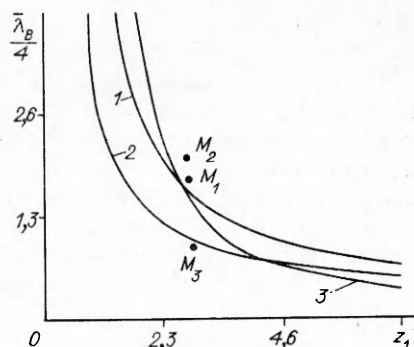


Рис. 5. Диаграмма устойчивости в плоскости переменных $\bar{\lambda}_R - z_1$ при $q = 0,3$, $Le = 1$, $W_0 = 40\%$, $d_1 = \bar{d}_2 = 1$.

1 — $z_0 = 0,2$ кг/м³, $u = 3$ м/с, $\bar{b} = 0,0177$, $Pe = 2,34$, $\bar{d}_3 = 1,5$; 2 — $z_0 = 0,2$ кг/м³; $u = 5$ м/с, $\bar{b} = 0,0082$, $Pe = 3,43$, $\bar{d}_3 = 1,5$; 3 — $z_0 = 0,4$ кг/м³, $u = 5$ м/с, $\bar{b} = 0,0162$, $Pe = 2,43$, $\bar{d}_3 = 2$.



деленных выше условиях имеет место диффузионно-тепловая неустойчивость фронта верхового лесного пожара.

Отметим, что анализ устойчивости фронта низового лесного пожара при наличии ветра также сводится к исследованию поведения решения системы уравнений (5) — (6). Поэтому вывод об абсолютной диффузионно-тепловой неустойчивости сохраняет свою силу и для низовых лесных пожаров, характерный размер которых превышает некоторую величину.

В заключение авторы выражают благодарность А. Д. Грузину за участие в разработке численного алгоритма и обсуждение результатов численных расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конев Э. В. Физические основы горения растительных материалов.— Новосибирск: Наука, 1977.
2. Дубов А. С., Быков Л. П., Марунич С. В. Турбулентность в растительном покрове.— Л.: Гидрометеиздат, 1978.
3. Гришин А. М. Математические модели лесных пожаров.— Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981.
4. Зверев В. Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Томск, 1985.
5. Гришин А. М., Грузин А. Д., Зверев В. Г. Докл. АН СССР, 1983, 269, 4, 822.
6. Гришин А. М., Грузин А. Д., Зверев В. Г. // Теплофизика лесных пожаров.— Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.
7. Гришин А. М., Грузин А. Д., Зверев В. Г. ФГВ, 1985, 21, 1, 11.
8. Гришин А. М., Зверев В. Г., Шевелев С. В. ФГВ, 1986, 22, 6, 101.
9. Гришин А. М. Докл. АН СССР, 1984, 279, 3, 550.
10. Гришин А. М., Зеленский Е. Е., Шевелев С. В. Тепло- и массообмен. Минский междунар. форум. Секция 3. Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах.— Минск: ИТМО АН БССР, 1988.
11. Гришин А. М., Зеленский Е. Е., Шевелев С. В. // Механика реагирующих сред и ее приложения.— Новосибирск: Наука, 1989.
12. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. ПМТФ, 1962, 4, 21.
13. Алдушин А. П., Каспарян С. Г. Теплодиффузионная неустойчивость стационарной волны горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1978.
14. Гришин А. М., Фомин В. М. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред.— Новосибирск: Наука, 1984.

г. Томск

Поступила в редакцию 27/II 1986,
после доработки — 20/IV 1987

УДК 546

М. Б. Исмаилов, А. Н. Леонов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТРИЯ С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

В настоящее время процессы восстановления металлов находят все более широкое применение в самых разных отраслях промышленности, таких как выпечная металлургия [1—3], протехника [4—6], получение материалов методом СВС [7—9]. Такие процессы слабо изучены

© 1990 Исмаилов М. Б., Леонов А. Н.

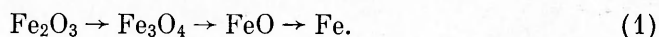
2 Физика горения и взрыва № 3, 1990 г.

17

вследствие известных экспериментальных трудностей исследования хода реакции в конденсированной фазе.

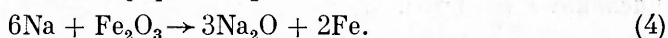
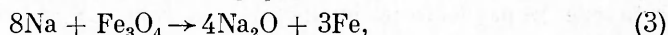
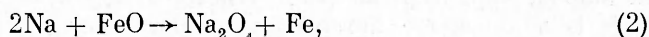
Один из важных процессов рассматриваемого класса — взаимодействие оксидов железа с различными восстановителями. На реакциях с оксидом углерода основана черная металлургия, с магнием и алюминием — горение термитных систем, со щелочными металлами (главным образом, натрием) — горение азотгенирующих пиросоставов [4, 5, 10].

Механизм и кинетика восстановления Fe_xO_y наиболее изучены для доменного процесса, показана его стадийность [11]:



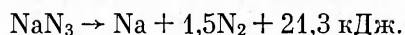
Менее изучено восстановление оксидов железа алюминием и магнием. Примером исследования взаимодействия Fe_2O_3 с Al может служить работа [12], в которой показано, что этот процесс идет также стадийно, но более сложно, чем по схеме (1), с участием сложных оксидов в качестве промежуточных продуктов.

При описании взаимодействия натрия с оксидами железа при горении обычно принимаются простейшие схемы, построенные из термодинамических соображений [4, 5, 10]:



Между тем изучение этих реакций в волне горения азида натрия и оксидов железа обнаружило существенные отклонения от реакций (2) — (4) и показало, что процесс идет более сложно [13].

В настоящей работе приводится изложение экспериментов по горению смесей NaN_3 с Fe_xO_y и предлагается вероятный механизм натрийтермического восстановления оксидов железа. Возможность использования этих смесей для моделирования реакций натрийтермического восстановления оксидов железа обусловлена разложением азида натрия при $T > 548$ К по реакции [14]



Отсутствие оксидной пленки на частицах Na существенно упрощает механизм взаимодействия. В экспериментах использовался NaN_3 чистоты 97,16 % с размером частиц 20—60 мкм. Оксиды железа имели квалификацию ХЧ и размер частиц 15—30 мкм.

Образцы диаметром 8 и длиной 20 мм готовились прессованием под давлением $p = 200$ МПа. Горение осуществлялось в среде азота. Температура горения измерялась впрессованной в образец хромель-алюмелевой термопарой диаметром 100 мкм, скорость горения при $p = 0,1 \div 6,0$ МПа — методом перегорающих проволочек, теплота сгорания — на калориметре В-08МА. Газообразные продукты сгорания анализировались хроматографически, твердый продукт горения (шлак) подвергался качественному рентгенофазовому анализу (РФА). Доля непрореагировавшего Na определялась впрыскиванием воды в реактор и измерением количества выделившегося водорода. Результаты экспериментов приведены на рис. 1—3 и в таблице. Количество непрореагировавшего натрия η приведено в процентах от его общего содержания.

Данные по калориметрии и непрореагировавшему натрию

$Na:Fe_2O_3$	Q , Дж/г	η , %
6,0	930	21,1
2,0	961	1,9
1,5	1022	0,4

На рис. 1 проведены также температурные кривые, рассчитанные в предположении реакций (2) — (4).

В ходе экспериментов показано, что выделяющийся при горении газ содержит 97—98 % N_2 и 1—2 % H_2 , окислы азота отсутствуют, количество выделившегося азота соответ-

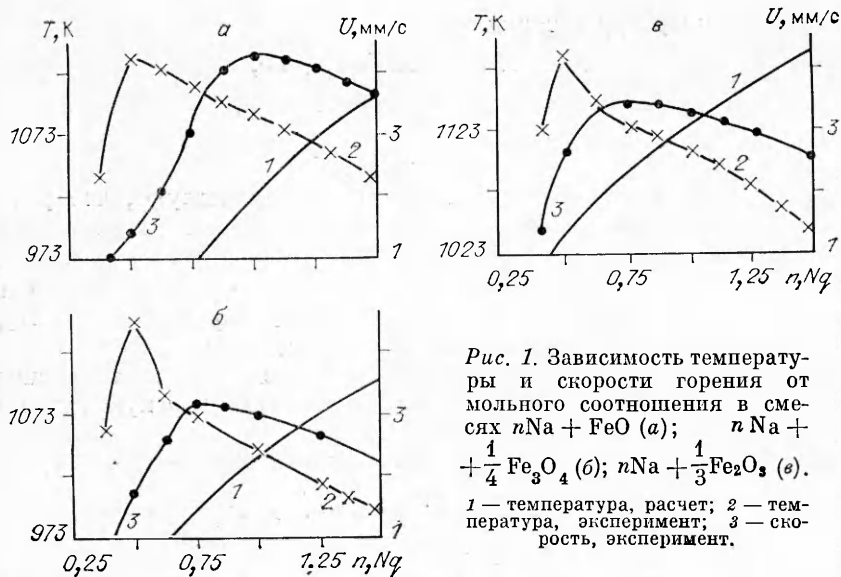


Рис. 1. Зависимость температуры и скорости горения от мольного соотношения в смесях $n\text{Na} + \text{FeO}$ (а); $n\text{Na} + \frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4$ (б); $n\text{Na} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (в).
1 — температура, расчет; 2 — температура, эксперимент; 3 — скорость, эксперимент.

ствуует расчетному. Следовательно, горение азида натрия с оксидами железа целиком определяется натрийтермическим восстановлением оксидов.

Эксперименты также показали, что дым практически целиком состоит из металлического натрия. Шлак, остающийся после сгорания, полностью повторяет форму исходного образца, обладает прочностью на сжатие до 10 МПа. Известно, что высокая прочность керамических материалов, как правило, не может быть получена при наличии химически несвязанных оксидов [15], тем более, если один из них — оксид натрия. Приведенные обстоятельства указывают на наличие в составе шлака сложных оксидов.

Прежде всего обратимся к экспериментальным данным по температурам и скоростям горения, приведенным на рис. 1, откуда видно, что экспериментальная температура горения по положению максимума существенно отличается от рассчитанной для реакций (2) — (4) и положения максимумов температуры и скорости горения существенно отличаются. Отсюда следует, что реальный механизм горения не отвечает рамкам простейших представлений, описываемых реакциями (2) — (4), и простейшей теории горения, дающей однозначную зависимость $u(T_r)$ [16].

Экспериментальные максимумы T_r для трех изучаемых оксидов имеют место при следующих мольных соотношениях реагентов $\text{Na} : \text{FeO} = 1 : 2$, $\text{Na} : \text{Fe}_3\text{O}_4 = 2 : 1$, $\text{Na} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 2$. По данным РФА в этих случаях шлак состоит только из двух фаз: NaFeO_2 и Fe . Исходя из этих фактов, несложно написать брутто-реакции образования шлака в точках

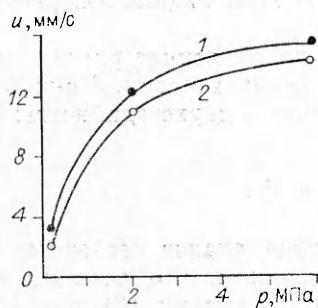


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления азота.
1 — $2\text{Na} + \text{FeO}$; 2 — $6\text{Na} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

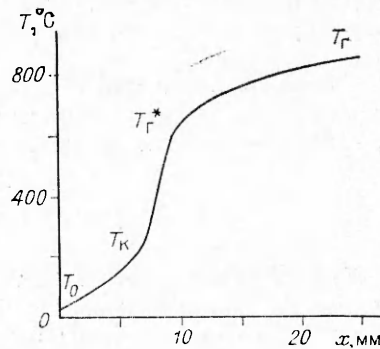
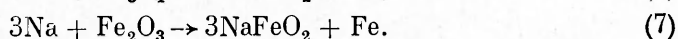
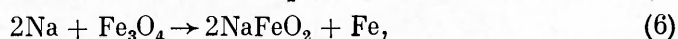
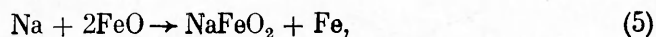


Рис. 3. Температурный профиль волны горения ($2\text{NaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

максимумов температур горения



Данные по непрореагировавшему натрию свидетельствуют, что реакция (7), в отличие от (4), действительно имеет место. Феррат натрия NaFeO_2 изучен весьма слабо. В известных справочниках отсутствуют значения его термодинамических характеристик. Лишь в работе [17] дается оценка величины стандартной энтальпии образования $\Delta H_{298}^0 = 661,5$ кДж/моль, полученной по косвенным данным.

Хорошая степень чистоты продуктов сгорания в точках максимальных температур горения позволяет определить стандартную энтальпию образования NaFeO_2 двумя способами:

1) на основании калориметрических данных для реакции (7)

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{\text{NaN}_3} + 2/3 (\Delta H_{298}^0)_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - Q,$$

где Q — тепловой эффект реакции;

2) по экспериментальной температуре горения, исходя из формулы

$$\Delta H_{298}^0 = \int_{T_0}^{T_r} c_p dT + \sum_i (\Delta H_{298}^0)_i,$$

где c_p — теплоемкость продуктов горения; $(\Delta H_{298}^0)_i$ — сумма энтальпий образования исходных веществ.

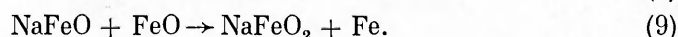
Расчет по первому варианту дает значение $-693,3 \pm 2$ кДж/моль, по второму $-679,9 \pm 4$ кДж/моль (среднее из рассчитанных для уравнений (5)–(7)). Полученные значения стандартной энтальпии образования феррата натрия близки (расхождение 1,9%), но первое более точно, так как основано на калориметрических измерениях. Второе значение получено с большей погрешностью, так как неучтенные теплопотери несколько занижают экспериментальную температуру горения. Таким образом, стандартная энтальпия образования NaFeO_2 , равная $-693,3 \pm 2$ кДж/моль, предпочтительнее величины $-661,5 \pm 8$ кДж/моль, приведенной в работе [17].

Перейдем к анализу скоростей горения. Согласно теории горения гетерогенных систем, скорость горения зависит от давления следующим образом [18]:

$$u \sim p^{n/2},$$

где n — эффективный порядок реакции по газовому компоненту. Поскольку скорость горения изучаемых систем зависит от давления в степени 0,5 (см. рис. 2), эффективный порядок реакции по натрию равен 1. Это сразу указывает на то, что реакция (6) и, по всей видимости, реакции (5) и (7) сложные.

Рассмотрим горение с FeO . Реакция (5) не объясняет расхождения в положениях максимумов температуры и скорости горения. По-видимому, единственно возможный вариант объяснения — двухстадийность:

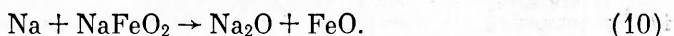


Фаза NaFeO — метастабильная — своего рода аналог свободных радикалов газофазных реакций. Можно предположить, что реакция (8), будучи гетерогенной, более быстрая, чем (9), поскольку (8) протекает в твердой фазе. В таком случае скорость горения должна лимитироваться стадией (8) с максимумом при мольном соотношении реагентов $\text{Na} : \text{FeO} = 1 : 1$ так, как это дает эксперимент. Стадия (9) образует, та-

ким образом, зону догорания, влияющую на температуру, но не на скорость горения.

Подтверждением именно такой структуры волны горения может служить экспериментальный профиль температур, приведенный на рис. 3. Видно, что волну горения можно разбить на три характерные зоны: инертного прогрева, заканчивающуюся распадом азида натрия при температуре T_n , узкую зону активных химических реакций до характерной температуры T_r^* (точки излома на профиле), определяющей скорость горения, и широкую зону догорания, занимающую 60—70 % ширины волны горения. Таким образом, реакция (8) определяет T_r^* и, следовательно, u , а реакция (9) — T_r .

Наряду с (8) и (9) должна идти реакция



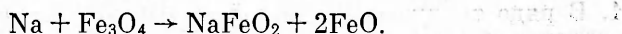
Однако, учитывая отсутствие Na_2O в шлаке, можно заключить, что эта реакция медленная и при горении небольших образцов не дает накопления фазы Na_2O .

Перейдем к более сложному окислителю Fe_2O_3 . С учетом первого порядка взаимодействия по Na, начальная стадия горения может быть записана в виде



Далее реакции идут по уравнениям (8) — (10). Здесь опять возникает вопрос о лимитирующей стадии скорости горения. Поскольку максимум u наблюдается при $\text{Na}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2:1$, то лимитирующими стадиями являются реакции (8) и (11). Зону догорания дает реакция (9). Как и в случае с FeO , волна горения Fe_2O_3 состоит из трех характерных зон (см. рис. 3).

Для окислителя Fe_3O_4 начальная стадия горения может быть представлена реакцией



Продолжение аналогично предыдущим случаям.

Таким образом, горение азидов натрия с оксидами железа относится к сложному горению с так называемым сильным торможением химических реакций [19]. Основные закономерности такого горения достаточно известны: наличие зоны догорания и неоднозначная зависимость скорости и температуры горения.

Рассмотрим возможность протекания реакций (2) — (4) полного восстановления оксидов железа. Выше показано, что полное восстановление возможно, если идет медленная реакция (10). Следовательно, условия полного завершения реакций горения до конечных продуктов Na_2O и Fe следующие: натрия должно быть не меньше, чем это требуется для реакций (2) — (4), время контакта окислителя и восстановителя должно быть большим.

Таким образом, в результате экспериментального изучения взаимодействия Na с Fe_xO_y показано, что реакции носят сложный, стадийный характер. Максимум температуры горения определяется образованием фазы NaFeO_2 , а максимум скорости горения — начальной стадией взаимодействия натрия с оксидами, конкретно — скоростью образования метастабильной фазы NaFeO , являющейся аналогом свободных радикалов газофазных реакций. В то же время представляется чрезвычайно важным прямое экспериментальное обнаружение таких метастабильных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьякишев Н. П. Аллюминотермия. — М.: Металлургия, 1978.
2. Самсонов Г. В., Перминов В. П. Магнетермия. — М.: Металлургия, 1974.
3. Ситтиг М. Натрий, его производство, свойства и применение. — М.: Госатомиздат, 1961.
4. Goetz G. Pat. 4062708. USA, 1977.
5. Valentin D. Pat. 3996079, USA, 1976.

6. Шидловский А. А. Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
7. Мержанов А. Г. // Физическая химия, современные проблемы.— М.: Химия, 1983.
8. Боровинская И. П., Новиков Н. П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
9. Певзнер Р. Л. Термитовые огнеупоры.— М.: Промстройиздат, 1951.
10. Pietz J. Pat. 3895098, USA, 1975.
11. Калинин П. И., Цветков Ю. В. // Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов.— М.: Наука, 1981.
12. Подергин В. А., Корчагин М. А. // Там же.
13. Исманлов М. Б., Леонов А. Н., Ксандопуло Г. И. // Материалы I Всесоюз. симп. по макрокинетике и химической газодинамике.— Черноголовка, 1984.— Т. 2, ч. 1.
14. Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений.— Л.: Химия, 1983.
15. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ.— М.: Стройиздат, 1971.
16. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
17. Кубашевский О., Олкок С. Металлургическая термохимия.— М.: Металлургия, 1982.
18. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем.— М.: Наука, 1967.
19. Хайкин Б. И. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.

г. Алма-Ата

Поступила в редакцию 31/1 1989,
после доработки — 12/VI 1989

УДК 532.517.4

В. К. Баев, М. А. Гороховский, С. Ю. Рыбаков

РАСЧЕТ СТАЦИОНАРНЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ ПЛАМЕН ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ КАНАЛАХ

1. В ряде технических устройств рабочие процессы связаны с течением жидкости и газа в роторной части механизмов. Течение в плоских каналах, вращающихся вокруг оси, параллельной его стенкам, исследовано в ряде работ (см., например, [1, 2]).

Дополнительный интерес к влиянию возникающих во вращающихся каналах эйлеровых сил инерции на процессы горения может возникнуть в связи с проблемами энергетики. Например, повышение температуры газа в следе за лопатками турбины (с последующим использованием теплосодержания газа) можно получить при организации горения непосредственно в межлопаточном канале. В этом случае кроме решения задач материаловедения, связанных с термоустойчивостью лопаток турбины, для практики необходимо построение предсказательной теории, описывающей стационарное и нестационарное поведение диффузионных пламен во вращающихся каналах.

В силу своего потенциального характера кориолисовы и центробежные эффекты изменяют гидродинамику слабосжимаемого течения во вращающемся канале только через турбулентные характеристики, не играя роль источника движения в осредненном уравнении импульса, а изменяя поле давления как противодействие этим силам. Поэтому во вращающихся каналах имеются стороны давления I и разряжения II (рис. 1). В этой связи необходим детальный анализ влияния неинерциальных эффектов на параметры турбулентных течений. При инженерном описании турбулентности в течениях с постоянной плотностью определенной известности достигли модели замыкания второго порядка [3—7]. Как правило, в рамках этих моделей соотношения для эффективной вязкости строятся с помощью уравнений переноса кинетической энергии турбулентности (КЭТ) и «изотропной» скорости ее вязкой диссипации ϵ с последующим привлечением техники алгебраического моделирования