

ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 662.61

Горліченко М.Г.¹, Шевчук В.Г.¹, Німич А.В.¹, Поліщук Д.Д.²

¹Військова академія (м. Одеса), вул. Фонтанська дорога 10, Одеса, Україна, 65026,

²Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, Україна, 65082.

E-mail: polishchukdd@ukr.net

Низькотемпературне хлорування бору

В роботі приводяться результати експериментального дослідження хлорування бору при низьких (до 500⁰С) температурах і безпосередньої фіксації зміни маси взірців кристалічного бору за допомогою спеціальних ваг. Аналіз результатів дослідження підтверджує тезу про відсутність (незначний вплив) захисного бар'єру на швидкість перетворення. За отриманими даними, для умов можливого спалахування, розраховані наближені кінематичні сталі реакції бору з хлором у період передполум'яного розігріву.

Ключові слова: частинки, бор, хлорування, енергія активації.

Вступ. Починаючи з 60-х років минулого сторіччя фахівцями активно досліджувалась та аналізувалась можливість використання порошкоподібних металевих горючих, перш за все, алюмінію та бору, у якості високоенергетичних доданків до твердих ракетних горючих різного призначення. Це не проста проблема, оскільки обмежені габарити ракетних двигунів, здебільшого не дозволяють повною мірою реалізувати енергетичний потенціал металевого горючого внаслідок значного часу перетворення пального. Останнє пов'язано із високими значеннями температури спалахування частинок алюмінію та бору і характерного часу затримки їх спалахування та горіння. В свою чергу, це зумовлено захисними властивостями оксидного покриття, яке захищає метал від активного перетворення. Тому пошук шляхів усунення або послаблення захисних властивостей оксидної плівки є принципово важливим завданням для реалізації енергетичних можливостей металевого горючого.

Шляхи вирішення означеної вище проблеми можна розділити [1] на два типи. Перший – це використання алюмінію та бору у вигляді хімічних сполук, з легкозаймистим горючим (наприклад, полібориди магнію, бориди алюмінію розкислення оксиду або покриття поверхні металу захисним шаром полімеру чи оксиду іншого металу, що легко відділяється від поверхні, руйнується, стає пористим або перетворюється на інші речовини, які заважають взаємопроникненню горючого та окислювача).

Другий – це є зміна хімічного складу середовища за рахунок доданків до основного окислювача (кисню повітря), які також можуть суттєво впливати на властивості захисних бар'єрів, наприклад, не сприяють утворенню конденсованих продуктів. Серед останніх великий інтерес викликає хлор, оскільки він

входить до вмісту перхлоратів - складових паливних композицій, як окислювачів [2].

В роботі приводяться результати експериментальних досліджень процесів окислення (хлорування) кристалічного бору у хлорі.

Низькотемпературне хлорування бору. Процес низькотемпературного хлорування бору досліджувався за допомогою гравіметричного приладу, використання якого дозволяло безпосередньо визначати зміну маси реагуючого взірця в умовах контрольованих параметрів газового середовища[2]. Схематичне зображення приладу приведено на рис.1. Циліндричні взірці кристалічного бору ($d = 3 \cdot 10^{-3}$ м, $h = 3 \cdot 10^{-3}$ м) врівноважувались в однакових умовах на електронних вагах ЕМ-5-3М (заявлена точність реєстрації маси 10^{-5} г) циліндричним взірцем інертного кварцу. І реагуючий і інертний взірці підвішувались за допомогою однакових кварцових стержнів ($d = 3 \cdot 10^{-4}$ м) для виключення впливу підвісу на процес реагування. Взірці симетрично розташовувались у каналах ($d = 2 \cdot 10^{-2}$ м трубчастих циліндричних електронагрівальних печей. Таким чином забезпечувалась ідентичність умов в потоці газу і мінімізація інертного впливу середовища. Температура газу у точках розташування взірців вимірювалась платино-платинородієвими термодатчиками із діаметром спаю $\sim d = 5 \cdot 10^{-4}$ м, які не взаємодіяли із середовищем. Температура робочої зони задавалась та підтримувалась за допомогою відповідної електронної схеми з точністю до 2К. Розігрів взірців до заданої температури протікав інертно у атмосфері азоту. Подача хлору здійснювалась з балону через демпферну посудину із осушувачем (хлористий кальцій).

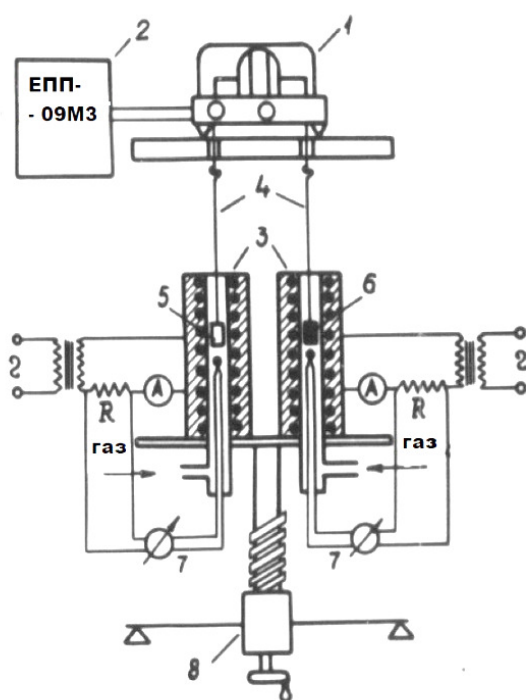


Рис.1. Схема експериментального стенду: 1 – електронні ваги, 2 -реєструючий прилад, 3 – електронагрівачі, 4 – кварцовий підвіс, 5 – взірець, який досліджується, 6 – кварцовий взірець (противага), 7 – термодатчик і терморегулятор, 8 – пристрій для підйому.

Масова витрата газу (потік) підтримувалась для всіх дослідів однаковою на рівні $2 \cdot 10^{-4}$ кг/с з точністю до 5%. Розбіжностей в умовах при зміні складу атмосфери не спостерігалось. Початкова маса взірця, який досліджувався, визначалась із відносною похибкою до 1%. Незначна зміна температури взірця під час дослідження практично не впливала на зміну конвективних потоків і не спотворювала значення показів ваг.

На рис.2 наведені експериментальні залежності маси взірця бору у хлорі. Як видно, зменшення маси з часом носить лінійний характер, що свідчить про

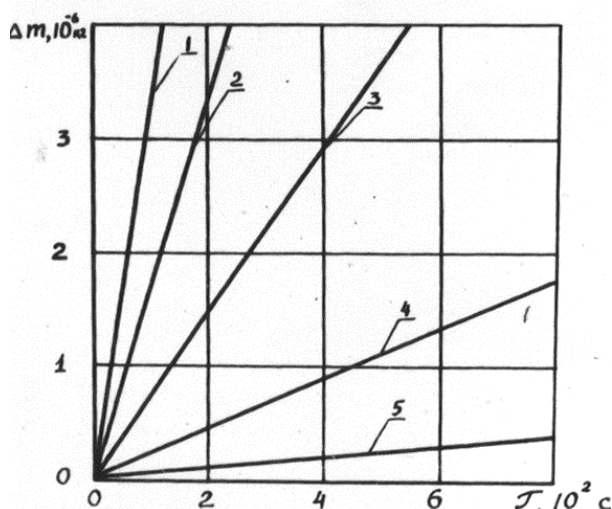


Рис. 2. Криві неперервного запису зміни маси взірця бору в хлорі:
1 – $T = 870\text{K}$; 2 – $T = 820\text{K}$; 3 – $T = 770\text{K}$; 4 – $T = 710\text{ K}$; 5 – $T = 570\text{K}$

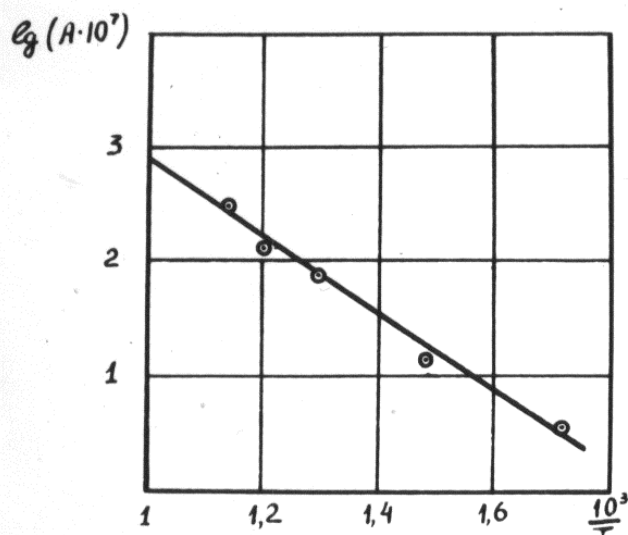


Рис. 3. Залежність логарифму швидкості реакції від зворотної температури.

відсутність будь-якої захисної плівки (бар'єру) на поверхні бору, тобто продукт реакції бора з хлором газоподібний. Розрахунок термодинамічних констант рівноваги усіх можливих реакцій бора з хлором показав, що в широкому інтервалі температур (до 2000K) найбільш вірогідним продуктом є газоподібний трихлорид бору – BCl_3 , що відповідає даним, які наведені у [3,4].

Таким чином, у дослідженому інтервалі температури процес реагування бору відповідає наступному рівнянню:



При температурі середовища нижче 770K швидкість реакції відносно мала, а вище – помітно зростає. Рвучке зростання реакції з температурою свідчить про кінетичний режим низькотемпературного хлорування бору. Отже, швидкість реакції (у припущенні першого порядку):

$$W_p = kC, \quad (1)$$

де W_p – кількість хлору, що прореагував на одиниці поверхні в одиницю часу, C – концентрація Cl_2 в об'ємі. Тоді для усього зразку:

$$\frac{dm}{dt} = -LSW_p \quad (2)$$

де L – масовий стехіометричний коефіцієнт.

Обробка результатів експерименту в координатах $\lg\left(\frac{dm}{dt}\right)$ і $\frac{1}{T}$, яка приведена на рис.3, дозволяє, в припущенні рівності температур на поверхні та у середовищі, визначити деякі ефективні значення для умовної реакції першого порядку - енергію активації $E = (60 \pm 4) \text{ кДж/моль}$ і передекспоненційний множник $k = 35 \text{ м/сек.}$

Висновки. Отримані таким чином результати можна, у першому наближенні, використовувати для подальших досліджень процесу спалахування бору у хлорі.

Література:

1. Ягодников Д.А. Горение порошкообразных порошков металлов в газодисперсных средах / Изд-во МГТУ им. Баумана, 2018. – 444с.
2. Садлий Т.П., Григоренко И.Н. Горение металлов в продуктах разложения перхлората аммония / в сб. Горение конденсированных систем. Черноголовка. ОИХФ АН СССР. – 1977. –С. 93-96.
3. Шевчук В.Г., Полищук Д.И., Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Осипов В.Б. Экспериментальное определение коэффициента диффузии кислорода в жидкой окиси бора // ФАС. – 1974.– №.10.–С. 69-71
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник.Т.2 / под ред. Глушко В.П.. – изд АН СССР, 1962. – 916 с.
5. Самсонов Г.В. и др. Бор, его соединения и сплавы. – Киев: Изд. АН УССР, 1960. - 589 с.

Gorlichenko M.G., Shevchuk V.G., Nimych A.V., Polishchuk D.D.

Low-temperature chlorination of boron

The paper presents the results of an experimental study of boron chlorination at low (up to 500°C) temperatures and direct recording of changes in the mass of crystalline boron samples using special weights. The analysis of the research results confirms the thesis about the absence (insignificant effect) of a protective barrier on the conversion rate. According to the obtained data, for conditions of possible ignition, approximate kinematic constants of the reaction of boron with chlorine during the period of pre-flame heating were calculated.

Key words: particles, boron, chlorination, activation energy.