

Н.М. Корценштейн¹, Е.В. Самуйлов¹, В.Я. Хилькевич², Л.С. Яновский²

ОАО «Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского», Москва, Россия (1)

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия (2)

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

АННОТАЦИЯ

Исследованы особенности фазовых и химических превращений при горении в воздухе твердых топлив, содержащих органические вещества с добавками металлов. Представлены результаты термодинамического прогнозирования различных процессов, которые могут привести к снижению эффективности топлив упомянутого типа. Рассмотрены три варианта топлив с различным содержанием углерода, водорода, кислорода и металлов. Оценены условия, в которых может образовываться конденсированный углерод. Изучено влияние различных соотношений содержания углерода, водорода и кислорода в топливе на образование различных веществ в продуктах сгорания при изменении условий сжигания.

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание и развитие некоторых технических устройств требует одновременно создания различных видов композиционных твердых топлив, содержащих органические вещества с добавлением металлов, окислителей и горючих связей [1,2]. В процессе использования указанных топлив возможны химические и фазовые превращения, которые могут приводить к снижению их ожидаемой эффективности. В связи с этим представляют интерес исследования, которые позволили бы прогнозировать возможное протекание негативных процессов при сжигании композиционных твердых топлив в технических устройствах. В принципе, такое прогнозирование возможно на основе моделирования работы камер сгорания технических устройств с учетом химических и фазовых превращений в топливе и продуктах сгорания для реального набора гомогенных и гетерогенных химических реакций, процессов тепло- и массообмена, сложных газодинамических процессов в гетерогенных турбулентных потоках. Вместе с тем, некоторые важные результаты могут быть получены также с помощью термодинамических исследований. В этом случае они указывают предельные характеристики моделируемого процесса и тенденции преобразования веществ. Ниже представлены исходные данные и результаты термодинамического анализа процессов фазовых и химических превращений в твердых топливах, содержащих соединения углерода, водорода и кислорода, а также металлические добавки (В, Al, Mg, Fe) для различных условий, представляющих интерес при использовании указанных топлив [2]. Методика термодинамических расчетов и используемый при ее реализации программный комплекс ТЕТРАН

разработаны в ОАО «Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского» и представлены в [3].

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

2.1. Исходные данные и рассмотренный диапазон изменения внешних параметров

Были рассмотрены три состава твердых топлив (см. табл. 1), в которых суммарная концентрация атомов углерода, водорода и кислорода составляет основную мольную составляющую рассматриваемых топлив.

Таблица 1. Составы твердых топлив, моли атомов/кг топлива

Элементы	Топливо		
	М1	М2	М3
С	25.49	23.51	21.13
Н	44.14	60.65	79.59
О	13.25	8.1	0.18
Металлы и другие вещества	24.85	43.3	58.32

Реально в состав топлив углерод и водород входят в виде сложных углеводородов и вносят значительный вклад в теплоту сгорания топлив. Поэтому упомянутые компоненты в значительной мере определяют эффективность топлива при его использовании в технических устройствах. Отметим также следующее. Как правило, сложные твердые углеводороды имеют относительно невысокие температуры плавления и кипения. По данным справочника [4] температура кипения таких углеводородов составляет 200 – 300 °С. Таким образом, превращения топлив могут начаться при относительно низких температурах. В связи с указанным обстоятельством рассмотренный диапазон температур составил интервал от 300 до 3000 °С при атмосферном давлении. При выборе для расчетов набора значений коэффициента избытка окислителя (в данном случае, воздуха) учитывались следующие соображения. При сжигании монолитного твердого топлива в газообразном окислителе происходит прогрев топлива от поверхности в глубину монолита. Вследствие

прогрева и наличия в топливе собственного окислителя разложение топлива во внутренних слоях может начаться даже при отсутствии внешнего окислителя. При последующем развитии процесса возможно реагирование при различных степенях смешения твердого топлива и внешнего окислителя. В связи с этим авторами был проведен термодинамический расчет процессов сжигания отмеченных выше топлив при различных значениях коэффициента избытка окислителя α , начиная от $\alpha = 0$ и кончая значениями $\alpha = 5$. Всего в расчетах учитывались 288 веществ, образующихся из 16 видов атомов. Расчеты проводились в двухфазном приближении: газовая фаза считалась смесью идеальных газов, а конденсированная фаза — идеальным раствором.

2.2. Полученные результаты и их анализ

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1—8. На рис. 1—4 даны результаты расчетов для топлива М1, что позволяет проанализировать влияние температуры и коэффициента избытка окислителя на состав продуктов сгорания при неизменном исходном составе топлива. Данные на последующих графиках позволяют также проанализировать влияние изменения исходного состава топлив на состав продуктов сгорания. Представляется, что наибольший интерес в полученных данных представляют те из них, что отражают процесс образования из углеводородного материала топлива конденсированного углерода, происходящий при малых значениях коэффициента избытка внешнего окислителя (рис. 1, 5, 7). При этом могут образовываться частицы твердого углерода. Скорость окисления частиц твердого углерода значительно отличается от скорости процесса окисления углеводородных молекул, что может сказаться на режимах работы камеры сгорания.

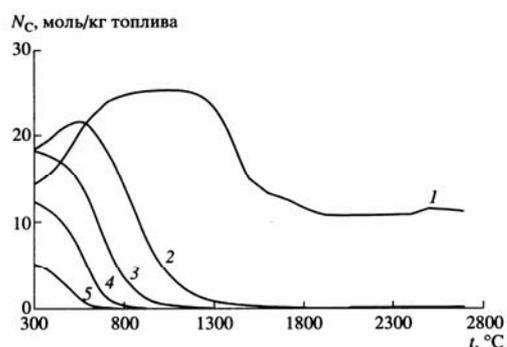


Рис. 1. Число молей конденсированного углерода в зависимости от температуры при различных значениях коэффициента избытка окислителя α (топливо М1): 1 — $\alpha = 0$; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 0.6; 5 — 0.8

В представленных на рис. 1 зависимостях обращает на себя внимание немонотонное изменение с температурой концентрации конденсированного углерода в системе при малых значениях α (от 0 до

0.2). При $\alpha = 0$ в интервале температур от 300 до 800 °C концентрация конденсированного углерода возрастает, и практически весь углерод топлива (см. таблицу 1) преобразуется в конденсированное состояние. Такая концентрация углерода сохраняется вплоть до температуры 1500 °C и только затем начинает снижаться с повышением температуры. Заметим, что сходное явление наблюдается в продуктах сгорания жидких углеводородных топлив [1] и приводит к забиванию сажей трубопроводов топливopодачи. Как видно из рис. 1, с повышением коэффициента избытка окислителя температурная область существования отмеченного эффекта сужается и смещается к более низким температурам при одновременном уменьшении высоты максимума. Уже при $\alpha = 0.4$ эффект полностью отсутствует.

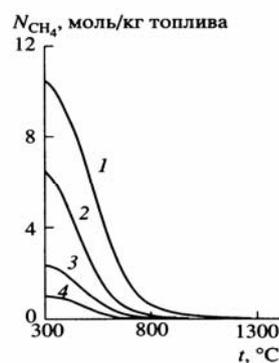


Рис. 2. Число молей метана в зависимости от температуры при различных значениях коэффициента избытка окислителя α (топливо М1): 1 — $\alpha = 0$; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 0.6; 5 — 0.8

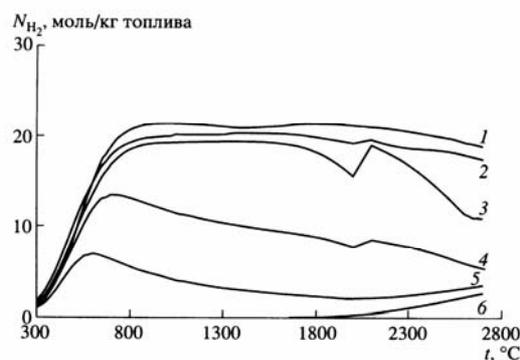


Рис. 3. Число молей молекулярного водорода в зависимости от температуры при различных значениях коэффициента избытка окислителя α (топливо М1): 1 — $\alpha = 0$; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 0.6; 5 — 0.8; 6 — 1.0

В соответствии с рис. 2 в области низких температур при $\alpha = 0$ углерод в значительном количестве содержится в системе в виде газообразного метана, а отмеченное выше увеличение содержания конденсированного углерода (рис. 1) сопровождается распадом метана при увеличении температуры при одновременном возрастании концентрации не только конденсированного углерода, но и газообразного водорода (рис. 3). Убыль концентрации конденсированного углерода при увеличении α связано, ес-

тественно, с его окислением и образованием оксида и диоксида углерода (рис. 4, 8).

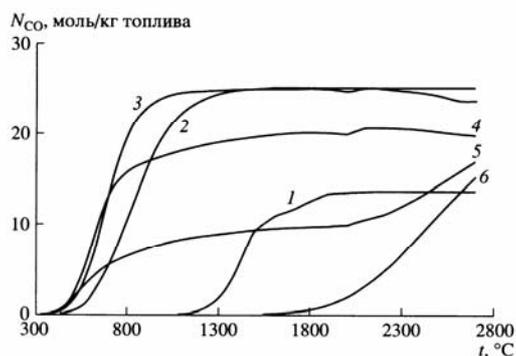


Рис. 4. Число молей оксида углерода в зависимости от температуры при различных значениях коэффициента избытка окислителя α (топливо М1): 1 — $\alpha = 0$; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 0.6; 5 — 0.8; 6 — 1.0

Видно, что между этими веществами имеет место конкуренция, что приводит к наличию максимума содержания оксида углерода в зависимости от α (рис. 4) практически во всем рассматриваемом температурном интервале. При этом в системе вплоть до $\alpha = 0.6$ в значительных количествах (рис. 3, 4) присутствует синтез-газ (газообразная смесь водорода и диоксида углерода), что может иметь существенное значение для кинетики процесса горения рассматриваемого твердого топлива.

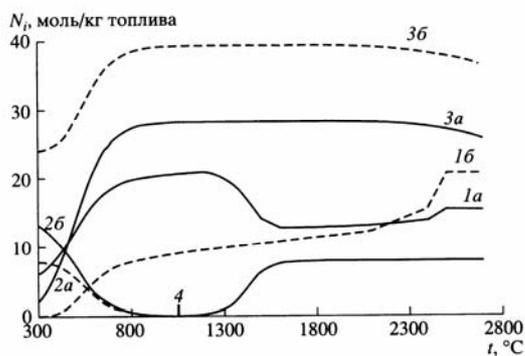


Рис. 5. Число молей конденсированного углерода (1а, 1б), метана (2а, 2б), молекулярного водорода (3а, 3б), оксида углерода (4) в зависимости от температуры при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0$: а — для топлива М2; б — для топлива М3

Как видно из таблицы 1, для топлив М1, М2, М3 характерно последовательное незначительное снижение содержания углерода и значительный рост содержания водорода и металлов. При этом высота характерного горба на кривых, отображающих зависимость концентрации конденсированного углерода от температуры при $\alpha = 0$, для М2 ниже, чем для М1 (рис. 1, 5 — кривая 1а). Для М3 соответствующий максимум отсутствует (рис. 5 — кривая 1б). Исчезновение горба для топлива М3 при $\alpha = 0$ и снижение числа молей конденсированного углерода объясняется ростом числа молей образующегося карбида металла в ряду топлив М1 — М3 (рис. 6,

кривые 1б — 3б), что связано с различием в исходном содержании металлов в рассматриваемых топливах.

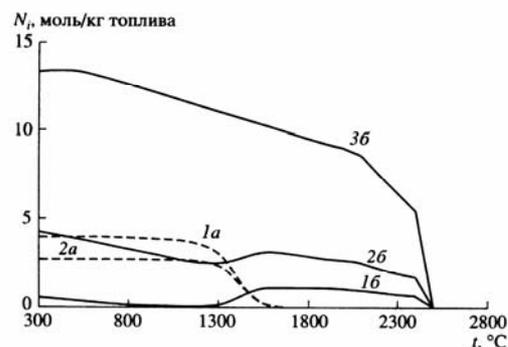


Рис. 6. Число молей оксидов металлов (а), карбидов металлов (б) для различных топлив при $\alpha = 0$: 1 — М1; 2 — М2; 3 — М3 (для топлива М3 при $\alpha = 0$ оксиды металлов практически отсутствуют из-за малого содержания кислорода в топливе)

Содержание кислорода в топливах М1, М2, М3 в соответствии с таблицей 1 последовательно значительно снижается. Кислород топлива при $\alpha = 0$ для М1 практически весь идет на образование оксидов металлов (рис. 6, кривая 1а). Поэтому карбиды металлов не образуются, и углерод почти весь переходит в конденсированное состояние. То же можно сказать и о топливе М2 (рис. 6, кривая 2а). Но в случае М3 кислорода в топливе мало, вследствие чего металлы образуют карбиды, снижая содержание чистого углерода. Однако достаточно добавить в систему небольшое количество кислорода, чтобы образование оксида металла стало предпочтительным по сравнению с образованием карбида металла. При этом графики для $\alpha = 0.2$ для трех видов топлив имеют качественно одинаковый вид с характерным горбом на кривой зависимости концентрации конденсированного углерода от температуры (рис. 1, б — кривые 1а, 1б).

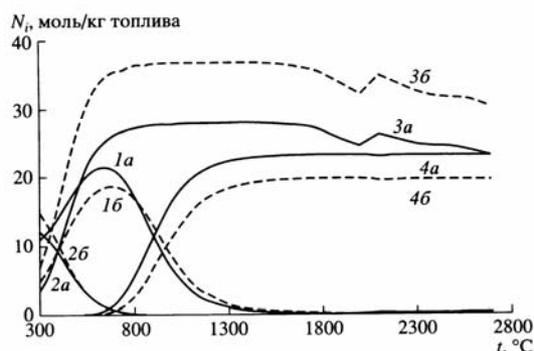


Рис. 7. Число молей конденсированного углерода (1а, 1б), метана (2а, 2б), молекулярного водорода (3а, 3б), оксида углерода (4а, 4б) в зависимости от температуры при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.2$: а — для топлива М2; б — для топлива М3

Отмеченные закономерности по образованию конденсированного углерода при малых α сглаживаются при росте коэффициента избытка окислителя

ля, и при $\alpha = 1$ наблюдается стандартная картина образования продуктов сгорания, состоящих при температурах до 1800 °С из CO_2 , H_2O и оксидов металлов (рис. 8).

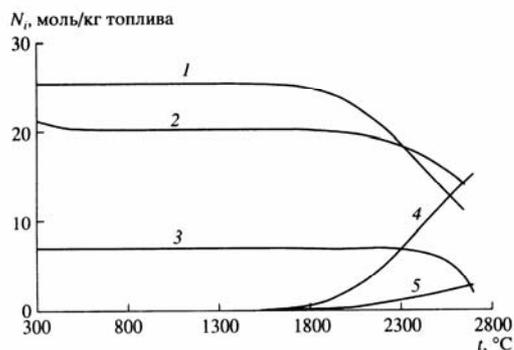


Рис. 8. Число молей диоксида углерода (1), паров воды (2), оксида металла (3), оксида углерода (4), молекулярного водорода (5) в зависимости от температуры при коэффициенте избытка окислителя

При повышении температуры происходит частичная диссоциация указанных молекул с образованием CO и H_2 , а также других веществ. Как показали проведенные расчеты, увеличение коэффициента избытка окислителя не приводит к качественному изменению получаемых результатов по сравнению со случаем $\alpha = 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном численном исследовании в приближении термодинамического равновесия рассмотрены особенности фазовых и химических превращений в продуктах взаимодействия смесевых твердых топлив с воздухом.

Рассмотрено влияние температуры, коэффициента избытка окислителя и исходного состава смеси на состав продуктов реагирования. Выявлена немонотонность температурной зависимости концентрации конденсированного углерода при малых значениях коэффициента избытка окислителя, что может иметь значение при практическом использовании исследованных твердых топлив. Расчетные данные об особенностях фазового распределения элементов смесевых твердых топлив создают основу для последующего углубленного анализа в целях выбора оптимального состава топлива.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-08-01512)

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

α — коэффициент избытка внешнего окислителя (воздуха), безразмерная величина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 **Топлива** для воздушно-реактивных двигателей / Н.Ф. Дубовкин, Л.С. Яновский, А.А. Харин и др. М.: Издательско-типографский центр «МАТИ», 2001. 442 с.
- 2 **Особенности** фазовых и химических превращений в системах, содержащих С, Н, О и металлические добавки / Н.М. Корценштейн, Е.В. Самуйлов, В.Я. Хилькевич, Л.С. Яновский // Химия твердого топлива. 2004. № 2. С. 77—83.
- 3 **Термодинамические** и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив / Г.Я. Герасимов, Н.А. Жегульская, И.Б.Рождественский, Е.В. Самуйлов, Н.А.Шевелева // Математическое моделирование. 1998.Т.10. №8. С. 3—16.
- 4 **Основные** свойства неорганических и органических соединений. Справочник химика. Т.2. М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1951. 1147 с.