

ЛИТЕРАТУРА

1. Новомлинский В. В., Стронгин М. П. // Тез. докл. 17-й Всесоюз. конф. по физике аэродисперсных систем.— Одесса, 1982.
2. Гавин Л. Б., Медведев В. А., Наумов В. А. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем.— Черногловка, 1986.
3. Сухов Г. С., Ярин Л. П. ФГВ, 1986, 22, 1.
4. Турбулентные течения реагирующих газов/Под ред. П. А. Либби, Ф. А. Вильямса.— М.: Мир, 1983.
5. Методы расчета турбулентных течений/Под ред. В. Кольмана.— М.: Мир, 1984.
6. Кузнецов В. Р., Сабельников В. А. Турбулентность и горение.— М.: Наука, 1986.
7. Андреев М. А., Степанов А. М. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем.— Черногловка, 1986.
8. Андреев М. А., Степанов А. М. ФГВ, 1986, 22, 6.

Поступила в редакцию 20/VII 1987

УДК 534.226

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ ПИРОЛИЗ ПРИ ТЕРМОНЕЙТРАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

Ю. И. Бабенко, А. С. Штейнберг
(Черногловка)

Исследование линейного пиролиза представляет значительный интерес для задач гетерогенного горения, в частности, горения полимеров. Однако до настоящего времени достаточно хорошо изучены закономерности процесса только для стационарного случая, когда разложение образца происходит с постоянной скоростью [1, 2]. Между тем нестационарный линейный пиролиз представляет не только теоретический интерес. Так, например, значительная часть или даже весь процесс пиролиза полимерных связующих при горении и форсированном разложении соответствующих композитных материалов (теплозащита и др.) протекает в нестационарном режиме. В настоящей работе анализируется процесс выхода линейного пиролиза на стационарный режим.

Рассматривается задача

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - u(v) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\alpha \delta}{c\rho} T = 0,$$
$$u(t) = \int_0^{\infty} k e^{-E/PT} dx, \quad 0 < x < \infty, \quad 0 < t < \infty, \quad (1)$$
$$T(0, t) = T_s(t), \quad T(\infty, t) = T(x, 0) = 0,$$

описывающая переходной процесс при термодеструкции полубесконечного образца (пластины, цилиндра), когда температура поверхности $x = 0$ изменяется по заданному закону.

Математическая модель идентична стационарному случаю [1]. Используются следующие дополнительные предположения:

1) температура отсчитывается от начального значения, равного T_{∞} , так что $T = T_{abs} - T_{\infty}$. При этом функция Аррениуса для малых температур определяется с некоторой погрешностью. Необходимость такого допущения обусловлена используемым ниже методом решения нестационарной задачи, который в принципе является точным, поэтому требует корректной математической постановки;

2) нестационарность учитывается только в уравнении теплопроводности, так как для конденсированных сред время релаксации зоны химической реакции много меньше, нежели для зоны прогрева.

Все обозначения общеприняты. Пояснения требует величина δ — характерный размер образца в поперечном направлении; в частности, для цилиндра радиуса r имеем $\delta = r/2$.

Введя безразмерные переменные

$$\xi = x/\delta, \quad \tau = at/\delta^2, \quad \Theta = RT/E, \quad \text{Bi} = \alpha\delta/\lambda, \quad m = u\delta/a, \quad \kappa = k\delta^2/a,$$

из (1) получаем задачу

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - m(\tau) \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + \text{Bi} \Theta = 0, \quad (2)$$

$$m(\tau) = \kappa \int_0^{\infty} e^{-1/\Theta} d\xi, \quad 0 < \xi < \infty, \quad 0 < \tau < \infty, \quad (3)$$

$$\Theta(0, \tau) = \Theta_s(\tau), \quad \Theta(\infty, \tau) = \Theta(\xi, 0) = 0. \quad (4)$$

Требуется определить нестационарную линейную скорость разложения $m(\tau)$ по заданному изменению температуры торцевой поверхности $\Theta_s(\tau)$.

В соответствии с общепринятой методикой [3, 4] при вычислении интеграла (3) разложим показатель экспоненты в ряд Тейлора по степеням ξ и ограничимся двумя членами разложения, так что

$$-\frac{1}{\Theta} = -\frac{1}{\Theta_s} + \frac{q_s}{\Theta_s^2} \xi, \quad q_s = \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}.$$

Заметим, что для неубывающей функции $\Theta_s(\tau)$ всегда $q_s < 0$.

Интегрируя (3), получаем простое выражение, связывающее величины m , Θ_s и q_s :

$$m = -\frac{\kappa e^{-1/\Theta_s} \Theta_s^2}{q_s}. \quad (5)$$

Предварительно найдем известное решение стационарной задачи [1] в наших обозначениях. Из (2) следует, что

$$-q_s = \left(\frac{m}{2} + \sqrt{\frac{m^2}{4} + \text{Bi}} \right) \Theta_s. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получаем искомое выражение для определения скорости

$$m^2 = \frac{2\kappa e^{-1/\Theta_s} \Theta_s^2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\text{Bi}}{m^2}}} \quad (7)$$

или с использованием размерных обозначений

$$u = \sqrt{\frac{2akRT_s \exp(-E/RT_s)}{E(1 + \sqrt{1 + 4\text{Bi}/m^2})}}.$$

Отличие от формулы (15) работы [1] состоит в том, что вместо комплекса $RT_s^2/E(T_s - T_\infty)$ имеем множитель RT_s/E , что обусловлено выбором функции тепловыделения в виде $\exp[-E/R(T_{\text{обс}} - T_\infty)]$.

В нестационарном случае граничный градиент температуры $q_s = (\partial \Theta / \partial \xi)_{\xi=0}$ можно найти из уравнения (2) методом расщепления дифференциального оператора [5] в виде

$$-q_s(\tau) = L\Theta_s(\tau), \quad (8)$$

где L — известный линейный оператор, действующий на функцию $\Theta_s(\tau)$ и зависящий от величин m и Bi . Подставляя (8) в (5), получаем нестационарный аналог выражения (5)

$$m(\tau) = \frac{\kappa e^{-1/\Theta_s(\tau)} \Theta_s^2(\tau)}{L\Theta_s(\tau)}. \quad (9)$$

Оператор L в самом общем случае можно получить как решение опера-

торного уравнения [5]

$$L^2 - m(\tau)L = D + \text{Bi}, \quad D \equiv \frac{\partial}{\partial \tau},$$

в виде [5]

$$L = (D + \text{Bi})^{1/2} + \frac{m}{2} + \frac{m^2}{8} (D + \text{Bi})^{-1/2} - \frac{\dot{m}}{8} (D + \text{Bi})^{-1} - \\ - \left(\frac{m^4}{128} + \frac{m\dot{m}}{16} \right) (D + \text{Bi})^{-3/2} + \dots \quad (10)$$

Здесь точка означает дифференцирование по τ , а операторы определены выражениями

$$(D + \text{Bi})^\nu = e^{-\text{Bi}\tau} D^\nu e^{\text{Bi}\tau} = D^\nu + \binom{\nu}{1} \text{Bi} D^{\nu-1} + \binom{\nu}{2} \text{Bi}^2 D^{\nu-2} + \dots \quad (11)$$

$$D^\nu f(\tau) = \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau (\tau-z)^{-\nu} f(z) dz, \quad \nu < 1.$$

В частности,

$$D^\nu \tau^\mu = \frac{\Gamma(\mu+1)}{\Gamma(\mu+1-\nu)} \tau^{\mu-\nu}, \quad D^\nu \cdot 1 = \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \tau^{-\nu}, \quad (12)$$

$$D^{1/2} e^{k\tau} = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} + \sqrt{k} e^{k\tau} \text{erf} \sqrt{k\tau}. \quad (13)$$

Общий член разложения (10) не известен, но имеется рекуррентное соотношение для определения слагаемого произвольного номера [5].

С учетом (10) уравнение (9) можно записать в виде

$$mL\Theta_s(\tau) = \kappa e^{-1/\Theta_s(\tau)} \Theta_s^2(\tau)$$

или

$$m \left[(D + \text{Bi})^{1/2} + \frac{m}{2} + \frac{m^2}{8} (D + \text{Bi})^{-1/2} - \frac{\dot{m}}{8} (D + \text{Bi})^{-1} - \right. \\ \left. - \left(\frac{m^4}{128} + \frac{m\dot{m}}{16} \right) (D + \text{Bi})^{-3/2} + \dots \right] \Theta_s(\tau) = \kappa e^{-1/\Theta_s(\tau)} \Theta_s^2(\tau). \quad (14)$$

Конкретизируя граничное условие, ниже будем полагать, что температура поверхности меняется скачком, так что $\Theta_s(\tau) = A = \text{const}$ ($\tau > 0$). С учетом разложения (11) и формулы (12) уравнение (14) можно записать так:

$$m \left[\frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} + \frac{m}{2} + \left(\frac{m^2}{8} + \frac{\text{Bi}}{2} \right) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tau^{1/2} - \frac{\dot{m}}{8} \tau - \right. \\ \left. - \left(\frac{m^4}{128} + \frac{m\dot{m}}{16} + \frac{\text{Bi}^2}{8} + \frac{m^2 \text{Bi}}{16} \right) \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \tau^{3/2} + \dots \right] = K. \quad (15)$$

Здесь $K = \kappa A e^{-1/A}$. Величину $m(\tau)$ следует искать в виде ряда [5]

$$m(\tau) = a_1 \tau^{1/2} + a_2 \tau + a_3 \tau^{3/2} + \dots, \quad a_n = \text{const},$$

подставив который в (15) и приравняв коэффициенты при одинаковых степенях τ , можно последовательно определить a_n . Оказывается, что все члены с четными номерами равны нулю, тогда

$$m(\tau) = \sqrt{\pi} K \tau^{1/2} - (\sqrt{\pi} \text{Bi} K + \pi^{3/2} \sigma K) \tau^{3/2} + \\ + \left[\frac{7}{6} \sqrt{\pi} \text{Bi}^2 K + \pi^{3/2} \left(\sigma + \frac{3}{4} \right) \text{Bi} K^2 + \left(\frac{3}{4} \pi^{5/2} \sigma - \frac{5}{24} \pi^{3/2} \right) K^3 \right] \tau^{5/2} + \dots \quad (16)$$

Постоянная σ , определенная с учетом приведенных членов разложения (15) по двум слагаемым, равна $\frac{1}{2} - \frac{1}{16} \approx 0,436$. Если учесть все члены ряда, определяющего σ , получим

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma\left(n - \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(n - \frac{3}{2}\right)}{\Gamma(n) \Gamma(n+1)} \approx 0,426.$$

Таким образом, учет конечного числа членов дает погрешность в определении численного множителя порядка 3 %.

Обращаем внимание, что первый член разложения (16) не зависит от Bi , т. е. в начальный момент скорость пиролиза определяется только кинетическим фактором K , что согласуется с физическими представлениями о характере протекания процесса. Выражение (16) позволяет установить, что точное решение имеет следующую структуру:

$$m(\tau) = \sqrt{\pi} K \tau^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} b_n K^n P_n \left(\frac{Bi}{K}\right) \tau^n, \quad (17)$$

где $b_n = \text{const}$; $b_0 = 1$, а P_n — полином от аргумента Bi/K степени n . Видно, что в нестационарном случае критерием, определяющим различные режимы, является соотношение Bi/K . В этом состоит отличие от стационарного случая, где определяющий критерий можно было выбрать также в виде Bi/m^2 [1].

Рассмотрим детально два предельных случая, для которых можно получить решение, практически пригодное для любых τ .

1. $Bi/K \gg 1$. Используя (17), получаем

$$m(\tau) = \sqrt{\pi} K \tau^{1/2} F_1(Bi\tau), \quad (18)$$

где F_1 — аналитическая функция аргумента $Bi\tau$, причем $F_1(0) = 1$; $F_1 \sim (Bi\tau)^{-1/2}$; $Bi\tau \rightarrow \infty$. Из (18) следует, что в (14) можно пренебречь членами, содержащими m в степенях выше первой, так как последние зависят от K^2, K^3, \dots . При этом сохраняется только первый член разложения и решение имеет вид

$$m(\tau) = \frac{K}{(D + Bi)^{1/2} \cdot 1}.$$

Используя (11) и (13), получаем окончательное выражение для линейной скорости

$$m(\tau) = \frac{K}{\frac{\exp(-Bi\tau)}{\sqrt{\pi\tau}} + \sqrt{Bi} \operatorname{erf} \sqrt{Bi\tau}} \quad (19)$$

или в размерной форме

$$u(t) = \frac{kRT_s \exp(-E/RT_s)}{E \left[\frac{\delta \exp(-\alpha at/\lambda\delta)}{\sqrt{\pi at}} + \sqrt{\frac{\alpha\delta}{\lambda}} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{\alpha at}{\lambda\delta}} \right]}. \quad (20)$$

При $\tau \rightarrow 0$ находим из (19) первый член разложения (16), а для заключительной стадии переходного процесса из (19) и (20) имеем соответственно

$$m(\tau) \approx \frac{K}{\sqrt{Bi}} \left[1 - \frac{\exp(-Bi\tau)}{2\sqrt{\pi} (Bi\tau)^{3/2}} + \dots \right], \quad Bi\tau \rightarrow \infty, \quad (21)$$

$$u(t) \approx \frac{k\delta RT_s \exp(-E/RT_s)}{E} \frac{1}{\sqrt{\alpha\delta/\lambda}} \left[1 - \frac{\exp(-\alpha at/\lambda\delta)}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{\lambda\delta}{\alpha at}\right)^{3/2} + \dots \right], \quad \alpha at/\lambda\delta \rightarrow \infty. \quad (22)$$

2. $Bi/K \ll 1$. По формуле (17) имеем решение

$$m(\tau) = \sqrt{\pi} K \tau^{1/2} F_2(K\tau), \quad (23)$$

где F_2 — апалитическая функция аргумента $K\tau$, такая, что $F_2(0) = 1$; $F_2 \sim (K\tau)^{-1/2}$; $K\tau \rightarrow \infty$. Подстановка (23) в (15) показывает, что доминирующими являются слагаемые с высшей степенью m при каждом операторе $(D + Vi)^n$, что приводит к выражению

$$L = \left[D + \frac{m^2(\tau)}{4} \right]^{1/2} + \frac{m(\tau)}{2} = \exp \left[- \int_0^\tau \frac{m^2(\tau)}{4} d\tau \right] D^{1/2} \times \\ \times \exp \left[\int_0^\tau \frac{m^2(\tau)}{4} d\tau \right] + \frac{m(\tau)}{2}. \quad (24)$$

Используя формулу Лейбница (11), нетрудно показать, что правильные значения для членов с высшими степенями m можно получить также, заменив оператор (24) более простым:

$$L = \exp \left\{ - \left[\frac{m^2(\tau)}{4} \right]^* \tau \right\} D^{1/2} \exp \left\{ \left[\frac{m^2(\tau)}{4} \right]^* \tau \right\} + \frac{m(\tau)}{2},$$

причем с выражением, отмеченным звездочкой, при выполнении операции $D^{1/2}$ следует обращаться как с постоянной величиной. С учетом указанного обстоятельства переписывается уравнение (15):

$$m \left[\frac{m}{2} + \exp \left(- \frac{m^2}{4} \tau \right) D^{1/2} \exp \left(\frac{m^2}{4} \tau \right) \right] \cdot 1 = K. \quad (25)$$

Принимая во внимание (13), получаем из (25) трансцендентное уравнение, определяющее $m(\tau)$ при любых τ :

$$m \left\{ \frac{m}{2} + \frac{\exp \left[- (m^2/4) \tau \right]}{\sqrt{\pi \tau}} + \frac{m}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{m}{2} \sqrt{\tau} \right) \right\} = K. \quad (26)$$

Для малых τ в левой части выражения (26) доминирует второе слагаемое и решение представляется первым членом ряда (16). При больших τ уравнение (26) имеет вид

$$m \left\{ m + \frac{2 \exp \left[- (m^2/4) \tau \right]}{\sqrt{\pi \tau}} - \dots \right\} \approx K. \quad (27)$$

Используя в качестве нулевого приближения установившееся решение $m = \sqrt{K}$, находим из (27)

$$m(\tau) \approx \sqrt{K} \left[1 - \frac{\exp(-K\tau/4)}{\sqrt{\pi} (K\tau)^{3/2}} + \dots \right], \quad K\tau \rightarrow \infty. \quad (28)$$

В размерных обозначениях зависимость скорости от времени для заключительной стадии переходного процесса переписывается как

$$u(t) \approx \sqrt{\frac{akRT_s \exp(-E/RT_s)}{E}} \left[1 - \frac{\exp(-ke^{-E/ST_s} t RT_s / 4E)}{\sqrt{\pi} (ke^{-E/RT_s} t RT_s / 4E)^{3/2}} + \dots \right], \quad (29) \\ ke^{-E/RT_s} t RT_s / E \rightarrow \infty.$$

Сопоставление формул (21), (22) и (28), (29) показывает, что для рассмотренных предельных случаев асимптотические зависимости выхода на стационарный режим описываются сходными формулами

$$u(t) \approx u_\infty [1 - be^{-ct} t^{-3/2} + \dots],$$

несмотря на то что численные множители b и c определяются разными факторами — критериями Vi и K соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг А. С., Улыбин В. Б. ФГВ, 1969, 5, 1, 31.
2. Штейнберг А. С. // Теплообмен в процессах горения/Под ред. А. Г. Мержанава.— Черноголовка, 1980.
3. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1966.
5. Бабенко Ю. И. Теплообмен.— Л.: Химия, 1986.

Поступила в редакцию 11/VIII 1987

УДК 541.124 + 536.46

РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ УГЛЯ ПЕРХЛОРАТАМИ

А. П. Глазкова
(Москва)

Окисление углерода различными окислителями представляет интерес в первую очередь в силу простоты этой реакции. Можно ожидать, что единственным газообразным промежуточным продуктом в этом случае будет окись углерода. Кроме того, при сжигании угля в промышленных установках весьма актуальна проблема интенсификации процесса, с одной стороны, и уменьшения количества токсичных продуктов неполного окисления, а также окислов азота (образующихся по термической теории [1]) — с другой. Наконец, понимание механизма окисления углерода может пролить свет на механизм химических реакций, протекающих при горении простейших смесевых систем на основе угля типа динаммонов, черного пороха и т. п.

Ранее установлено, что кинетика окисления угля различными окисляющими газами в широком интервале температур имеет много общего [2]. Так, окисление тонких нитей из углерода при температуре $T = 1473 \div 1873$ К протекало сходным образом при использовании в качестве окислителя закиси азота, воды и двуокиси углерода, что дает основания предполагать, что механизм реакций во всех этих случаях был одинаковым. Большинство авторов полагает, что первичным этапом взаимодействия угля с окислителями является образование поверхностных окислов. В [3] показано, что при окислении углерода кислородом возможно протекание двух различных процессов: прямое образование CO_2 при ударе молекул о поверхность углерода и образование поверхностных комплексов с последующим выделением CO и CO_2 . Чистый графит и алмаз окислялись по первому механизму, древесный уголь — по первому и частично второму, а антрацит — по второму. Установлено также, что обработка древесного угля растворами хлоридов железа и магния приводит к замедлению процесса окисления [3, 4]. Ингибитором окисления угля кислородом оказались пары хлорокиси фосфора POCl_3 [5].

Соли щелочных металлов, меди и цинка увеличивали полноту превращения CO в CO_2 ; ряд эффективности солей при $T = 873$ К следующий: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CuCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{ZnCl}_2 > \text{KI}$ [6]. Сильное активирующее влияние углекислого натрия на горение угля установлено также в [7]. Интересно отметить некоторые особенности механизма окисления угля окислами азота. Так, в [8] показано, что реакция $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ не идет при $T = 673$ К без угля, а в его присутствии CO быстро превращается в CO_2 . Более детальное изучение окисления древесного угля закисью азота показало аналогию в ее поведении сравнительно с CO_2 и H_2O (окислялись тонкие нити из углерода, $T = 1473 \div 1873$ К) [9]. По-видимому, механизм реакции во всех трех случаях одинаков. Однако N_2O реагирует с древесным углем при $T = 673$ К с образованием CO_2 , а CO_2 и H_2O не реагировали с ним при $T < 973$ К. Эти данные свиде-