

Для проверки корректности аналитического решения (18) проводилось численное решение системы (10), (11) методом Рунге — Кутты четвертого порядка с автоматическим выбором шага интегрирования для следующих параметров задачи: $\eta = 50$, $k = 1,25$, $\chi c_k/c_0 = 1$, $\nu = 0,6$, $\gamma^{-1} = 1 \div 100$. Сравнение результатов численного счета и вычислений по формуле (18) представлено в таблице и на рисунке.

γ^{-1}	Δp		Погрешность формулы, %
	Численный счет	Аналитическая формула	
100	0,0131	0,0132	0
40	0,0331	0,0327	1,2
20	0,0662	0,0648	2,2
10	0,1325	0,1268	4,5
5	0,2650	0,2437	8,7
2	0,6625	0,5507	20,0
1	1,3250	0,9692	37,0

Как следует из таблицы, формула (18) позволяет оценивать уровень скачка давления для $\gamma \leq 0,2$. Результаты настоящей работы представляют интерес при расчете технических устройств, использующих горение пластинчатых зарядов конденсированного вещества [5]. Отметим, что из решения системы (16) аналогично получается выражение для скачка плотности:

$$\Delta \sigma(0) = \gamma(\eta - 1)/\eta,$$

$$\Delta \rho = \rho_k \frac{\alpha \beta S (T_s - T_H)}{u_0 V (1 - \beta T_H)}.$$

Скачок температуры в момент догорания может быть получен из уравнения состояния.

Поступила в редакцию 14/II 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Гостинцев, А. Д. Марголин. ПМТФ, 1964, 5.
2. Б. А. Райзберг, Б. Т. Ерохин, К. П. Самсонов. Основы теории рабочих процессов в ракетных системах на твердом топливе. М.: Машиностроение, 1972.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
4. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973.
5. Патент США № 3136122.

МЕХАНИЗМ ХЛОРИРОВАНИЯ ЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА

В. М. Гремячкин
(Москва)

Исследование механизма хлорирования частиц железа представляет интерес в связи с разработкой технологических процессов производства хлоридов железа. В процессе хлорирования могут образовываться хлористое железо $FeCl_2$ (весьма стабильное, но побочное соединение) и хлорное железо $FeCl_3$ (основной продукт производства) [1].

По существу хлорирование железа представляет собой горение частицы железа в хлоре. Разрабатываемые ранее модели горения частиц металлов касались алюминия, когда образование конденсированной окиси в газовой фазе носит предельно неравновесный характер [2, 3], горения частиц бора при высоких температурах среды [4] и хлорирования частицы алюминия [5], когда в газовой фазе нет конденсации и происходят только равновесные газофазные реакции.

При рассмотрении хлорирования частицы железа учет конденсации $FeCl_2$ в газовой фазе может оказаться необходимым, так как это соединение кипит при высокой температуре и может образовываться в конденсированном состоянии в газе вокруг хлорируемой частицы железа и на

ее поверхности. При хлорировании достаточно крупных частиц, для которых диффузионные потоки, обратно пропорциональные размеру частицы, много меньше скорости конденсации в газовой фазе, можно полагать, что вокруг частицы железа имеет место равновесие как между газообразными, так и между конденсированными продуктами реакций в каждой точке пространства [2]. Здесь, конечно, подразумевается только химическое равновесие, так как в газовой фазе происходят неравновесные процессы — диффузия и теплопередача.

Пусть имеется сферическая частица железа в покоящейся газообразной среде, состоящей из хлора, инертного газа и, возможно, хлоридов железа. Предположим, что на поверхности частицы имеется конденсированное хлористое железо, которое, однако, не препятствует гетерогенному взаимодействию железа с хлором, так как не образует (в жидком состоянии) сплошной пленки на поверхности частиц. Зная константы равновесия между всеми газообразными веществами в газе [6] и учитывая равновесие между газообразными и конденсированными веществами, можно рассчитать равновесный состав продуктов испарения непосредственно над поверхностью железа. Результат такого расчета показывает, что продукты состоят в основном из паров хлористого железа. Остальные компоненты, в том числе железо и хлорное железо, присутствуют в незначительных количествах.

Рассмотрим уравнения сохранения потоков атомов железа I_x и хлора I_y и тепла I_t в газе вокруг частицы железа в процессе хлорирования. В предположении о равенстве бинарных коэффициентов диффузии и при $Le = 1$ эти уравнения могут быть записаны в виде

$$\beta x - \xi^2 \frac{dx}{d\xi} + \frac{m_4}{\mu_4} I_c = I_x, \quad (1)$$

$$\beta y - \xi^2 \frac{dy}{d\xi} + \frac{n_4}{\mu_4} I_c = I_y, \quad (2)$$

$$\beta t - \xi^2 \frac{dt}{d\xi} + H_c I_c = I_t, \quad (3)$$

где введены обозначения: $\xi = r/R$ — координата; $\beta = uR/D$ — параметр, определяющий скорость стефановского потока; $x = \sum m_j z_j / \mu_j$ — суммарная концентрация атомов железа в железосодержащих компонентах в газе; $y = \sum n_j z_j / \mu_j$ — суммарная концентрация атомов хлора в хлорсодержащих компонентах в газе; $t = c_p T + \sum z_j H_j$ — полное теплосодержание газа; m_j и n_j — число атомов железа и атомов хлора в молекуле j -го вещества; I_c — поток конденсированного хлористого железа. Газовая фаза вокруг хлорируемой частицы может состоять из следующих веществ: Fe (относительная массовая концентрация (z_1), Cl (z_2), FeCl (z_3), FeCl₂ (z_4), FeCl₃ (z_5), Cl₂ (z_6) и инертного газа ($z_{ин}$).

Кроме приведенных уравнений сохранения (1)–(3) необходимо рассмотреть также уравнение неразрывности, которое для рассматриваемого случая имеет вид

$$\beta + I_c = \text{const}. \quad (4)$$

Граничные условия для решения приведенной системы уравнений

$$\xi = 1: \quad x = x^0, \quad y = y^0, \quad t = t^0;$$

$$\xi = \infty: \quad x = x^\infty, \quad y = y^\infty, \quad t = t^\infty.$$

Поток инертного газа равен нулю. Отсюда, учитывая, что сумма всех относительных концентраций веществ в газе равна единице ($z_{ин} = 1 - \sum z_j$), получим

$$\beta \sum z_j - \xi^2 \frac{d \sum z_j}{d\xi} = \beta. \quad (5)$$

Решение данной системы позволяет определить распределение всех газо-

образных веществ вокруг частицы и конденсированного хлористого железа в пространстве, если оно образуется в процессе хлорирования. Условие для решения данной системы уравнений — предположение о равновесии между всеми веществами в газе.

Наиболее общий случай структуры зоны конденсации в газовой фазе может быть представлен в виде: конденсат, образующийся вблизи поверхности, сносится газовым потоком от частицы железа; конденсат, образующийся вдали от поверхности, сносится газовым потоком к частице. На некотором расстоянии от поверхности частицы железа имеется зона накопления конденсата, в которой скорость стефановского потока обращается в нуль.

Разобьем все пространство вокруг частицы на две области: от поверхности частицы до зоны накопления конденсата (от $\xi = 1$ до $\xi = \xi_1$) и от зоны накопления конденсата до бесконечности ($\xi_1 \leq \xi < \infty$). В первой области введем переменную

$$\eta = \int_1^{\xi} \frac{\beta}{\xi^2} d\xi$$

и в уравнении неразрывности положим константу равной β_0 . Тогда после интегрирования (1)–(5) и удовлетворения граничным условиям на поверхности частицы найдем

$$x - \frac{m_4}{\mu_4} = \left(x^0 - \frac{m_4}{\mu_4} \right) e^{\eta - \eta_0} + \left(I_x - \frac{m_4}{\mu_4} \beta_0 \right) e^{\eta} (I_0 - I), \quad (6)$$

$$y - \frac{n_4}{\mu_4} = \left(y^0 - \frac{n_4}{\mu_4} \right) e^{\eta - \eta_0} + \left(I_y - \frac{n_4}{\mu_4} \beta_0 \right) e^{\eta} (I_0 - I), \quad (7)$$

$$t - H_c = (t^0 - H_c) e^{\eta - \eta_0} + (I_t - H_c \beta_0) e^{\eta} (I_0 - I), \quad (8)$$

$$\mu_1 x + \mu_2 y - 1 = e^{\eta - \eta_0} (\mu_1 x^0 + \mu_2 y^0 - 1), \quad (9)$$

где $\eta_0 = \int_1^{\xi_1} \frac{\beta}{\xi^2} d\xi$, $I = \int_{\eta}^0 \frac{1}{\beta} e^{-\eta} d\eta$; $I_0 = \int_{\eta_0}^0 \frac{1}{\beta} e^{-\eta} d\eta$.

Во второй области введем переменную

$$\eta = \int_{\xi_1}^{\xi} \frac{\beta}{\xi^2} d\xi$$

и в уравнении неразрывности обозначим константу β_{∞} ($\beta_{\infty} \neq \beta_0$, так как в стационарном случае зона накопления конденсата представляет собой сток конденсированного вещества и, следовательно, поток массы на этой зоне терпит разрыв). После интегрирования уравнений (1)–(5) с граничными условиями на бесконечности получим

$$x - \frac{m_4}{\mu_4} = \left(x^{\infty} - \frac{m_4}{\mu_4} \right) e^{\eta - \eta_{\infty}} + \left(I'_x - \frac{m_4}{\mu_4} \beta_{\infty} \right) e^{\eta} (I_{\infty} - I),$$

$$y - \frac{n_4}{\mu_4} = \left(y^{\infty} - \frac{n_4}{\mu_4} \right) e^{\eta - \eta_{\infty}} + \left(I'_y - \frac{n_4}{\mu_4} \beta_{\infty} \right) e^{\eta} (I_{\infty} - I),$$

$$t - H_c = (t^{\infty} - H_c) e^{\eta - \eta_{\infty}} + (I'_t - H_c \beta_{\infty}) e^{\eta} (I_{\infty} - I),$$

$$\mu_1 x + \mu_2 y - 1 = e^{\eta - \eta_{\infty}} (\mu_1 x^{\infty} + \mu_2 y^{\infty} - 1).$$

Запишем условия сшивки решений на границе двух рассматриваемых

мых областей по значению величин и по производной

$$\left(I_x - \frac{m_4}{\mu_4} \beta_0\right) = \left(I'_x - \frac{m_4}{\mu_4} \beta_\infty\right) = \frac{\left(x^\infty - \frac{m_4}{\mu_4}\right) e^{-\eta_\infty} - \left(x^0 - \frac{m_4}{\mu_4}\right) e^{\eta_0}}{I_0 - I_\infty}. \quad (10)$$

Аналогично записываются соотношения для I_y и I_t .

Потоки атомов железа, хлора и теплосодержания могут быть связаны со скоростями хлорирования железа W_m и испарения конденсированного хлористого железа с поверхности частицы железа W_c соотношениями

$$\frac{W_m}{\mu_1} + \frac{W_c}{\mu_4} = I_x, \quad (11)$$

$$\frac{n_4}{\mu_4} W_c = I_y, \quad (12)$$

$$W_m H_m + W_c H_c = I_t, \quad (13)$$

где H_m — полная энтальпия конденсированного железа.

Исключая из уравнений (11)–(13) W_m и W_c , после подстановки выражений для потоков из (10) получим соотношение

$$N = \frac{t^\infty - \mu_1 H_m x^\infty - \left(\frac{\mu_4}{n_4} H_c - \frac{\mu_1}{n_4} H_m\right) y^\infty}{\mu_1 x^\infty + \mu_2 y^\infty - 1} = \frac{t - \mu_1 H_m x - \left(\frac{\mu_4}{n_4} H_c - \frac{\mu_1}{n_4} H_m\right) y}{\mu_1 x + \mu_2 y - 1}. \quad (14)$$

Это уравнение при $x = x^0$, $y = y^0$, $t = t^0$ служит для определения температуры поверхности частицы железа в процессе хлорирования в зависимости от температуры и состава газа в окружающей среде. Как следует из (14), температура поверхности частицы не зависит от структуры зоны конденсации в газе, а определяется только условиями хлорирования.

В зоне конденсации, где имеется конденсированное хлористое железо, концентрация его паров является известной функцией температуры, а условие равновесия между газообразными компонентами в газовой фазе дает соотношение

$$z_6^{1/2} = K z_5 / z_4, \quad (15)$$

где K — константа равновесия реакции $\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ [6].

Как показывают оценки, в газовой фазе могут присутствовать в основном молекулярный хлор (z_6), хлорное железо (z_5) и хлористое железо (z_4), а концентрации остальных компонентов пренебрежимо малы. В этом случае можно записать

$$x = z_4 / \mu_4 + z_5 / \mu_5,$$

$$y = 2z_4 / \mu_4 + 3z_5 / \mu_5 + 2z_6 / \mu_6,$$

$$t = c_p T + z_4 H_4 + z_5 H_5 + z_6 H_6.$$

Из этих уравнений, а также условия равновесия (15) найдем

$$z_5 = \mu_5 \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right),$$

$$z_6 = 2 \frac{K^2}{z_4^2} \frac{\mu_5^2}{\mu_6} \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right)^2,$$

$$y = 3 \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right) + 2 \frac{z_4}{\mu_4} + 2 \frac{K^2}{z_4^2} \frac{\mu_5^2}{\mu_6} \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right)^2,$$

$$t = c_p T + z_4 H_4 + \mu_5 H_5 \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right) + H_6 \mu_5^2 \frac{K^2}{z_4^2} \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right)^2.$$

Подставляя эти выражения в (14), получим уравнения для определения

x по температуре

$$A \frac{K^2}{z_4^2} \frac{\mu_5^2}{\mu_6} \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right)^2 + B \left(x - \frac{z_4}{\mu_4}\right) + Cz_4 + D = 0, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 2 \left(\mu_2 N - H_m + H_c - \frac{\mu_5}{\mu_4} H_6 \right), \\ B &= \mu_5 N - 3(H_m - H_c) - 2 \frac{\mu_5}{\mu_4} H_5, \\ C &= \frac{1}{\mu_4} [-2H_4 - 2(H_m - H_c) + \mu_4 N], \\ D &= -\frac{1}{\mu_4} [2c_p T + 2(H_m - H_c) + \mu_4 N] \end{aligned}$$

— параметры, зависящие только от величины N .

Условие наличия действительных корней уравнения (16) записывается в виде

$$\frac{\mu_5 z_4^2}{4K^2 \mu_6^2} = (z_4 C + D) \frac{A}{B^2}. \quad (17)$$

Данное уравнение не является квадратным относительно z_4 , так как величины K и z_4 через температуру взаимосвязаны.

На рис. 1 представлено решение уравнения (17) в виде зависимости z_4 от N . Кривая ограничивает область I по температуре для различных значений N , в которой существует конденсированное хлористое железо. Можно видеть, что конденсация FeCl_2 в газе может происходить только при $N \leq 4 \cdot 10^{-4}$ и $T_\infty < 790 \text{ K}$ ($z_4 < 5 \cdot 10^{-4}$). При этом зона конденсации, начинаясь на некотором расстоянии от поверхности частицы металла, простирается вплоть до бесконечности, так что в этом случае конденсированное FeCl_2 должно присутствовать в окружающей среде. Исключение составляет только очень узкий диапазон значений параметра $N = 4,02 \cdot 10^{-4} \div 4,026 \cdot 10^{-4}$, в котором при $T_\infty < 700 \text{ K}$ возможно существование зоны конденсации, ограниченной с двух сторон, когда в окружающей среде конденсированное FeCl_2 отсутствует.

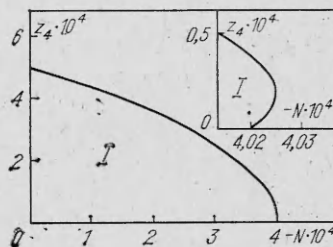


Рис. 1. Граница области существования конденсированного FeCl_2 в газовой фазе по температуре при различных условиях хлорирования частицы железа.

Таким образом, разработанная теория горения частицы металла с учетом равновесной конденсации окисла в газовой фазе показывает, что при хлорировании частицы железа процесс в широком диапазоне условий происходит без конденсации FeCl_2 в газовой фазе.

При отсутствии конденсации хлористого железа в газе вокруг частицы параметр, определяющий скорость стефановского потока, постоянен ($\beta = \beta_0$) и $I_c = 0$. Для этого случая из уравнений (6)–(8) можно получить

$$\begin{aligned} I_x &= \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} (x^0 - x^\infty e^{-\beta_0}), \\ I_y &= \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} (y^0 - y^\infty e^{-\beta_0}), \\ I_t &= \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} (t^0 - t^\infty e^{-\beta_0}). \end{aligned}$$

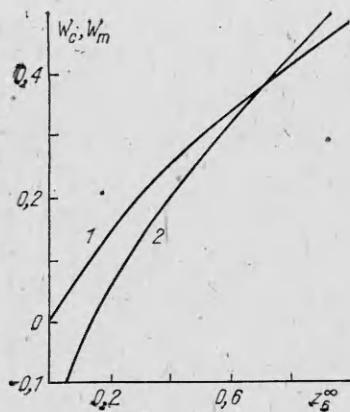


Рис. 2. Зависимость скоростей хлорирования частицы железа (1) и накопления конденсированного FeCl_2 на поверхности частицы (2) от содержания хлора в окружающей среде при $T_\infty = 900 \text{ K}$.

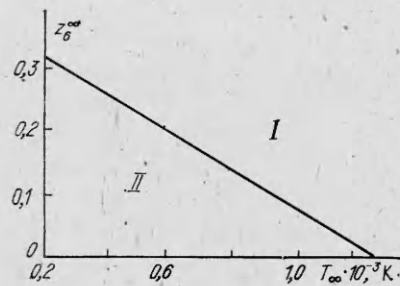


Рис. 3. Область условий хлорирования частицы железа, в которой не происходит накопления конденсированного FeCl_2 на поверхности частицы.

Подставляя найденные выражения для потоков и уравнения (11), (13) и разрешая их относительно скоростей хлорирования частицы железа W_m и испарения конденсированного FeCl_2 с поверхности частицы W_c , получим

$$W_m = \mu_1 \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} \left[\left(x^0 - \frac{1}{2} y^0 \right) - \left(x^\infty - \frac{1}{2} y^\infty \right) e^{-\beta_0} \right], \quad (18)$$

$$W_c = \frac{1}{2} \mu_4 \frac{\beta_0}{1 - e^{-\beta_0}} \left(y^0 - y^\infty e^{-\beta_0} \right). \quad (19)$$

Параметр β_0 может быть определен из решения уравнения диффузии для инертного газа (9)

$$e^{-\beta_0} = \frac{1 - \mu_1 x^0 - \mu_2 y^0}{1 - \mu_1 x^\infty - \mu_2 y^\infty}. \quad (20)$$

Таким образом, уравнения (18)–(20) и (14) определяют скорости процессов хлорирования и накопления конденсированного хлористого железа на поверхности частицы железа. На рис. 2 представлены зависимости W_m и W_c от содержания молекулярного хлора в окружающей среде. Для скорости хлорирования частицы железа может быть записано уравнение

$$4\pi\rho DRW_m = \frac{4}{3} \pi\rho_m \frac{dR^3}{dt}.$$

Отсюда время хлорирования частицы железа определяется выражением

$$t = \rho_m R_0^2 / 2\rho DW_m.$$

В зависимости от условий хлорирования конденсированное FeCl_2 может накапливаться или испаряться. Условие, разделяющее эти два режима, может быть найдено из (19) при $W_c = 0$. На рис. 3 в координатах температура окружающей среды — концентрация хлора в среде выделены две области, где накапливается (I) и испаряется (II) FeCl_2 с поверхности частиц. Можно видеть, что процесс хлорирования при отсутствии накопления конденсированного FeCl_2 на поверхности частицы осуществляется при небольшой концентрации хлора в среде.

Таким образом, в работе сформулирована модель горения частиц металла с равновесной конденсацией в газовой фазе. Показано, что при хлорировании частицы железа конденсация FeCl_2 в газовой фазе происходит только при его наличии в окружающей среде. Для случая отсутствия конденсации FeCl_2 в газовой фазе проведен расчет зависимостей времени хлорирования частицы железа и скорости накопления конден-

сированного FeCl_2 на поверхности частицы от содержания хлора в окружающей среде. Определены условия, при которых накопление конденсированного FeCl_2 на поверхности частицы отсутствует.

Автор выражает благодарность В. В. Струминскому за постановку проблемы и обсуждение полученных результатов.

Поступила в редакцию 20/XII 1983,
после доработки — 3/IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский. Основы химии и технологии безводных хлоридов. М.: Химия, 1970.
2. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ПМТФ, 1974, 4.
3. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1975, 11, 3.
4. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1979, 15, 6.
5. В. М. Гремячкин. Химическая физика, 1983, 10.
6. I. Varin, O. Knacke. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin/Heidelberg, N. Y.: Springer/Verlag, 1975.

ОБ ОЧАГОВОМ МЕХАНИЗМЕ ЗАЖИГАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВТОРИЧНЫХ ВВ МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ СВЕТОВЫМ ИМПУЛЬСОМ

Л. Г. Страковский
(Москва)

В настоящее время в литературе имеется значительное количество данных о воздействии лазерных импульсов на взрывчатые системы (например, [1—5]). В большинстве работ в качестве источника излучения используется лазер на неодимовом стекле (длина волны $\lambda = 1,06$ мкм), который обеспечивает возможность изменения интенсивности и длительности светового воздействия в широких пределах.

Вторичные ВВ обладают высокой прозрачностью на длине волны 1,06 мкм [3, 6], что обуславливает специфику их воспламенения. В работах [1, 3—5] отмечено, что при пороговых параметрах зажигания (иницирования) тэна гомогенный разогрев вещества составляет примерно несколько градусов, и для выяснения механизма процесса необходимо учитывать влияние сильнопоглощающих локальных неоднородностей — очагов. В [4, 5] проведен расчет пороговой плотности энергии иницирования азида свинца поглощающим сферическим очагом на основании критических условий зажигания холодного ВВ накаленным телом конечных размеров [7]. Такой подход справедлив только при использовании лазерных импульсов пикосекундной длительности, когда, как правило, $\tau_0 \ll t_a$ [3—5], где τ_0 — длительность импульса; t_a — время задержки воспламенения. При воздействии достаточно мощных лазерных импульсов миллисекундного диапазона время воспламенения меньше величины τ_0 . Излучение нагревает очаг в течение всего индукционного периода, и использование критического условия зажигания, основанного на представлении о конечной величине запаса тепла в очаге, является неправомерным.

Отметим, что температура поглощающего очага за время задержки зажигания может достигнуть очень высоких значений, при которых становится существенным выгорание вещества и процесс носит вырожденный характер [8]. Этот вопрос, который может представить значительный интерес при изучении механизма ударного и ударно-волнового иницирования (как и закономерности очагового зажигания в целом), в литературе не рассмотрен.

В настоящей работе на основании результатов экспериментального исследования зажигания тетрила и состава ТГ 40/60 миллисекундным