

При этом радикал HO_2 погибает на стенках отборника (вероятно, в результате реакции рекомбинации) и в масс-спектре не регистрируется. Это объяснение подтверждается данными работы [13], в которой в вакууме наблюдалось полное превращение HClO_4 в ClO_2 .

В заключение обратим внимание на преимущества совместного применения масс-спектрометрической и микротермопарной методик измерений при выяснении места действия катализатора в горящем порохе. Так, например, одни лишь термопарные измерения не позволили установить место действия катализатора CuO при 100 мм рт. ст.: как видно из таблицы, значения параметров Q и q_p при введении CuO не изменились. В то же время основанное на результатах обеих методик определение парциального давления HCl вблизи поверхности к-фазы показало интенсификацию процесса газификации к-фазы при введении в смесевую систему катализатора. Отметим характерную особенность рассматриваемых систем: в изученном интервале давления интенсификация разложения к-фазы при введении катализаторов сопровождается некоторым понижением T_p (несмотря на рост скорости горения).

*Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск*

*Поступила в редакцию
23/VIII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Зенин. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1962.
2. Р. М. Фристром, А. А. Вестенберг. Структура пламени. М., «Металлургия», 1969.
3. J. P owling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, 3.
4. J. A. Stein z, M. Summerfield. Low pressure burning of composite solid propellants. Propellant Manufacture, Hazard and Testing Symposium. Washington, 1969.
5. Н. Н. Ба х м а н, В. А. З а й ц е в и др. Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
6. О. Р. К о р о б е й н и ч е в, G. I. A n i s i f o r o v, A. G. T e r e s c h e n k o AIAA-paper, № 74—231.
7. P. Rosen. Potential flow of a fluid into a sampling probe, Yohn Hopkins Univ, Appl. Phys. Lab. Rept. CF-2248, Silver Spring, Md. 1954.
8. G. Y. Williams and R. G. Wilkins. Combustion and Flame 1973, 21, 325.
9. О. И. Лейпунский, А. А. Зенин, В. М. Пучков.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 74.
10. American Petroleum Institute. Research Project 44, mass — spectral Data, N. Y., 1952.
11. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 126.
12. Z. Krishnamurthy, F. A. Williams. 14-th Symposium (International) on Combustion, 151.
13. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко, В. В. Болдырев. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 7, 1663.

ГОРЕНИЕ СМЕСИ МОЛИБДЕНА И БОРА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, В. В. Болдырев

При осуществлении той или иной реакции синтеза в конденсированной фазе встает вопрос о путях, позволяющих управлять скоростью этой реакции. Применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1—5] указанную задачу можно разделить на две:

1) подбор условий, в которых имеет место горение, или, иными словами, увеличение скорости взаимодействия в такой степени, чтобы стал возможным режим самораспространения;

2) управление различными характеристиками процесса, в частности регулирование скорости горения.

Как известно [6—8], скорость горения можно увеличить, повышая температуру горения, что практически осуществляется путем повышения начальной температуры исходных веществ. Эта задача часто переплетается с первой. Так, в работе [9] показано, что без предварительного подогрева смеси Ti—Al, Mo—Al и др. не удастся поджечь. Снизить скорость горения можно, понижая температуру горения введением инертного разбавителя в смесь реагентов [7—9]. В ряде случаев введение такого разбавителя нежелательно, например, по причине снижения выхода целевого продукта.

Среди различных параметров, влияющих на скорость реакции между двумя (или несколькими) реагентами, находящимися при температуре синтеза в твердом виде, наряду с температурой процесса особо следует выделить еще один — поверхность контакта реагирующих веществ [10]. Массоперенос от одного компонента к другому при реакции в твердой фазе можно увеличить уменьшением размера реагирующих частиц, но в еще большей степени он может быть интенсифицирован, если в реакции будет участвовать газовая фаза, т. е. газообразные переносчики реагентов. В этом случае в массообмен вовлекается вся поверхность раздела фаз, что существенно интенсифицирует реакцию синтеза и приводит к увеличению скорости горения. Газообразные переносчики реагентов могут быть введены специально в инертную газовую среду, в которой происходит горение, а также образоваться путем возгонки или разложения компонентов, примесей или специально введенных в конденсированную фазу добавок. Один из возможных случаев — использование в качестве добавок окислителей, выделяющихся при термоллизе, кислорода, который будет окислять реагенты до способных переходить в газовую фазу окислов. По аналогии можно предположить, что, поскольку в смесях исходных порошков обычно содержится некоторое количество кислорода, введение в исходную смесь добавок-восстановителей будет способствовать снижению количества газовой фазы, участвующей в массопереносе, что в свою очередь приведет к уменьшению скорости реакции.

Цель настоящего исследования — выявление закономерностей действия тех и других добавок.

Для исследования была выбрана реакция получения моноборида молибдена: $Mo + B \rightarrow MoB$. Особенность данной системы состоит в том, что адиабатическая температура горения, равная 1750 К [11], ниже температур плавления реагентов и продуктов, а также эвтектической температуры в системе Mo—B¹. Кроме того, температура кипения молибденового ангидрида (1530 К [14]) меньше адиабатической температуры горения. Вследствие указанных причин действие кислородсодержащих добавок в смеси Mo+B должно быть особенно заметным.

В качестве добавок-окислителей были выбраны следующие соли: $KClO_4$, $KClO_3$, $KMnO_4$, KNO_3 и др., в качестве восстановителей — аммонийные соли бескислородных кислот (NH_4Cl , NH_4F и др.). Кроме того, проводились эксперименты по исследованию действия добавок, выделяющихся при разложении как окислитель (кислород), так и восстановитель (например, аммиак) — NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 и др. Количество вводимых добавок составляет 0,1—1% от веса смеси реагентов.

¹ Диаграмму состояния системы Mo—B см. в [12, 13].

Результаты химического анализа разных марок бора

Бор	Содержание, %	
	основной компоненты	кислорода
Аморфный	98,0	1,5—2,0
Аморфный, отмытый горячей водой	98,0	0,5—1,0
Мелкокристаллический. . .	99,2	0,1—0,3

Чистота исходного молибдена не менее 99,5%; бор применялся различной чистоты (см. таблицу). Все реагенты перед смешением промывались спиртом. Эксперименты по горению проводились в бомбе постоянного давления по обычной методике [5, 11] на цилиндрических образцах диаметром 1 см, с относительной плотностью 0,5.

В порядке проведения предварительных экспериментов исследовано влияние KClO_3 и NH_4Cl , выбранных по указанному выше принципу, на горение смесей $\text{Mo}+\text{B}$, содержащих бор различной чистоты. Результаты приведены на рис. 1.

Здесь и далее по оси абсцисс отложено количество добавки n (в молях на 1 моль получаемого борида). Во всех случаях хлорат калия увеличивает скорость горения. Эффективность действия добавки $u_{\text{доб}}/u$ [15] ($u_{\text{доб}}$ — скорость горения данной смеси, содержащей добавку, u — скорость горения этой же смеси без добавки) увеличивается при переходе от аморфного бора к мелкокристаллическому. Хлористый аммоний уменьшает скорость горения, причем в случае смеси, содержащей мелкокристаллический бор, прибавление незначительного количества NH_4Cl (0,05%) делало горение невозможным.

Дальнейшие эксперименты по горению проводились на смесях, содержащих аморфный бор, предварительно отмытый горячей водой и спиртом. Хотя указанный бор содержит больше кислорода, чем мелкокристаллический (см. таблицу), его выбор обусловлен возможностью вводить добавки, понижающие скорость горения, в количестве до 1%, что невозможно, как было показано, при использовании мелкокристаллического бора.

На рис. 2. приведены зависимости скоростей горения смесей $\text{Mo}+\text{B}$ от количества добавок в смесях. Наиболее велико увеличение скорости горения при введении перхлората калия. Аммонийные соли бескислородных кислот (NH_4F , NH_4N_3 , $\text{NH}_2-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, NH_4Cl) понижают скорость горения. Добавление двуокиси титана в количестве до 1% практически не изменяет скорость горения.

В ряде случаев зависимость скорости горения от количества добавок в смеси имеет более сложный характер (рис. 3). Так, при введении в смесь $\text{Mo}+\text{B}$ персульфата аммония скорость горения проходит через максимум, который отвечает содержанию добавки 0,1%. При дальнейшем увеличении количества персульфата (до 1%) скорость горения падает, оставаясь, тем не менее, выше скорости горения состава не содержащего добавок. Влияние сульфата аммония аналогично — скорость горения и в этом случае проходит через максимум, однако при содержании добавки

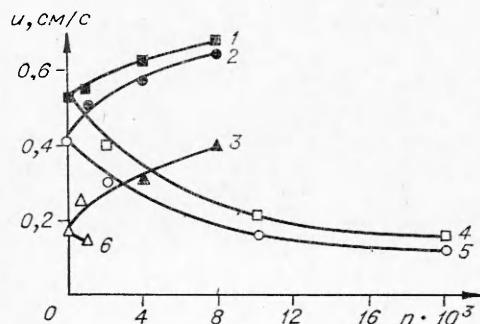


Рис. 1. Зависимость скорости горения смесей, содержащих бор разной чистоты, от KClO_3 и NH_4Cl .

KClO_3 : 1 — аморфный бор; 2 — аморфный бор, отмытый горячей водой; 3 — кристаллический бор; NH_4Cl : 4 — аморфный бор, 5 — аморфный бор после отмывки, 6 — кристаллический бор.

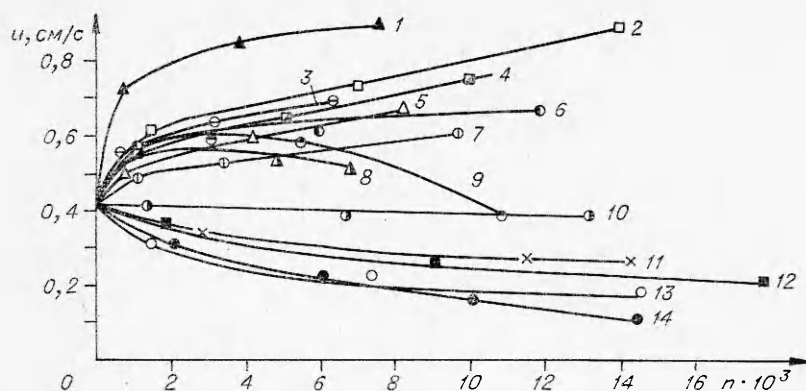


Рис. 2. Скорость горения смеси в присутствии различных добавок.

1 — KClO_4 ; 2 — NaNO_3 ; 3 — KMnO_4 ; 4 — KNO_3 ; 5 — KClO_3 ; 6 — NaN_3 ; 7 — NH_4NO_3 ;
8 — NH_4ClO_4 ; 9 — KCl ; 10 — TiO_2 ; 11 — NH_4F ; 12 — NH_4N_3 ; 13 — $\text{NH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$;
14 — NH_4Cl .

больше 0,35% скорость горения смеси меньше, чем без добавки.

На этом же рисунке показано влияние некоторых других соединений. Скорость горения зависит от соотношения групп окислителя и восстановителя в данном соединении. Это сопоставление может быть продолжено и на других системах. На рис. 2, 8, 9 приведены кривые, показывающие, как влияют на скорость горения перхлорат аммония и хлористый калий. Наблюдается та же картина — KClO_4 повышает скорость горения в гораздо большей степени, чем NH_4ClO_4 .

Подобные результаты получены также при сравнении действия нитратов (см. рис. 2, 6, 7). Нитрат натрия повышает скорость горения в большей степени, чем нитрат аммония. На этом же рисунке показано действие азиды натрия. В этом случае при введении 0,1% добавки наблюдается повышение скорости горения примерно в 1,4 раза; при дальнейшем увеличении количества вводимой добавки (до 1%) скорость горения повышается незначительно.

Полученные результаты показывают, что при введении в смесь $\text{Mo}+\text{V}$ окислителей, не содержащих аммонийную группу, скорость горения монотонно возрастает с увеличением процентного содержания добавки в пределах исследованного интервала (0,1—1%). Можно заметить, что в целом более сильные окислители повышают скорость горения в большей степени.

При добавлении в реакционную смесь аммонийных солей бескислородных кислот скорость горения монотонно падает с увеличением количества вводимой добавки. Представляется интересным сравнить действие NH_4F и NH_4Cl на горение с результатами исследования печного борирования титана в присутствии этих же добавок [16]. По данным [16] хлористый аммоний намного повышает скорость бори-

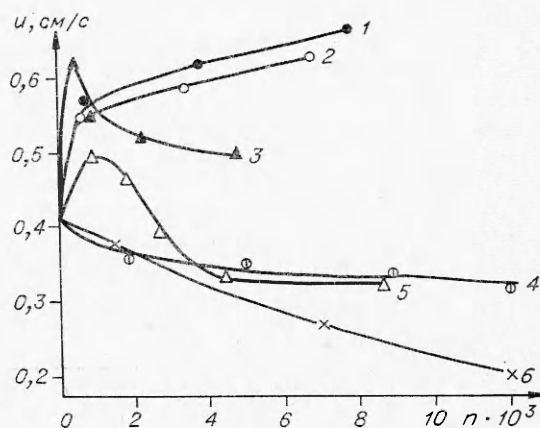


Рис. 3. Скорость горения смеси в присутствии добавок с различным отношением окислитель — восстановитель.

1 — с добавкой сульфата натрия; 2 — тиосульфата натрия; 3 — персульфата аммония; 4 — мочевины; 5 — сульфата аммония; 6 — тиомочевины.

рования, тогда как NH_4F практически не влияет на нее. Поскольку в [16] массоперенос через газовую фазу не осуществляется, указанные добавки действуют в конденсированной фазе, выступая как минерализаторы. В нашем случае хлористый аммоний снижает скорость горения в большей степени, чем NH_4F (см. рис. 2).

Добавки, в состав которых входят аммонийная группа и окислитель, влияют на зависимость скоростей горения от процентного содержания добавки по-разному. Как было показано, скорости горения смесей с персульфатом и сульфатом аммония (рис. 3), проходят через максимум, причем при содержании 0,5 и 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ скорости горения практически одинаковы. При введении NH_4ClO_4 и вначале резко возрастает, при содержании добавки 0,1% ее действие более заметное, чем при том же количестве KClO_3 . Однако при увеличении количества NH_4ClO_4 от 0,1 до 1% наблюдается даже некоторое понижение скорости горения. Нитрат аммония (см. рис. 2, 7) увеличивает скорость горения во всем интервале содержания добавки. Таким образом, в указанных случаях происходит наложение двух различных эффектов, описанных выше. Общий результат действия добавки, содержащей аммонийную группу и окислитель, будет зависеть от соотношения кинетических параметров реакций распада добавки, взаимодействия продуктов термического разложения и кислорода с порошкообразными реагентами.

Остановимся еще на одном аспекте, возникающем при изучении действия добавок, способствующих образованию газообразных промежуточных соединений. Как установлено в работе [11], смесь $\text{Mo}+\text{V}$ относится к типу систем «безгазового» горения [17]. Следует иметь в виду, что термин «безгазовое горение» характеризует главным образом способность системы реагировать без испарения реагентов и продуктов реакции при температуре горения. Наличие этих процессов может быть замечено при исследовании зависимости скорости горения от давления инертного газа [11, 17—20]. Если же имеют место процессы газообразования из конденсированных примесей или добавок, а эта стадия не является лимитирующей в широком диапазоне давлений, то изменение давления инертного газа может не привести к изменению скорости горения. Иное дело, если газ, в атмосфере которого проводят эксперименты, является в данных условиях инертным лишь по отношению к исходным реагентам и если его действие не сводится лишь к подавлению испарения реагентов. Если этот газ способен вступать в химическую реакцию с промежуточными газообразными соединениями, играющими важную роль в процессах массопереноса, уменьшая таким образом их концентрацию, то это должно сказаться как на появлении зависимости скорости горения от давления, так и на самих значениях скоростей горения, полученных при сжигании образцов в среде различных газов при одном и том же давлении.

С целью исследования этого возможного влияния были проведены эксперименты по горению смеси $\text{Mo}+\text{V}$ в среде аммиака. Результаты приведены на рис. 4, для сравнения на этом же рисунке приведены данные по измерению скорости горения указанной смеси в гелии. Об-

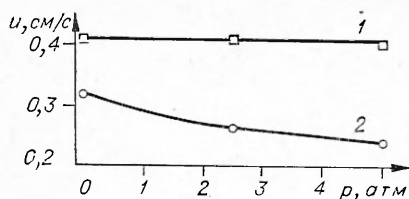


Рис. 4. Зависимость скорости горения от давления гелия (1) и аммиака (2).

разцы горели в автоколебательном режиме; наблюдалось уменьшение частоты пульсаций при повышении давления. При горении в аммиаке образцы покрывались белым налетом, который покрывал образцы через определенные интервалы в виде слоев. Частота пульсации, измеренная как число этих слоев на сантиметр длины, совпадает с частотой пульсаций, измеренной по

следу на фоторегистрограмме. Проводился также химический анализ сгоревших образцов на содержание азота, которого найдено менее 1%, причем главным образом в части образца, близкой к поверхности.

Таким образом, можно считать, что массоперенос через газовую фазу существенно увеличивает скорость реакции, что в свою очередь приводит к резкому увеличению скорости горения. Механизм действия исследованных добавок сводится как к увеличению концентрации газообразных промежуточных соединений (окислители — KClO_4 , KClO_3 , KMnO_4 и т. д.), так и к уменьшению их концентрации вследствие реакции с добавками-восстановителями (аммонийные соли, тиомочевина, аммиак). Уменьшение содержания кислорода в исходных компонентах путем очистки реагентов также приводит к уменьшению концентрации газообразных промежуточных соединений, что влечет за собой уменьшение скорости горения.

Следует иметь в виду, что интенсификация массопереноса за счет создания условий, благоприятствующих образованию газообразных промежуточных соединений, не единственный путь увеличения скорости реакции между твердыми веществами. Как следует из [10], образование жидкой фазы тоже способствует увеличению площади реакционной поверхности и поперечного сечения диффузионного потока. Подтверждением этого возможного действия жидкой фазы является увеличение скорости горения при введении хлористого калия, азиды натрия (рис. 5, 3), а также примерно одинаковое действие Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рис. 3, 1, 2 соответственно), хотя в этих двух соединениях соотношение окислителя и восстановителя различно.

В системах, где реагенты при высоких температурах находятся в жидком состоянии, некоторые ионы, например ионы Na^+ , оказывают определенное действие на снижение диффузионных затруднений процесса (см., например, [21]). Применительно к горению систем, содержащих при температуре горения жидкие реагенты, действие добавок изучено в работе [22], по сути дела единственной, посвященной исследованию действия солевых добавок (галогенидов металлов I—III групп периодической системы элементов) на горение термитов. Как отмечается в этой работе, действие указанных добавок может быть связано с растворением окиси алюминия, покрывающей частицы металла, и с их влиянием на величину контактной поверхности реагентов. Следует отметить, что добавки в работе [22] вводились в количестве от 1% и более.

Таким образом, в дополнение к основному процессу, происходящему в конденсированной фазе, вовлечение газовой фазы и массоперенос может существенно увеличивать скорость горения. Процессы массопереноса в системах, содержащих при температуре горения твердые реагенты, могут быть интенсифицированы также за счет вовлечения в массоперенос жидкой фазы. В случае, когда при температуре горения реагенты находятся в жидком состоянии, влияние газовой фазы может быть гораздо слабее или вообще отсутствовать. В этом случае скорость процесса может быть увеличена, очевидно, за счет введения добавок, оказывающих действие на снижение диффузионных затруднений процесса.

Авторы признательны А. Г. Мержанову и В. В. Александрову за интерес к работе и ценную дискуссию.

*Институт физико-химических основ
переработки минерального сырья
СО АН СССР,
Новосибирск*

*Поступила в редакцию
1/VII 1976 г.*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. СССР № 255221, 1967. Бюллетень изобретений, 1971, 10. Патент Франции № 7014363, 1970.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет ФИХФ АН СССР. Черногловка, 1970.
3. В. К. Прокудина, В. М. Маслов и др. Тезисы докл. на Всесоюзной конференции «Процессы горения в химической технологии и металлургии (Арзакан, 1973)». Черногловка, 1973.
4. И. П. Боровинская, Н. П. Новиков.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
6. Б. В. Новожилов, Докл. АН СССР, 1961, 141, 1, 151.
7. В. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3, 36.
8. А. П. Алдушин, А. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
9. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Тезисы докл. на Всесоюзной конференции «Процессы горения в химической технологии и металлургии (Арзакан, 1973)». Черногловка, 1973.
10. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакция в смесях твердых веществ. М., «Стройиздат», 1965.
11. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10.
12. К. И. Портной, Ю. В. Левинский и др. Известия АН СССР, Металлы, 1967, 4, 171.
13. К. И. Портной, В. М. Ромашов. Порошковая металлургия, 1972, 5, 48.
14. Физико-химические свойства окислов. Под ред. Г. В. Самсонова. М., «Металлургия», 1969.
15. Н. Н. Бахман, Л. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
16. Л. А. Сосновский, В. Д. Деркан, А. П. Эпик. Порошковая металлургия, 1973, 12, 41.
17. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
18. А. Г. Мержанов. Безгазовое горение. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногловка, 1974.
19. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, 24, 11, 1302.
20. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил. ФГВ, 1969, 5, 2, 277.
21. Э. Н. Мазурчук и др. Цветные металлы, 1970, 4, 32.
22. А. С. Дубровин и др. Известия АН СССР, Металлы, 1968, 5, 79.

СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ

В. А. Суюшев, В. Ф. Соколенко

Процесс стационарного диффузионного горения в турбулентном потоке газа в некоторый фиксированный момент времени можно рассматривать в гидродинамическом аспекте как сложное скалярно-векторное поле, которое представляет собой результат наложения и взаимодействия элементарных полей:

поля пространственного распределения скорости потока окислителя

$$\Phi_u = u(x, y, z, t) + u'(x, y, z, t);$$

поля флуктуирующей по пространству плотности

$$\Phi_\rho^c = \rho_c(x, y, z, t_0) + \rho_c'(x, y, z, t_0),$$

обусловленного турбулентным смешением окислителя с «холодным» горючим газом, инжектируемым в поток;

поля флуктуирующей по пространству плотности

$$\Phi_\rho^T = \rho_T(x, y, z, t_0) + \rho_T'(x, y, z, t_0),$$