превышала  $\pm 7 \cdot 10^{-4}$  с. Анализ экспериментальной зависимости времени горения бора от начального размера частиц показал, что связь времени горения и начального размера частиц ( $d_0$ ) имеет вид  $\tau_r = k \cdot d_0^{1.9}$ , что свидетельствует о диффузионном режиме реагирования. Это предположение подтверждается также и тем, что в опытах наблюдается весьма слабая зависимость времени горения от температуры среды (рис. 1). Некоторое отклонение от практически квадратичной зависимости времени горения от диаметра частиц, свидетельствующее о влиянии на процесс кинетических факторов, наблюдается в опытах лишь для частиц с  $d_0 < 20 \cdot 10^{-6}$  м.

Расчет процесса горения одиночной частицы бора в хлоре, выполненный в рамках квазистационарной диффузионной гетерогенной модели [8], с учетом образования лишь одного продукта  $\text{BCl}_3$  показал, что даже при комнатной температуре расчетная температура частицы существенно превышает температуру кипения бора, а вычисленные времена горения оказались более чем в два раза выше экспериментально полученных. В связи с этим оказалось целесообразным рассмотреть более сложную модель, учитывающую одновременное образование нескольких продуктов реакции и, прежде всего, низших хлоридов.

Предположим, что при горении бора образуется не только конечный продукт  $\text{BCl}_3$ , но и промежуточные  $\text{BCl}_2$  и  $\text{BCl}$ . В рамках квазистационарной диффузионной модели введем следующие предположения:

1) в каждой точке поля вокруг частицы устанавливается термодинамическое равновесие, которое определяется реакциями



2) на поверхности частицы бора термодинамическое равновесие газов с бором определяется реакциями



выбор которых вытекает из сравнения термодинамических констант равновесия всех возможных реакций бора с хлором;

3) коэффициенты диффузии окислителя и продуктов реакции имеют одинаковое значение;

4) тепловые эффекты реакций образования хлоридов из элементов  $\Delta H_i$  не зависят от температуры;

5) стефановским потоком и теплообменом излучением пренебрегаем, поскольку число молей в процессе реагирования изменяется незначительно и расчет проводится для частиц с  $d_0 < 10^{-4}$  м.

При сделанных допущениях запишем систему уравнений, описывающую процесс горения одиночной частицы бора в хлоре.

Уравнение теплового баланса для любой точки поля вокруг частицы:

$$-4\pi r^2 \lambda \frac{dT}{dr} = 1/2 I_{\text{BCl}} \Delta H_1 + I_{\text{BCl}_2} \Delta H_2 + 3/2 I_{\text{BCl}_3} \Delta H_3, \quad (1)$$

где  $I_i$  — полный поток  $i$ -го компонента;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $r$  — радиус частицы.

Уравнения материального баланса по хлору и бору

$$I_{\text{Cl}_2} + 1/2 I_{\text{BCl}} + I_{\text{BCl}_2} + 3/2 I_{\text{BCl}_3} = 0, \quad (2)$$

$$I_{\text{B}} = I_{\text{BCl}} + I_{\text{BCl}_2} + I_{\text{BCl}_3}. \quad (3)$$

Потоки газообразных компонентов находятся из уравнения диффузии

$$I_i = -4\pi r^2 \frac{\bar{D}P}{RT} \cdot \frac{dm_i}{dr}, \quad (4)$$

где  $m_i$  — мольная доля компонента в смеси;  $D$  — коэффициент диффузии;  $P$  — полное давление.

Уравнения термодинамического равновесия

$$k_1 = \frac{p_{\text{BCl}}^2}{p_{\text{BCl}_2}}, \quad k_2 = \frac{p_{\text{BCl}_2}^3}{p_{\text{BCl}_3}^2}, \quad (5)$$

$$k_3 = \frac{p_{\text{BCl}_2} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{p_{\text{BCl}_3}}, \quad k_4 = \frac{p_{\text{BCl}} p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{p_{\text{BCl}_2}}.$$

Здесь  $k_i$  — известные функции температуры. Система (1)—(5) интегрировалась при следующих граничных условиях:

$$r = r_k : T = T_k, \quad m_{\text{Cl}_2} = 0, \quad m_{\text{BCl}} = m_{\text{BCl}_k},$$

$$m_{\text{BCl}_2} = m_{\text{BCl}_{2k}}, \quad m_{\text{BCl}_3} = m_{\text{BCl}_{3k}};$$

$$r \rightarrow \infty : T = T_\infty, \quad m_{\text{Cl}_2} = m_{\text{Cl}_{2\infty}},$$

$$m_{\text{BCl}} = m_{\text{BCl}_2} = m_{\text{BCl}_3} = 0.$$

Здесь индекс  $k$  соответствует конденсированной фазе.

Время горения частицы бора получим, приравняв изменение массы частицы полному потоку бора (3) и проинтегрировав полученное выражение

$$\tau_r = \frac{\rho_B d_0^2}{8\mu_B \frac{\bar{D}P}{RT} \sum_{i=1}^3 m_i},$$

где  $\rho_B$ ,  $\mu_B$  — плотность и молекулярная масса бора;  $d_0$  — начальный диаметр частицы. Интегрирование системы (1)—(5) дает возможность найти распределение температуры (штриховая линия на рис. 2) и мольных долей компонентов газовой смеси (кривые 1—4) во всем поле вокруг частицы и на ее поверхности.

Расчетные распределения в чистом хлоре представлены на рис. 2. Как видим, на поверхности горячей частицы бора идет в основном об-

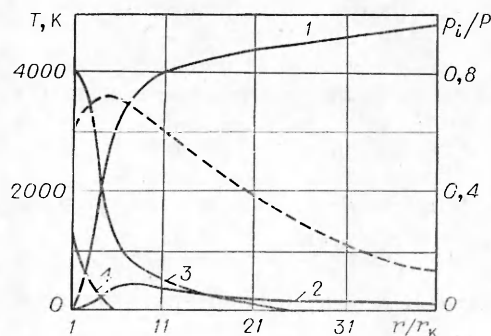
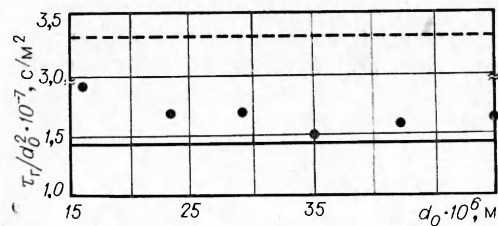


Рис. 2. Распределение температуры и парциальных давлений вокруг частицы бора при гетерогенном горении в хлоре с учетом образования промежуточных продуктов реакции ( $p = 10^5$  Па;  $T_\infty = 500$  К).

1 —  $m_{\text{Cl}_2}$ ; 2 —  $m_{\text{BCl}_3}$ ; 3 —  $m_{\text{BCl}_2}$ ; 4 —  $m_{\text{BCl}}$ .

Рис. 3. Зависимость относительного времени горения  $\tau_r/d_0^2$  частиц бора от начального диаметра ( $p=10^5$  Па;  $T_\infty=1200$  К;  $m_{Cl_2}=1$ ).



разование  $BCl_2$  и  $BCl$ , которые, диффундируя от поверхности частицы, догорают, образуя  $BCl_3$ . Максимуму концентрации  $BCl_3$  соответствует и максимальная температура.

Отметим, что увеличение начальной температуры среды на 1000 К не приводит к заметному изменению характера расчетных распределений. Уменьшение же концентрации хлора в среде существенно смещает равновесный состав продуктов сгорания на поверхности капли в сторону образования высших хлоридов  $BCl_2$  и  $BCl_3$ , поскольку расчетная температура горения сильнее зависит от содержания хлора, чем от температуры среды. Сравнение результатов расчета процесса горения бора в хлор- и кислородсодержащих средах [8] показывает, что температура горения бора в смеси  $0,2Cl_2 + 0,8N_2$  почти на 1000 К ниже, чем в составе  $0,2O_2 + 0,8N_2$ . Поэтому на поверхности частицы бора присутствует не только  $BCl_2$ , но и высший хлорид  $BCl_3$ , тогда как при горении в кислороде термодинамическое равновесие резко смещается в сторону образования низших окислов бора —  $BO$ ,  $B_2O_3$ .

Обратимся теперь к сопоставлению результатов расчета с экспериментом. Как видно из рис. 1 и 3, расчетные зависимости, полученные с учетом догорания в объеме (сплошные линии), хорошо согласуются с экспериментальными данными, что свидетельствует о справедливости предложенной модели. Для сравнения на рис. 3 штриховой линией приведены результаты расчета, выполненного по чисто гетерогенной модели горения. Видно, что учет образования промежуточных продуктов реакции существенно уменьшает расчетные времена горения одиночных частиц бора. Причина увеличения скорости горения заключается в том, что реагирование бора с хлором протекает не только на поверхности частицы, но и на значительном удалении от нее.

Представляет интерес сравнить времена горения равноразмерных частиц бора в хлор- и кислородсодержащих средах. Расчетные зависимости относительного времени горения от объемной концентрации хлора (кривая 1) и кислорода (кривая 2) [8] в смеси с инертным газом представлены на рис. 4. Как видим, несмотря на более высокую химическую активность хлора по сравнению с кислородом, в диффузионном режиме расчетная скорость горения бора в хлорсодержащей среде в 2—3 раза ниже, чем в кислородсодержащей. Это объясняется одновременным действием двух факторов: 1) средний коэффициент диффузии хлора в продуктах сгорания бора ( $5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с при  $T=293$  К и  $p=10^5$  Па) значительно меньше, чем кислорода ( $18,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с)<sup>1</sup>, 2) тепловыделение на

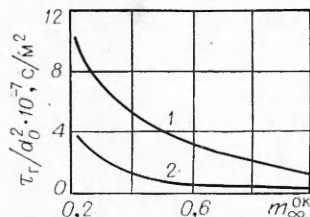


Рис. 4. Зависимость относительного времени горения  $\tau_r/d_0^2$  частиц бора от мольной концентрации окислителя в среде ( $p=10^5$  Па;  $T_\infty=500$  К).

<sup>1</sup> Коэффициенты диффузии рассчитывались по методике, предложенной в [9].

единицу массы бора при окислении до  $\text{BCl}_3$  (38,5 кДж/г) ниже теплового эффекта реакции бора с кислородом (55,7 кДж/г при окислении до  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [10].

Поступила в редакцию  
24/IX 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mašek, J. Semple. Comb. Sci. Techn., 1969, 1.
2. M. N. King. Comb. Sci. Techn., 1974, 8.
3. Л. А. Клячко, Д. И. Полищук и др.—В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
4. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др.—В сб.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
5. Ю. В. Фролов, Н. В. Обезьяев и др. Горение частиц бора. Препринт ИХФ АН СССР, 1977.
6. В. А. Федосеев.—В сб.: Физика аэродисперсных систем, Вып. 3. Киев — Одесса: Вища школа, 1970.
7. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.
8. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др. ФГВ, 1975, 2, 4.
9. Д. Гиршфельдер, У. Кертис, Р. Верд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И КОБАЛЬТА С ВОДОРОДОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

С. К. Долуханян, А. Г. Акопян, А. Г. Мержанов  
(Ереван)

В последние годы проявился значительный интерес к интерметаллическим соединениям типа АВ (где А — переходный или редкоземельный металл, В—Co, Ni, Fe), которые способны в значительном количестве поглощать водород [1]. Оказалось, что добавление второго компонента к металлам, образующим стабильные гидриды, в ряде случаев увеличивает сорбцию водорода выше значений, предельных для компонентов интерметаллида. Поэтому гидриды интерметаллидов перспективны как водородсодержащие материалы, которые легко диссоциируют при температурах 100—500°C и в будущем могут служить основой экологического топлива; перспективно также каталитическое применение гидридов интерметаллидов [2].

В данной работе рассмотрено гидрирование интерметаллидов на основе циркония и кобальта методом самораспространяющего синтеза [3]. Система цирконий — кобальт отличается многообразием фаз, таких как  $\text{Zr}_2\text{Co}$ ,  $\text{ZrCo}$ ,  $\text{ZrCo}_2$ ,  $\text{ZrCo}_4$ ,  $\text{ZrCo}_{11}$  [4]. Абсорбционные свойства этих соединений относительно водорода изучены ранее в [5], где установлено, что интерметаллиды, богатые кобальтом (с атомным содержанием Co > 66,6%), почти не поглощают водород. Анализ термодинамических данных [6] показал, что реакции гидрирования интерметаллидов экзотермичны (15—35 ккал/моль  $\text{H}_2$ ), поэтому оказалось возможным исследовать взаимодействие интерметаллидов с водородом в режиме горения.

В экспериментах использовались порошки циркония марки М-43 (ТУ 48-254-73) чистотой 99,9%, кобальта электролитического марки ПК-1