

Рис. 5. Давление в лобовой точке и тепловые характеристики факела.

ется в набегающем потоке и поддерживается, с одной стороны, только диффузионным подводом паров к фронту факела, а с другой — смешанным (конвективным и диффузионным) подводом окислителя.

Глубина оплавления тела заметно убывает с ростом интенсивности горения. Этот результат понятен, если принять во внимание увеличение с ростом числа M теплового потока Q_0 к поверхности расплава в лобовой точке тела (см. рис. 5). Усиление теплоподвода сопровождается ростом утечки теплоты в расплав и соответственно увеличением в нем крутизны температурного профиля. Это обстоятельство при практически неизменных температурах на границах пленки означает сокращение ее толщины.

Теплонапряженность поверхности тела в окрестности лобовой точки определяет тепловое состояние тела и находится по интегральной формуле

$$Q_0 = \alpha(T_{\phi} - T_0).$$

Коэффициент теплоотдачи от факела к телу α обычно определяется числом Нуссельта: $Nu = \alpha l / \lambda_1$ ($l = a_1 / v_{1*}$ — линейный масштаб). Тогда

$$Q_0 = Nu c_{p1} \rho_1 |v_{1*}| (T_{\phi} - T_0). \quad (44)$$

Формулу для вычисления Nu легко получить, определяя Q_0 с помощью (37) и (39) и подставляя результат в (44) (см. рис. 5):

$$Nu = \frac{(\Omega - \beta) \rho_2 v}{\beta \rho_1 |v_{1*}|}.$$

Отметим в заключение, что полученная информация хотя и не дает полной картины распределения тепловых, диффузионных и гидродинамических величин вблизи тела, однако позволяет оценить их изменение в той области течения, где процессы тепло- и массопереноса наиболее интенсивны. Именно эти оценки, как правило, представляют наибольший практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маззи Р. Дж. РТК, 1963, 9, 182.
2. Fendell F. E. J. Fluid Mech., 1980, 21, 2, 281.
3. Сухов Г. С., Ярин Л. П. ФГВ, 1980, 16, 6, 87.
4. Сухов Г. С., Ярин Л. П. ФГВ, 1985, 21, 1, 3.
5. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. — М.: Наука, 1974.
6. Хейз У. Д., Пробетин Р. Ф. Теория гиперзвуковых течений. — М.: ИЛ, 1962.

Поступила в редакцию 6/XI 1986

К УЧЕТУ АНОМАЛЬНОСТИ В РЕАГИРОВАНИИ УГЛЕРОДА С ГАЗАМИ

В. Н. Кулёв

(Москва)

Экспериментальные данные по реагированию углерода с газами (O_2 , CO_2 , H_2O) свидетельствуют о существовании в области высоких температур аномального изменения скорости реакции [1—7]. Аномальность

проявляется в том, что с ростом температуры скорость реагирования, отклоняясь от нормального нарастания, уменьшается, достигает минимума и затем вновь нарастает. Большинство данных свидетельствует о том, что область аномального изменения скорости лежит в пределах температур 1800—2300 К. В настоящее время при объяснении аномальности называется довольно широкий круг возможных причин этого явления [1—7]. Вместе с тем следует признать, что предложенные разными авторами объяснения не всегда соответствуют имеющемуся экспериментальному материалу.

В данной работе для объяснения аномального характера взаимодействия углерода с газами предлагается гипотеза двухфазного реагирования, которая допускает одновременное существование двух механизмов окисления углерода: а) через удар активированной молекулы газа; б) через адсорбцию молекулы газа и реагирование в адсорбированном состоянии.

Согласно предлагаемой гипотезе, суммарную скорость расходования углерода можно представить в виде

$$k_s^C = b(k_{\pi}c_{\pi} + kc), \quad (1)$$

где k_{π} — константа скорости реакции с адсорбированными молекулами газа, 1/с; k — константа скорости реакции с молекулами, находящимися в объеме, м/с; c_{π} — концентрация адсорбированных молекул на поверхности углеродного тела, моль/м²; c — концентрация реагирующего газа вблизи поверхности углеродного тела, моль/м³; b — стехиометрический коэффициент, кг/моль.

Для адсорбирующихся молекул, которые расходуются на реагирование и на десорбцию, можно записать

$$k_{ac}(c_{\pi}^0 - c_{\pi}) = k_{\pi}c_{\pi} + k_{\pi}c_{\pi}, \quad (2)$$

где k_a — константа скорости адсорбции, м³/(моль · с); k_d — константа скорости десорбции, 1/с; c_{π}^0 — предельное значение c_{π} , предопределяемое концентрацией активных центров на поверхности углеродного тела, моль/м².

При подстановке c_{π} из (2) в (1) нетрудно получить

$$k_s^C = bkc(1 + B), \quad (3)$$

$$B = \frac{k_{\pi}}{k} \frac{c_{\pi}^0}{\left(c + \frac{k_{\pi} + k_d}{k_a}\right)}. \quad (4)$$

Из (3) видно, что в отличие от традиционной формы записи, она содержит дополнительный параметр B , который в общем реагировании углерода учитывает вклад взаимодействия с адсорбированными молекулами газа. Исходя из структуры (3), можно утверждать, что аномальность в реагировании углерода с газами может быть учтена механизмом двухфазного взаимодействия, если при больших начальных значениях B в интервале соответствующих температур T будет иметь место уменьшение B до величин, близких к нулю. Такое сочетание вполне вероятно, и его можно представить следующим образом.

При умеренных значениях T реагирование идет через адсорбцию (в уравнении (3) $(1 + B) \gg 1$). По мере возрастания температуры все более заметной становится роль десорбции молекул газа. В области, соответствующей аномальности, скорость десорбции возрастает настолько, что практически устраняет реагирование в адсорбированном слое и уменьшает тем самым величину k_s^C . Формально в (3) этому будет соответствовать уменьшение B (например, за счет увеличения k_d). При высоких T и $B \approx 0$ реагирование углерода происходит в основном по схеме удара активированной газовой молекулы. Дальнейшее повышение T

в этих условиях будет приводить к росту k_s^C за счет увеличения константы скорости k .

Структура формулы (3) свидетельствует также о принципиальной возможности учесть и такой экспериментальный факт, как исчезновение аномальности после устранения некоторой части активных центров углеродного образца (данные [2]): из-за малого количества активных центров величина c_{II}^0 будет мала, в связи с чем и B будет иметь значения, недостаточные для проявления аномального изменения скорости реагирования. Следует, однако, отметить, что наличие в (3) и (4) параметра, выражающего концентрацию газа у поверхности углеродного тела (который не поддается прямому определению), делает эти выражения малоприменимыми для практических расчетов.

Преобразуем (3) и (4), представив скорость реагирования углерода через поток газа, поступающего к поверхности тела молекулярной диффузией:

$$k_s^C = bm = b\beta(c_0 - c), \quad (5)$$

где m — поток реагирующего газа к поверхности углеродного тела, моль/(м² · с); β — коэффициент массообмена, м/с; c_0 — концентрация реагирующего газа в объеме за пределами пограничного слоя, моль/м³.

Объединяя (3) и (5), получим выражение для концентрации реагирующего газа вблизи поверхности углеродного тела

$$c = c_0 \left/ \left[\frac{k}{\beta} (1 + B) + 1 \right] \right. \quad (6)$$

Подстановка (6) в (3) дает формулу для расчета скорости реагирования углерода через концентрацию реагирующего газа в объеме c_0 , химическое ($1/[k(1+B)]$) и диффузионное ($1/\beta$) сопротивления

$$k_s^C = \frac{bc_0}{\left[\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k(1+B)} \right]} = \frac{bkc_0}{\left[\frac{k}{\beta} + \frac{1}{(1+B)} \right]}, \quad (7)$$

а в (4) —

$$B \frac{c_0}{\frac{k}{\beta} (1+B) + 1} + B \frac{k_{II} + k_{II}}{k_a} - c_{II}^0 \frac{k_{II}}{k} = 0. \quad (8)$$

После соответствующих преобразований из (8) получается алгебраическое уравнение

$$B = \frac{p}{2} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{q}{p^2}} - 1 \right], \quad (9)$$

$$p = \frac{\left[1 + \frac{k_{II} + k_{II}}{k_a c_0} \left(\frac{k}{\beta} - 1 \right) - \frac{k_{II} c_{II}^0}{k c_0} \frac{k}{\beta} \right]}{\frac{k_{II} + k_{II}}{k_a c_0} \frac{k}{\beta}}, \quad (10)$$

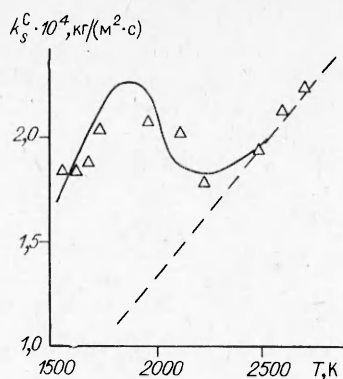
$$q = \frac{\left[\frac{k_{II} c_{II}^0}{k c_0} \left(\frac{k}{\beta} + 1 \right) \right]}{\frac{k_{II} + k_{II}}{k_a c_0} \frac{k}{\beta}}. \quad (11)$$

Полученные соотношения (7), (9)–(11) аналитически выражают механизм двухфазного реагирования углерода и могут быть использованы при обработке экспериментальных данных, а в дальнейшем — и в практических расчетах взаимодействия углерода с газами.

Пример обработки экспериментальных данных с проявлением аномальности в реагировании углерода представлен на рисунке. Экспериментальные точки — данные, заимствованные из [1] (реагирование гра-

Фитового шарика с кислородом в условиях: $[O_2] = 4,6\%$, скорость обтекания $1,53$ м/с. Сплошная линия — результат расчета по (7), (9) — (11) при следующих значениях определяющих параметров:

$$\begin{aligned} k &= 0,904 \exp(-64300/RT), \\ k_a &= 2,47 \cdot 10^5 \exp(-2130/RT), \\ k_n &= 4,31 \cdot 10^3 \exp(-23820/RT), \\ k_d &= 3,1 \cdot 10^{11} \exp(-258400/RT), \\ c_n^0 &= 8,3 \cdot 10^{-6}. \end{aligned} \quad (12)$$



Штриховой линией обозначена аналитическая зависимость, полученная при тех же кинетических константах, но при уменьшенном числе активных центров адсорбции ($c_n^0 = 0,83 \cdot 10^{-6}$ моль/м²). Данные, представленные на графике, наглядно демонстрируют пригодность найденных выражений (7), (9) — (11) для описания процесса реагирования углерода в зоне проявления аномальности, убедительно показывают способность предложенного механизма отображать факт исчезновения аномальности при устранении некоторого числа активных центров.

В заключение необходимо отметить, что расчет двухфазного реагирования углерода предполагает знание довольно большого числа параметров. Выявление надежных зависимостей для их определения требует проведения расширенных, многоплановых экспериментов. Зависимости (12) получены при обработке частных результатов и их в плане широкого использования следует рассматривать как сугубо ориентировочные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маланов М. Д., Яворский И. А. — В кн.: Горение твердого топлива/Под ред. И. А. Яворского. — Новосибирск: Наука, 1969.
2. Маланов М. Д., Яворский И. А. То же. Т. 2. — Новосибирск: Наука, 1969.
3. Лавров Н. В., Розенфельд Э. И., Хаустович Г. П. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. — М.: Металлургия, 1981.
4. Сидоров А. А., Козлова С. Г., Хаустович Г. П. Сб. трудов ЭНИН им. Г. М. Кржижковского: Актуальные вопросы сжигания энергетического топлива/Под ред. С. Г. Козловой. М., 1980.
5. Головина Е. С., Котова Л. Л. — В кн.: Горение твердого топлива/Под ред. И. А. Яворского. — Новосибирск: Наука, 1969.
6. Леторт М. — В кн.: Реакции углерода с газами. — М.: ИЛ, 1963.
7. Нечаев В. П., Канторович Б. В. Химия твердого топлива, 1968, 6.

Поступила в редакцию 11/X 1986,
после доработки — 26/V 1987

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ТЕТРАПЕРОКСОХРОМАТА КАЛИЯ И СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

А. И. Лесникович, С. В. Левчик, К. К. Коваленко
(Минск)

В [1, 2] показано, что тетрапероксохромат (V) калия (K_3CrO_8) способен к самостоятельному горению, в основе которого лежит реакция $K_3CrO_8 \rightarrow K_2CrO_4 + KO_2 + O_2 + 393$ кДж, протекающая в к-фазе. Выделение кислорода при горении открывает интересную возможность для экспериментального сравнения характеристик к-фазного горения K_3CrO_8 и в условиях, когда протекают реакции в газовой фазе.