

Для бихромата аммония значение B (условно — доля реакций, протекающих в конденсированной фазе) возрастает по мере уменьшения размера частиц, что может свидетельствовать о том, что реакция, определяющая скорость горения, протекает в конденсированной фазе.

Поступила в редакцию 3/XI 1982,
после доработки — 26/IV 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jager, G. Kruss, Ber., 1889, 22, 2034.
2. А. Ф. Капустинский, А. А. Шидловский. Известия сектора платины. Вып. 30, 31, 1955.
3. А. А. Шидловский, С. А. Оранжевев. ЖПХ, 1953, 26, 1, 25.
4. А. А. Шидловский. Известия вузов. Химия и химическая технология. 1960, 3, 3, 405.
5. А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов. Докл. АН СССР, 1971, 199, 6, 1296.
6. H. Kast. Z. schiess- u. sprg., 1927, 22, 6.
7. J. Taylor. Ind. Chem., 1948, 24, 289.
8. К. К. Андреев, А. П. Глазкова. Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 801.
9. А. П. Глазкова. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976.
10. А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
11. А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
12. R. Friedman, R. G. Nugent, K. E. Rumbel a. o. 6-th Symp. (Intern.) on Combustion. Reinhold, 1957.
13. B. V. Erofeev. — In: Reactivity of Solids/Ed. de Boer. Elsevier. Amsterdam, 1961.
14. Fischbeck, Spingler. Zeit. anorg. Chem., 1938, 235, 183; 1939, 241, 209.
15. D. Taylor. J. Chem. Soc., 1955, 1033.
16. B. Maneu, D. J. Apers, P. C. Capron. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 9, 2857.
17. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
18. А. Р. Glaskova. Explosifs, 1967, 1, 5.

О РОЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ПХА

Г. В. Иванов, В. Г. Сурков, Л. Н. Кармадонов, А. М. Викторенко
(Томск)

При горении бинарных смесей перхлората аммония (ПХА) с металлами частицы последних сгорают в факеле, так как температуры плавления и воспламенения большинства металлов выше температуры поверхности горения (~ 720 К).

Легкоплавкие металлы ($T_{пл} < 720$ К) в прогретом слое к-фазы будут расплавлены, при этом возникает вероятность реакций их расплава с ПХА, что может оказать существенное влияние на процесс горения смесей. Этот вопрос в литературе не освещен, что и послужило основанием для постановки данной работы.

В экспериментах использованы порошки Pb, Sn, Cd, In, имеющие $T_{пл}$ много ниже температуры поверхности горения чистого ПХА (см. таб.

Металл	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, К	$T_{ки}$, К	$T_{ки2}$, К	$Q \cdot 10^{-6}$ Дж/кг
In	7,28	429,4	2273	3573	3,18
Sn	7,29	504,9	2533	2123	1,18
Cd	8,65	593,3	1038	1832	1,13
Pb	11,34	590,4	2026	1789	0,616

Примечание. Q — теплота сгорания стехиометрических смесей ПХА с порошками металлов, измеренная по стандартной методике на калориметре КЛ-1; $T_{ки}$ — температура кипения металла; $T_{ки2}$ — температура кипения окисла.

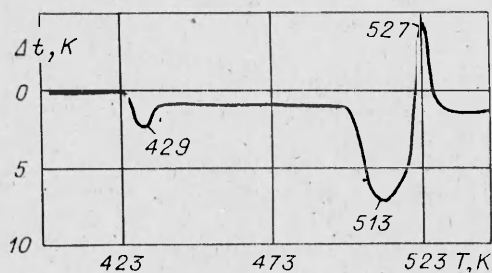


Рис. 1.

0,99. Образцы сжигали в бомбе постоянного давления в атмосфере азота в интервале давлений 1—90 атм, скорость горения регистрировали фоторегистратором ФР-11, результаты представлены на рис. 1, 2.

Протекание реакций между металлами и ПХА при медленном нагревании изучалось визуально с помощью бинокулярного микроскопа (увеличение 2—56). Исследуемые смеси насыпной плотности находились в выдуваемых из стекла тонкостенных чашках (10 × 5 мм), спай термонары в чехле из стеклянного капилляра вводился непосредственно в смесь. Проведен также дифференциально-термический анализ (ДТА) тепловых эффектов в нагреваемых смесях и качественный химический анализ продуктов реакций на содержание хлоридов металлов.

Эти наблюдения показали, что в случае In и Sn никаких реакций, кроме окисления металла, нет. На термограмме и визуально фиксируется плавление частиц металлов при соответствующих температурах (см. таблицу), фазовый переход в ПХА (помутнение и увеличение объема кристаллов), который при большом количестве металла в смеси сопровождается вспшкой (см. рис. 1). При небольшом содержании металла в смеси (до 10%) вспшка происходит при ~670 К, что соответствует началу экзотермического разложения ПХА. Таким образом, взаимодействие In и Sn с ПХА сводится к экзотермической реакции окисления, что приводит к вспшке смеси при медленном нагревании и обеспечивает горение запрессованных таблеток.

В смесях ПХА с Cd и Pb картина совершенно иная. В случае Cd при $T = 548$ К, т. е. до плавления металла, наблюдается растекание частиц ПХА, вспенивание и вспшка. Процесс протекает столь быстро, что часть частиц металла после вспшки остается переплавленной. В случае Pb картина отличается только температурами начала растекания ПХА (527 К) и вспшки (575 К). Эта разность температур позволила визуально зафиксировать последовательное образование на частицах свинца характерно окрашенной окиси (PbO) и ее растворение в ПХА.

В специально приготовленных смесях ПХА с оксидами кадмия и свинца картина аналогичная: окислы взаимодействуют с ПХА с образо-

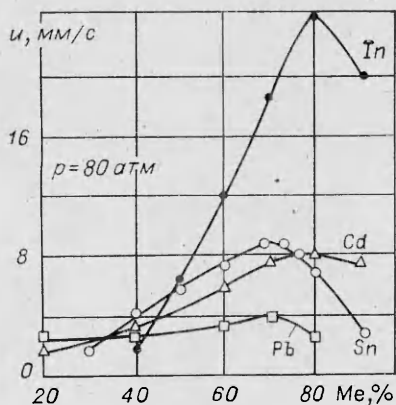


Рис. 2.

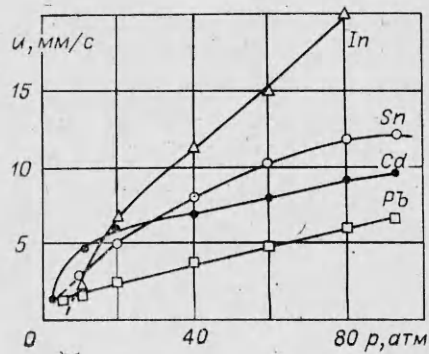


Рис. 3.

ваншем расплава, вспениванием и вспышкой последнего, причем продуктами реакции оказываются капли расплавленных металлов. По внешнему проявлению этот факт достаточно необычен: нагревание смеси сильного окислителя с окислом приводит к восстановлению последнего до металла, а смесь ПХА с металлом сгорает, но в продуктах сгорания остается чистый металл. Химические анализы показали наличие в продуктах сгорания смеси ПХА с кадмием окислов и хлоридов — до 30% по массе, в смесях со свинцом их содержание значительно меньше — 5—10%.

Эти наблюдения и имеющиеся литературные данные указывают на следующий механизм процесса: с ПХА реагирует окисная пленка на частицах металлов:



Перхлораты Cd и Pb, согласно [1], образуют с ПХА легкоплавкую эвтектику, которая вспенивается выделяющимися аммиаком и парами воды. Процесс разложения эвтектики экзотермичен, выделяющийся кислород окисляет очередные порции металла, и реакция ускоряется до вспышки.

Следует отметить, что распад чистых перхлоратов кадмия и свинца, согласно [2—4], протекает при более высоких температурах: $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ при 650 К [2, 3], $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ при 637 К [4], причем продуктом разложения является смесь окислов и хлоридов. Разложение же их эвтектик с ПХА происходит не только при более низких температурах, как отмечено выше, но и протекает по иному механизму — с выделением чистого металла.

Выделение чистых металлов наблюдается не только при плавном нагревании смесей; при горении в бомбе постоянного давления они фиксируются в виде мелких частиц в палете на стенках бомбы (1—30 атм), а при 80 атм в случае свинца в трубке остаются крупные капли или даже столбик металла под слоем шлаков — смеси окислов и хлоридов. Отсюда легко объясняется слабая зависимость скорости горения от соотношения компонентов в широких пределах (20—80%) для смесей ПХА со свинцом и кадмием (см. рис. 2) и способность к горению при атмосферном давлении (рис. 3). Эти металлы фактически играют роль катализатора горения ПХА. Вступая в реакцию, пройдя стадии образования окисла — перхлората — эвтектики, они в итоге выделяются в чистом виде (не считая части, переходящей в хлориды). Поэтому величина скорости горения, зависимость $u = f(p)$ (см. рис. 3) и теплоты сгорания мало отличаются от этих величин для горения чистого ПХА (в случае Pb).

Для кадмия характерен крутой рост скорости горения от давления в интервале $p = 1 \div 20$ атм. Вероятно, это связано с тем, что кадмий — металл легколетучий, горение его частично протекает за счет сгорания в парах и поэтому сильно зависит от давления.

При повышенных давлениях, согласно [5], подавляется испарение кадмия, горение в газовой фазе прекращается, ведущей становится стадия реагирования с ПХА в расплаве. Зависимость $u = f(p)$ приближается к таковой для смеси ПХА со свинцом. Индий — металл легколетучий (см. таблицу), и вид зависимостей $u = f(p)$ и $u = f(\alpha)$ характерен для горения ПХА с летучими горючими. Высокий уровень скоростей определяется достаточно большой калорийностью и малой теплотой испарения индия. Олово имеет вдвое более низкую калорийность и неспособно гореть в парах [6]. Основные реакции окисления протекают в ж-фазе между расплавом и газообразными продуктами разложения ПХА. Зависимость $u = f(p)$ в этом случае иная, а уровень скоростей горения соответственно существенно ниже.

*Поступила в редакцию 22/X 1982,
после доработки — 21/III 1983*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Болдырев, В. И. Мозжова. Кинетика и катализ, 1966, 7, 4.
2. В. Я. Росоловский, Н. В. Кривцов. ЖНХ, 1968, 13, 1.
3. F. Solimocy. Acta Chim. Acad. Sci. Hungary, 1968, 57, 1.
4. F. Solimocy, G. Braun. Acta. Chim. Acad. Sci. Hungary, 1967, 52, 1.
5. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. М.: Metallurgizdat, 1952.
6. N. M. Lauredean, I. Glassman. Comb. Sci. Techn., 1972, 3, 2.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

М. М. Китаин, Е. И. Катин
(Ленинград)

Имеется большое разнообразие разработанных методов расчета равновесного состава продуктов сгорания и адиабатической температуры горения и обширная библиография по этому вопросу [1]. Однако сходимость этих методов не обоснована, и применение их к расчету многофазных систем обычно вызывает существенные трудности. Попытки сведения к гомогенной системе путем замены конденсированных продуктов газобразными, аппроксимирующими их свойства (например, адаптация принятого в [1] метода для многофазного случая методом «больших молекул»), — довольно эффективные искусственные приемы, не вскрывающие, однако, существа особенности многофазных систем.

Теоретической основой для построения вычислительных алгоритмов задачи отыскания равновесных составов при заданных значениях температуры T и давления p служит работа [2], где показано существование и единственность ее решения и эквивалентность минимизации термодинамических потенциалов и решения системы уравнений закона действующих масс. Следует отметить, что все эти результаты относятся к случаю гомогенных систем.

Цель настоящей работы — рассмотрение математической модели термодинамического равновесия многофазных многокомпонентных систем и получение результатов, близких к полученным в [2], построение вычислительного метода, позволяющего найти равновесный состав при произвольных значениях параметров.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Физический смысл рассматриваемой задачи сводится к следующему: по заданному элементарному составу исходного продукта или смеси продуктов определить, какие вещества и фазы и в каких количествах будут присутствовать при заданных термодинамических параметрах состояния p и T (или v и T) в условиях химического и фазового равновесия. Очевидно, рассматриваемый набор веществ и фаз, характеризующий конкретную термодинамическую систему, должен быть выбран заранее, так что включенный в последование набор и действительно присутствующий в решении могут не совпадать. В качестве исходных данных, кроме эквивалентной формулы исходного состава в виде $X_{b_1}^{(1)}, X_{b_2}^{(2)}, \dots, X_{b_n}^{(n)}$, где $X^{(i)}$ — обозначение i -го элемента, а b_i — количество его атомов, требуется знание термодинамических функций всех входящих в рассмотрение веществ.

Введем необходимые обозначения. Пусть исследуемая система содержит $q + 1$ фазу, состоящую из идеальной смеси идеальных m_k веществ, где k — номер фазы, причем $k = 0$ соответствует газовой фазе. Несмешивающиеся конденсированные вещества образуют фазу с $m_k = 1$.