

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Г.М. КРЖИЖАНОВСКОГО"

На правах рукописи

Шмельков Юрий Борисович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИ
РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА – 2014

Работа выполнена в Открытом акционерном обществе «Энергетический Институт им. Г.М. Кржижановского»

Научный руководитель:

Доктор технических наук, главный научный сотрудник
САМУЙЛОВ Евгений Васильевич

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, старший научный сотрудник
СУХИХ Андрей Анатольевич

Доктор физико-математических наук, профессор
ГРЕМЯЧКИН Виктор Михайлович

Ведущая организация:

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

Защита состоится **xx сентября 2014** в **xx.00** часов на заседании совета Д 222.012.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Энергетическом Институте им. Г.М. Кржижановского по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Энергетического Института им.
Г.М. Кржижановского

Автореферат разослан **xx июля 2014**

Ученый секретарь
диссертационного совета

Доктор технических наук

Лачугин В.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Теплофизические свойства газов и их смесей в том или ином виде присутствуют во всех уравнениях гидродинамики и теплообмена, а также в безразмерных критериях подобия, входящих в эти уравнения. В связи с этим, важной с технической и научной точки зрения задачей, является поиск их зависимости от основных параметров среды (системы). Результаты решения этой задачи могут применяться при разработке технических устройств, в которых в процессе работы возникают и длительное время существуют при высокой температуре многокомпонентные гетерогенные системы. К числу таких аппаратов можно отнести камеры сгорания воздушно-реактивных и ракетных двигателей, топки теплоэлектростанций и ряд других устройств, в которых протекают высокотемпературные процессы. Отметим, что под теплофизическими свойствами в дальнейшем понимаются термодинамические свойства систем и свойства переноса. Однако зачастую невозможно или весьма затруднительно провести экспериментальные исследования свойств в необходимом диапазоне основных параметров. Поэтому важно иметь возможность получать зависимости состава, термодинамических свойств и свойств переноса системы от ее основных параметров, таких как температура и давление, с помощью численного моделирования.

В настоящее время большое внимание уделяется экологически чистым и безопасным способам применения органических топлив в промышленности и энергетике. В данной работе подробно рассматриваются свойства продуктов термической переработки углей и сланцев. Для корректного моделирования переноса микроэлементов внутри топочных устройств и их теплообмена с окружающей средой, необходимо иметь данные по вязкости, плотности, теплоемкости и теплопроводности несущей газовой фазы, представляющей собой сложную, многокомпонентную смесь продуктов термической переработки угля или сланца. Однако в существующей литературе теплофизические свойства продуктов сгорания углей представлены достаточно слабо. Следует отметить, что в связи с очень большим разнообразием топлив, используемых в различных технических приложениях, а также широким набором параметров состояния, при которых должны быть определены теплофизические свойства, практически не представляется возможным опытное определение теплофизических свойств рассматриваемых систем. Поэтому расчетные методы в этом случае являются единственно приемлемыми.

Цель работы. Целью диссертационной работы является получение новых знаний в области моделирования теплофизических свойств сложных химически реагирующих систем при высоких температурах. Для достижения этой цели необходимо решить ряд задач, среди которых:

- Разработка новых методов определения вклада в теплофизические свойства газовых смесей, возникающего за счет химических реакций. Реакционный вклад в теплопроводность газовых смесей играет существенную роль уже при температурах порядка 1500 – 2000 К.
- Модернизация существующих методов расчета термодинамических свойств и свойств переноса многокомпонентных газовых смесей, их развитие для более широкого рабочего диапазона основных параметров. Под основными параметрами в данном случае понимаются давление, температура и объем системы.
- Создание базы данных по интегралам столкновения основных пар компонентов, образующихся при термической переработке органических топлив. Интегралы столкновения играют ключевую роль при определении свойств переноса, как индивидуальных веществ, так и многокомпонентных смесей.
- Получение расчетных данных по составу и теплофизическим свойствам продуктов сгорания основных энергетических углей. Полученные расчетные данные должны дополнять имеющиеся в нормативном методе. В частности должен быть существенно расширен набор данных по вязкости и теплопроводности углей.
- Получение простых зависимостей теплофизических свойств для продуктов

сгорания углей в виде аппроксимаций расчетных данных в зависимости от температуры. Данные зависимости могут использоваться для оценки требуемых свойств при расчете параметров котельных агрегатов, пиролизеров, газификаторов и других устройств термической переработки углей.

Методология исследования опирается на основные положения термодинамики и кинетической теории газов, математическое моделирование. Содержательные исследования базируются на вычислительном эксперименте и практических расчетах

Научная новизна. К новым научным результатам, полученным в результате данной работы, можно отнести:

- новый метод расчета химической составляющей теплопроводности, позволяющий оценивать как суммарный вклад химической составляющей теплопроводности, так и вклады от каждой реакции в отдельности и включающий метод расчета термодинамически равновесного состава системы.
- новые данные по теплофизическим свойствам газовой фазы продуктов сгорания и газификации основных энергетических углей и сланцев. Расчет свойств проводился при атмосферном давлении, для температур, лежащих в диапазоне 500 – 2500 К. При расчете учитывался вклад в теплофизические свойства от возможных химических реакций.
- новые простые зависимости теплофизических свойств для газовой фазы продуктов сгорания органических топлив от температуры при атмосферном давлении.

Значимость работы. Результаты настоящей работы могут использоваться при анализе физико-химических процессов, протекающих в сложных, многокомпонентных, химически реагирующих системах. Полученные и модернизированные модели, а также базы данных по свойствам и параметрам взаимодействия индивидуальных веществ, позволяют определять теплофизические свойства таких сложных систем в широком диапазоне температур при атмосферном давлении. Результаты расчета теплофизических свойств газовой фазы продуктов сгорания органических топлив могут применяться при проектировании и расчете теплоэнергетических агрегатов, таких как котельные установки и топочные устройства, газификаторы, пиролизеры.

Автор защищает.

- Новый метод расчета химической составляющей теплопроводности.
- Выражения для поступательной теплопроводности и теплопроводности внутренних степеней свободы многокомпонентных смесей газов.
- Метод, позволяющий рассчитывать свойства переноса многокомпонентных газовых смесей с учетом протекающих химических реакций и реакций ионизации.
- Программный код, позволяющий рассчитывать состав и свойства переноса многокомпонентных газовых смесей с учетом протекающих химических реакций и реакций ионизации в состоянии термодинамического равновесия.
- Результаты расчета теплофизических свойств продуктов термической переработки твердых топлив.
- Зависимости теплофизических свойств для продуктов сгорания органических топлив от температуры и давления.

Личный вклад автора в работу.

- Разработан метод расчета химической составляющей теплопроводности.
- Создана база данных по интегралам столкновения для пар компонент.
- Разработан и верифицирован программный код, позволяющий рассчитывать свойства переноса сложных химически реагирующих газовых смесей.
- Проведены расчеты теплофизических свойств для газовой фазы продуктов сгорания основных энергетических углей.
- Построены зависимости теплофизических свойств газовой фазы продуктов сгорания органических топлив от температуры.

Достоверность результатов. Достоверность используемых в работе методов подтверждается сравнением результатов типовых расчетов с данными из других источников. Для верификации разработанных автором программ использовались известные экспериментальные данные, а также расчетные данные, полученные при помощи существующих программных кодов.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы были представлены на 12 конференциях и научных школах, среди которых: XVII, XVIII и XIX Школах-семинарах молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева; международных конференциях Experimental Fluid Mechanics 2011 и 2012; международной школе-конференции молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», проходившей в рамках XXX Сибирского теплофизического семинара; международной научно-технической конференции «Авиадвигатели XXI века»; II, III и IV всероссийских конференциях «Теплофизические основы энергетических технологий»; XVII международной конференции по химической термодинамике РССТ-2009; всероссийской химической конференции «Бутлеровские чтения-2011».

Основные результаты проделанной автором работы представлены в 14 работах, из которых 3 опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных обозначений, списка литературы и одного приложения. Объем работы составляет 145 страниц, в том числе: основная часть из 113 страниц. Список литературы содержит 140 наименований. Диссертация содержит 71 рисунок и 36 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации приводится обзор научных работ, первая часть которого посвящена моделированию теплофизических свойств сложных многокомпонентных систем. Описано современное состояние вопроса для основных задач этой области науки. Рассматриваются проблемы определения свойств переноса многокомпонентных смесей разреженных газов, учет влияния внутренних степеней свободы, влияние присутствующих в системе химических реакций и ионизации газов, моделирование свойств переноса при повышенной плотности. Несмотря на то, что данное направление является достаточно хорошо изученным, еще остаются нерешенные вопросы.

Во второй половине обзора рассматриваются вопросы, относящиеся к моделированию состава и теплофизических свойств продуктов термической переработки органических топлив, в частности углей. Для правильного понимания физики процессов, протекающих при горении органических топлив, необходимо иметь данные по составу их минеральной части и преобразованиям, которые возникают при ее нагреве и дальнейшей термической обработке. Таким образом, интерес представляют работы, посвященные исследованиям кинетики реакций термического разложения ряда основных минеральных компонент, присутствующих в минеральной части углей и угольной золе. Кроме того, большой интерес с точки зрения экологии представляет моделирование выхода и поведения при горении микроэлементов, содержащихся в угле.

Во второй главе диссертации приводится описание использовавшихся в работе методов определения состава, термодинамических свойств и свойств переноса сложных, многокомпонентных газовых смесей. Для описанных методов указаны использовавшиеся при выводе уравнений приближения и границы их применимости, проведена оценка погрешностей, возникающих за счет использования различных допущений. Приведено краткое описание необходимых для расчета исходных данных, в частности описана база данных по свойствам индивидуальных компонент и параметрам взаимодействия пар различных компонент. Описаны особенности программных кодов, разработанных автором на основе новых разработок и новых методов моделирования рассматривавшихся процессов.

Непосредственно автором работы были выведены на основе существующих формул

уточненные выражения для поступательной теплопроводности и теплопроводности за счет диффузии внутренних степеней свободы. Разработан ряд компьютерных программ на основе представленных методов, в частности: программа расчета свойств переноса многокомпонентных газовых смесей, дополнения к программе химической термодинамики ТЕТРАН, разработанной ранее в ЭНИНе без участия автора. Дополнения связаны с расчетом исходных данных и определением ряда ключевых характеристик системы.

Состав системы. Для нахождения состава сложной многокомпонентной системы используется система уравнений химической термодинамики гетерогенных систем для чисел молей N_i^γ всех компонент, имеющая вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} N_i^\gamma = K_i^\gamma P^{\left(\sum_{j(1)} \Phi_{ij} - \delta_{\gamma 1} \right)} \prod_{\beta=1}^r (N^\beta)^{\left(\delta_{\gamma \beta} - \sum_{j(\beta)} \Phi_{ij(\beta)} \right)} \prod_{j(\beta)} N_{j(\beta)}^{\Phi_{ij(\beta)}} \\ \sum_{\gamma=1}^r \sum_i \Phi_{ij} N_i^\gamma - C_j^{0\gamma} = 0 \\ N^\gamma = \sum_i N_i^\gamma \end{array} \right.$$

Здесь $K_i^\gamma = \exp \left(- [\chi_i^\gamma(T) - \sum_{j(\beta)} \Phi_{ij(\beta)} \chi_{j(\beta)}(T)] / RT \right)$ – константа равновесия реакции

разложения компонента i , находящего в фазе γ , по всем преобладающим компонентам;

$\chi_i^\gamma(T) = H_i^\gamma(T) - TS_i^\gamma(T)$; N_i^γ – число молей компонента i в фазе γ , N^γ – полное число молей

в фазе γ , $C_j^{0\gamma}$ – исходное число молей независимой компоненты j в фазе γ , Φ_{ij} – совокупность

стехиометрических коэффициентов, описывающих состав каждой из компонент.

Описанный в работе термодинамический метод определения состава многокомпонентных систем был реализован в виде программы TETRAN, которая была разработана в ЭНИНе им. Г.М. Кржижановского в 80-90 годах и которая позволяет рассчитывать состав и термодинамические свойства сложных, многокомпонентных, многофазных систем. Основными особенностями программы TETRAN в сравнении с аналогичными программами являются:

1) Использование значительно меньшего количества уравнений при определении состава системы, за счет этого улучшена сходимость расчетных процедур. Достигается это за счет приведения полной системы уравнений к системе уравнений для определения концентраций, так называемых преобладающих (базисных) компонент.

2) Применение метода выделения преобладающих компонент при расчетах состава системы. Переориентация (новый подбор преобладающих компонент) производится на каждом шаге счета.

3) При расчетах чисел молей конденсированных фаз используется метод балластных фаз.

Для проведения практических расчетов необходимо обладать базой данных по термодинамическим и физическим свойствам индивидуальных веществ. Программа обеспечена такой базой термодинамических данных более чем для 3000 компонент, образующихся в результате различных химических реакций. Они представляются в виде коэффициентов аппроксимации полинома, описывающего энергию Гиббса в соответствующем интервале

температур. База данных составлена в основном за счет данных, приведенных в книге JANAF и в электронной базе данных ИВТАНТЕРМО.

В качестве исходных данных для проведения расчетов в программе TETRAN задается начальный атомарный состав системы, перечень конденсированных и газообразных веществ, которые могут образоваться при сжигании топлива, их примерное распределение по фазам. Программой TETRAN предусмотрена возможность расчета многофазных систем, типы конденсированных фаз задаются предварительно.

Свойства переноса. Кроме состава и термодинамических свойств, большой интерес представляет определение транспортных свойств многокомпонентных газовых смесей при высоких температурах, когда значительную роль играют процессы, связанные с протеканием химических реакций и ионизацией. В данной работе под свойствами переноса понимаются вязкость, плотность, теплопроводность и электропроводность смеси. Для их расчета необходимо иметь данные по интегралам столкновения для всех пар компонент, которые присутствуют в моделируемой системе. В данной работе, для определения большинства интегралов столкновения использовалась методика Брауновского университета, основанная на законе соответственных состояний. В ней, взаимодействие между молекулами задается четырьмя масштабными параметрами, которые представляют собой параметры потенциалов взаимодействия рассматриваемых молекул. Парные интегралы столкновения задаются с помощью корреляционных уравнений.

На основе существующих выражений для динамической вязкости и коэффициента бинарной диффузии многокомпонентных смесей разреженных газов, в работе было получено уточненное выражение динамической вязкости, позволяющее проводить практические расчеты на основании данных по свойствам индивидуальных веществ и данных по их взаимодействию.

$$\eta = -1.186 \cdot 10^{-5} T^{1/2} \left| \begin{matrix} H_{ij} & x_i \\ x_j & 0 \end{matrix} \right| \times |H_{ij}|^{-1}, [Pa \cdot c]$$

$$H_{ii} = x_i^2 M_{ii}^{-1/2} Q_{ii} A_{ii}^* + \sum_{l \neq i} 2x_i x_l M_{il}^{1/2} (M_i + M_l)^{-1} Q_{il} (5/3 + A_{il}^* M_l / M_i)$$

$$H_{ij} = -2x_i x_j M_{ij}^{1/2} (M_i + M_j)^{-1} Q_{ij} (5/3 - A_{ij}^*), \text{ при } i \neq j$$

Здесь x_i – мольная доля частиц i , M_i – молекулярный вес частицы i [г/моль], $M_{ij} = M_i M_j / (M_i + M_j)$ – приведенная масса частиц i и j , $A_{ij}^* = \Omega_{ij}^{(2,2)} / \Omega_{ij}^{(1,1)}$, $\Omega_{ij}^{(l,s)}$ – приведенные интегралы столкновений частиц i и j , Q_{ij} – сечение взаимодействия молекул i и j .

Коэффициент кинематической вязкости связан с коэффициентами динамической вязкости следующим выражением:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, [m^2/c].$$

Здесь ρ – плотность газовой смеси, [кг/м³], которая определяется с помощью уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$\rho = 12.1878 \frac{p}{T} \sum_i x_i M_i.$$

Здесь p , [Па] – давление смеси при температуре T .

При определении коэффициента теплопроводности существенную роль играют внутренние степени свободы и неупругие столкновения частиц, в том числе и столкновения, приводящие к химическим превращениям. Известно, что коэффициент теплопроводности смеси многоатомных газов, при выполнении ряда условий, может быть представлен в виде суммы отдельных составляющих:

$$\lambda = \lambda_H + \lambda_e + \lambda_{\text{int}} + \lambda_R.$$

Здесь λ_H – поступательная теплопроводность тяжёлых компонентов, λ_e – электронная теплопроводность, возникающая за счет взаимодействия ионизированных компонент системы, λ_{int} – теплопроводность за счет диффузионного переноса энергии внутренних степеней свободы, λ_R – определяется переносом энергии, возникающей в системе за счет протекающих в ней химических реакций и реакций ионизации. В дальнейшем при обозначении теплопроводности, определяемой без учета реализующихся в системе химических реакций и реакций ионизации, используется термин «замороженная теплопроводность».

Для того чтобы разложение коэффициента теплопроводности газовой смеси на сумму отдельных составляющих было корректным необходимо выполнение следующих условий:

- 1) Среднее время между столкновениями, сопровождающимися обменом энергией между внутренними и поступательными степенями свободы молекул должно быть достаточно малым;
- 2) Среднее время между столкновениями, сопровождающимися химическими реакциями должно быть достаточно малым;
- 3) В то же время, эти времена должны быть достаточно велики по сравнению со средним временем между упругими столкновениями.

В данной работе были получены уточненные выражения для коэффициентов поступательной теплопроводности и теплопроводности за счет внутренних степеней свободы.

$$\lambda_H = 0.7392 T^{0.5} \left| \begin{matrix} L_{ij} & x_i + y_i \\ x_i & 0 \end{matrix} \right| \times |L_{ij}|^{-1}$$

$$\lambda_{\text{int}} = 0.7392 T^{0.5} \left| \begin{matrix} L_{ij} & y_i \\ x_i + y_i & 0 \end{matrix} \right| \times |L_{ij}|^{-1} + 0.05914 T^{0.5} \sum_i x_i C_{i,\text{int}} \beta_{ii}^{-1}$$

Здесь:

$$L_{ij} = 2x_i x_j M_{ij}^{1.5} (M_i + M_j)^{-1} Q_{ij} \left[\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4A_{ij}^* \left(1 + \frac{5}{3\pi} \left(\frac{C_{i,\text{rot}}}{z_{ij}} + \frac{C_{j,\text{rot}}}{z_{ji}} \right) \right) \right], \text{ при } i \neq j$$

$$L_{ii} = -4x_i^2 M_{ii}^{0.5} Q_{ii} A_{ii}^* \left[1 + \frac{10}{3\pi} \frac{C_{i,\text{rot}}}{z_{ii}} \right] - \sum_{l \neq i} 2x_i x_l (M_i + M_l)^{-2} M_{il}^{0.5} Q_{il} \times$$

$$\times \left[\frac{15}{2} M_i^2 + \left(\frac{25}{4} - 3B_{il}^* \right) M_l^2 + 4M_i M_l A_{il}^* \left(1 + \frac{5}{3\pi} \left(\frac{C_{i,\text{rot}}}{z_{il}} + \frac{C_{l,\text{rot}}}{z_{li}} \right) \right) \right]$$

$$y_i = \sum_l x_l \frac{\alpha_{li}}{\beta_{li}}$$

$$\alpha_{ii} = \frac{8}{5\pi} \sum_m x_m M_{im}^{0.5} M_i (M_i + M_m)^{-1} C_{i,\text{rot}} A_{im}^*, \text{ при } i = l$$

$$\alpha_{li} = \frac{8}{5\pi} x_l M_{li}^{0.5} Q_{li} M_l (M_i + M_l)^{-1} C_{l,\text{rot}} \frac{A_{li}^*}{z_{li}}, \text{ при } i \neq l$$

$$\beta_{li} = \frac{8}{5\pi} \sum_m x_m M_{lm}^{0.5} Q_{lm} \Delta_{lm}^{-1} \left(1 + \frac{12}{5\pi} \frac{C_{l,\text{rot}}}{C_{l,\text{int}}} \frac{M_l}{M_m} \Delta_{lm} \frac{A_{lm}^*}{z_{lm}} \right)$$

$$B_{ij}^* = \frac{5\Omega_{ij}^{(1,2)} - 4\Omega_{ij}^{(1,3)}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} - \text{комбинация парных интегралов столкновения}$$

$$\Delta_{ij} = \frac{D_{ij}^{\text{int}}}{D_{ij}} = 1 + \frac{0.27}{z_{ij}} - \frac{0.44}{z_{ij}^2} - \frac{0.9}{z_{ij}^3} - \text{отношение коэффициента диффузии внутренних}$$

(вращательных) степеней свободы к коэффициенту диффузии массы.

Z_{ij} – число столкновений частиц сорта i с частицами сорта j , приводящее к установлению вращательного равновесия в частицах сорта j , Z_{ij}^{∞} – это предельное значение Z_{ij} при $T \rightarrow \infty$.

$$Z_{ij} = Z_{ij}^{\infty} \left[1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{1}{T^*} \right)^{0.5} + \left(2 + \frac{\pi^2}{4} \right) \left(\frac{1}{T^*} \right) + \pi^{3/2} \left(\frac{1}{T^*} \right)^{3/2} \right]$$

$C_{i,\text{int}} = C_{p,i} \cdot 0.5034 - 2.5$ – внутренняя теплоемкость частиц сорта i (в единицах постоянной Больцмана), $C_{p,i}$ – теплоемкость при постоянном давлении, $C_{i,\text{rot}}$ – теплоемкость вращательных степеней свободы (в единицах постоянной Больцмана).

Для определения реакционной теплопроводности использовалась формула Батлера-Брокау, преобразованная с учетом выражения для коэффициента бинарной диффузии. В итоге было получено следующее выражение:

$$\lambda_R = -7.969 \cdot 10^6 T^{-1.5} \left| \begin{array}{cc} a_{ij} & \Delta H_i \\ \Delta H_j & 0 \end{array} \right| \times |a_{ij}|^{-1}, [Bm/m \cdot K]$$

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N M_{kl}^{0.5} Q_{kl} x_k x_l \left(\frac{v_{ki}}{x_k} - \frac{v_{li}}{x_l} \right) \left(\frac{v_{kj}}{x_k} - \frac{v_{lj}}{x_l} \right).$$

Здесь $\Delta H_i = \sum_{k=1}^N v_{ki} H_k$ – тепловой эффект i реакции, H_k – энтальпия k компоненты,

v_{ki} – стехиометрический коэффициент k компоненты в i реакции, N – число компонент в системе (как принимающих участие в химических реакциях, так и инертных), r – число независимых химических реакций в системе.

Кроме того, в работе было получено новое выражение для коэффициента химической теплопроводности, которое позволяет оценивать вклад от каждой из реакций по отдельности. Оно также использовалось при определении свойств переноса продуктов сгорания органических топлив.

$$\lambda_R = \left(n^2 / \rho \right) \sum_{k=1}^{\mu} \sum_{i=1}^{\nu} \Delta H_i D_{ik} M_k \frac{\partial x_k}{\partial T}, [Bm/m \cdot K].$$

В третьей главе приводятся результаты расчетов состава и теплофизических свойств реальных систем, в роли которых выступали продукты сгорания ракетных топлив, сланцев и основных энергетических углей России. А также, в первой части главы приводится описание верификации использовавшихся методов, которая проводилась на известных экспериментальных данных по теплофизическим свойствам веществ. Также при проверке использовались расчетные данные, полученные как из литературных источников, так и в результате расчетов, проведенных с помощью существующих программ.

Для проведения верификации методов расчета свойств переноса сложных, химически реагирующих газовых смесей использовались экспериментальные и расчетные данные по свойствам переноса азота, кислорода, водяного пара, водорода, углекислого газа и воздуха. Выбор этих веществ для проверки методов обусловлен наличием для них достаточного количества достоверных данных и различием в строении и ключевых свойствах молекул. Кроме того, при высоких температурах в выбранных веществах протекают практически все химические реакции, существенные при расчете свойств переноса газовой фазы продуктов сгорания твердых органических топлив. Также проводилось сравнение результатов расчета теплофизических свойств газовой фазы продуктов сгорания ряда энергетических углей, с соответствующими данными по термодинамическим свойствам и свойствам переноса, полученными из нормативного метода расчета котельных установок.

Основными источниками экспериментальных и расчетных данных для проводившегося сравнения были книги Варгафтика, Вассермана и Казавчинского, и данные NIST (National Institute of Standards and Technology), представляющие собой расчетные данные, полученные на основе метода соответственных состояний. Результаты сравнения расчетов с известными экспериментальными и теоретическими данными могут быть представлены в виде итоговой таблицы (η – динамическая вязкость, ν – кинематическая вязкость, Bpr – данные из книги Варгафтика, N – данные NIST, A-Г – данные по водяному пару из книги Александрова, Григорьева, B-K – данные из книги Вассермана, Казавчинского):

Система	Моделируемые условия	Максимальные отклонения
Азот	Верификация методов расчета поступательной теплопроводности и возникающей за счет переноса энергии внутренних степеней свободы	η : 1.2 % [N], 10 % [Bpr] ν : 1.0 % [N], 10 % [Bpr] Плотность: 0.5 % [N], 0.8 % [Bpr] Теплопроводность: 8 % [N], 5 % [Bpr]
Кислород	Верификация методов определения вклада в теплопроводность при наличии в системе одной химической реакции	η : 0.6 % [N], 8.9 % [Bpr] ν : 1 % [N], 8 % [Bpr] Плотность: 1.5 % [N], 1.2 % [Bpr] Теплопроводность: 6.2 % [N], 13.3 % [Bpr]
Водород	Верификация методов определения вклада в теплопроводность при наличии в системе одной химической реакции	η : 2.5 % [N], 4 % [Bpr] ν : 2 % [N], 4 % [Bpr] Плотность: 1.5 % [N], 1.2 % [Bpr] Теплопроводность: 5.3 % [N], 7 % [Bpr]
Углекислый газ	Верификация методов определения вклада в теплопроводность при наличии в системе нескольких химических реакций	η : 2.1 % [N], 8 % [Bpr] ν : 2 % [N], 8 % [Bpr] Плотность: 1.2 % [N], 1 % [Bpr] Теплопроводность: 3 % [N], 10 % [Bpr]
Водяной пар	Верификация методов определения свойств переноса для полярных молекул, при наличии в системе нескольких химических реакций	η : 4.5 % [N], 4 % [Bpr+A-Г] ν : 4.5 % [N], 4 % [Bpr+A-Г] Плотность: 1.9 % [N], 2.4 % [Bpr+A-Г] Теплопроводность: 12.4 % [N], 14.7 % [Bpr+A-Г]
Воздух	Верификация методов определения свойств переноса сложной системы, при наличии в ней нескольких химических реакций	η : 3.6 % [B-K] ν : 3.5 % [B-K] Плотность: 0.9 % [B-K] Теплопроводность: 9.1 % [B-K]

В качестве реальных топлив в ходе работы рассматривались 5 энергетических углей России, представляющих 2 бассейна (Кузнецкий и Канско-Ачинский), сланцы Ленинградского месторождения, а также 2 вида ракетных топлив. Основное отличие между углями двух бассейнов состоит в выходе летучих, который намного выше у углей Канско-Ачинского бассейна. Между углями одного бассейна тоже имеются определенные различия, в частности уголь Бородинский II Канско-Ачинского бассейна более зольный, чем Березовский.

При термодинамическом моделировании процесса сгорания углей рассматривалось возможное образование следующих веществ:

1 – Продукты сгорания в газообразной форме, в первую очередь компоненты окислителя (воздуха), а также углекислый газ, CO, оксиды серы, фосфора. Кроме того, учитывалась возможность образования паров металлов и их оксидов, присутствующих в углях.

2 – Металлы и оксиды металлов в конденсированной форме (в твердом и жидком агрегатных состояниях). Кроме того, учитывалась возможность образования других соединений металлов, таких как карбонаты и сульфаты. В частности, учитывалось образование карбонатов кальция (кальцит), магния (магнезит) и калия, сульфатов магния и кальция, а также образование доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Основанием для включения какого-либо из соединений металлов служили данные по его наличию в минеральной части исследуемого угля.

3 – Учитывалось образование специфических, сложных соединений, таких как каолиниты $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, монтмориллониты $\text{MgSiO}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и др. Основанием для их включения в предполагаемый состав продуктов сгорания углей, как и в случае более простых соединений металлов, служили данные по их наличию в исходном составе углей или возможному образованию в процессе сжигания.

Основная часть теплофизических свойств продуктов сгорания углей была получена в двухфазном приближении. В этом случае, все конденсированные компоненты считаются одной фазой. Термодинамический потенциал системы достигает своего минимального значения именно в двухфазном случае, таким образом, данное приближение является физически обоснованным. Однако, для анализа влияния фазового состава на теплофизические свойства продуктов сгорания, был проведен ряд расчетов для многофазных систем. Для расчета состава многофазной системы необходимо предварительно задать примерный состав фаз. Разбиение конденсированной составляющей продуктов сгорания углей на фазы осуществляется согласно известным данным по составу минеральной части углей.

Кроме энергетических углей, расчет теплофизических свойств проводился для двух специальных ракетных топлив. Ракетные топлива, в данном случае, представляли собой твердые композиты, рассчитанные на горение в отсутствие воздуха. Окислителем в них является перхлорат аммония NH_4ClO_4 . Основным отличием между топливами был состав горючего: в первом топливе горючим являлась смесь алюминия и железа, во втором – только алюминий. Остальную часть топлива составляет полимер, являющийся основным источником газообразных продуктов сгорания (рабочего тела двигателя) т.к. оксид алюминия имеет высокую температуру кипения ($\approx 2900^\circ\text{C}$) и не может присутствовать в ракетном двигателе в газовой фазе.

Расчет состава и теплофизических свойств для продуктов термической переработки энергетических углей проводился при атмосферном давлении и коэффициентах избытка окислителя, лежащих в диапазоне от $\alpha=0$ до $\alpha=1.25$. Значение $\alpha=1.25$ считается оптимальным при сжигании угля в топках ТЭС. Оптимальным значением коэффициента избытка окислителя при газификации угля считается $\alpha=0.4$. При $\alpha=0$ происходит процесс пиролиза топлива.

Расчет состава и теплофизических свойств для продуктов сгорания ракетных топлив проводился в диапазоне давлений $1 \text{ атм} - 25 \text{ атм}$ и при коэффициентах избытка окислителя, лежащих в диапазоне от $\alpha=0$ до $\alpha=1.25$. Кроме того, проводилась оценка температуры сгорания ракетного топлива при различных коэффициентах окислителя и давлениях с целью определения оптимального соотношения топлива и окислителя.

Состав и термодинамические свойства продуктов термической переработки всех видов топлив были получены в диапазоне температур $500 - 4000 \text{ К}$. Свойства переноса были

рассчитаны для газовой фазы термической переработки топлив, без учета наличия в ней частиц конденсата, в температурном диапазоне 500 – 2500 К.

С точки зрения определения свойств переноса наибольший интерес представляют данные по содержанию основных компонент газовой фазы. На рисунке 1 представлены результаты расчета состава для компонент, наиболее ярко представленных в газовой фазе продуктов сгорания углей при коэффициенте избытка окислителя 1.25.

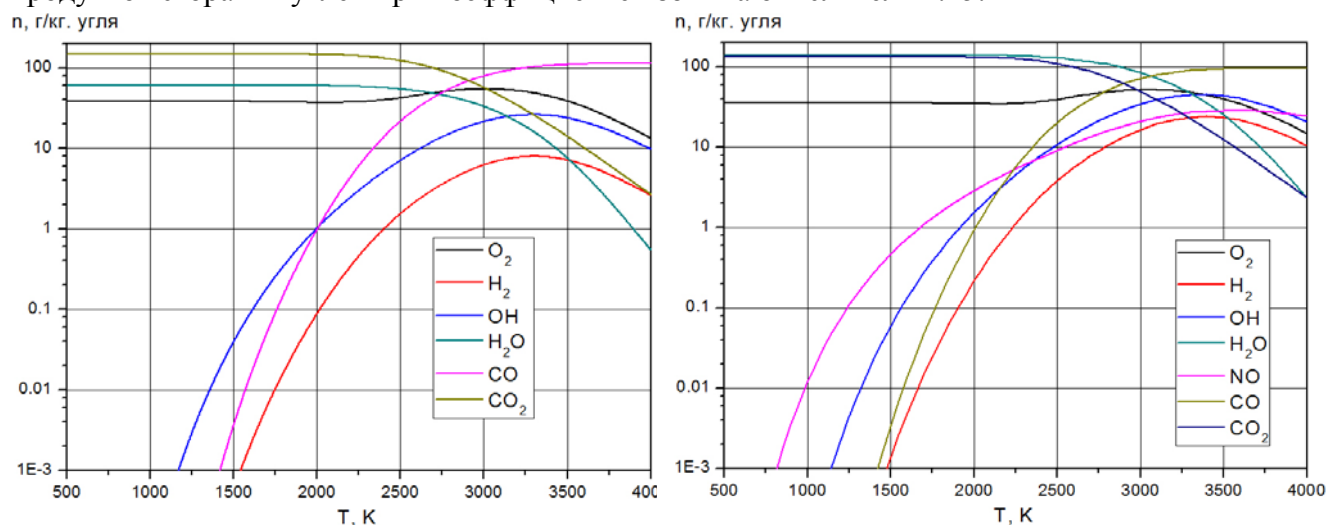


Рис. 1 Состав газовой фазы продуктов сгорания углей ТРОК I (слева) и Бородинский II (справа)

В качестве примера результатов расчета выхода конденсированных веществ, на рисунке 2 приведены значения выходов оксидов кремния и алюминия, сульфатов кальция и магния и карбоната калия.

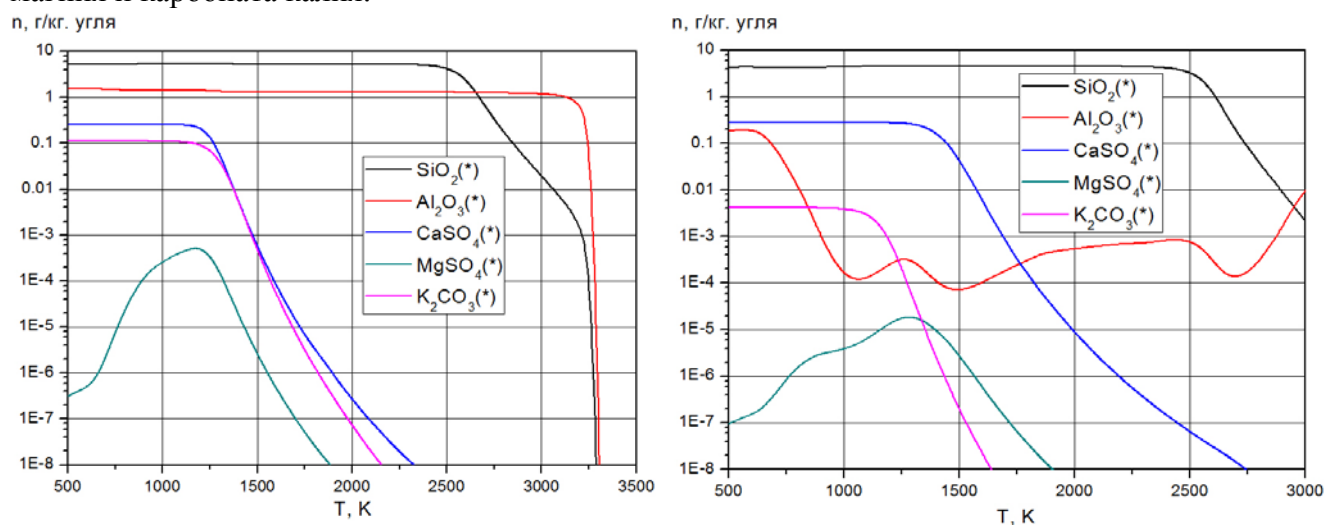


Рис. 2 Выход конденсированных компонент при сгорании углей ТРОК I (слева) и Бородинский II (справа)

С точки зрения реакций, протекающих в конденсированной фазе, большой интерес представляет разложение карбонатов кальция, магния и их соединения – доломита. На рисунке 3 приведены соответствующие результаты. На графике, помимо непосредственно карбонатов приведены продукты их разложения, которыми являются оксиды кальция и магния.

Согласно литературным данным, в углях Кузнецкого бассейна магнезит (MgCO_3) как самостоятельное соединение отсутствует в значительном объеме и присутствует только в составе доломита. Представленный на рисунке магнезит образуется при разложении доломита и, в свою очередь, сразу же начинает распадаться на оксид магния и кислород. В то же время, в углях Канско-Ачинского бассейна отсутствует доломит, но присутствует магнезит.

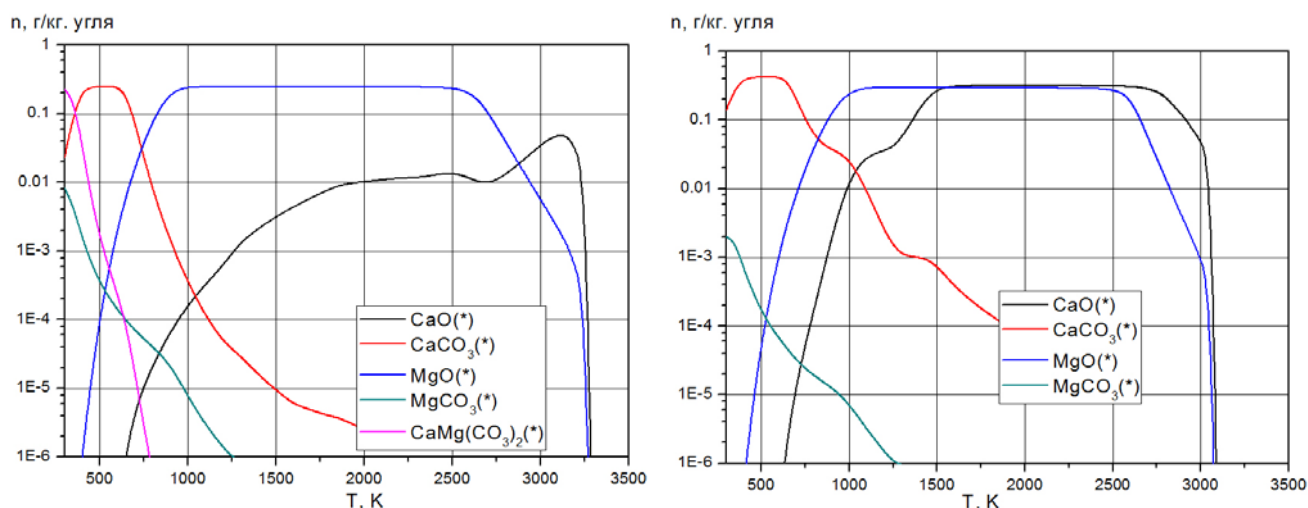


Рис. 3 Разложение карбонатов при сгорании углей ТРОК I (слева) и Бородинский II (справа)

На рисунке 4 приведены результаты моделирования поведения микроэлементов при сжигании угля ТРОК I с коэффициентом избытка окислителя $\alpha=1.25$. В данном случае приведены результаты для двух из рассматривавшегося набора микроэлементов: мышьяка и никеля. Вычисления проводились для многофазной системы, разбиение по фазам задавалось аналогично описанному в начале главы, но была добавлена отдельная, 11 фаза, для конденсированной фазы соединений микроэлементов. Для мышьяка рассматривались следующие возможные соединения: As, As₂, AsO, AsO₂, As₄O₆, AsH, AsS, As (*), As₂O₃ (*), As₂O₅ (*), AsAlO₄ (*). Для никеля: Ni, NiO, Ni(OH), Ni(OH)₂, Ni (*), NiO (*), Ni(OH)₂ (*), Ni₂SiO₄ (*), Al₂NiO₄ (*). Содержание микроэлементов в угле принималось: 50 г/т. угля для мышьяка и 6 г/т. угля для никеля.

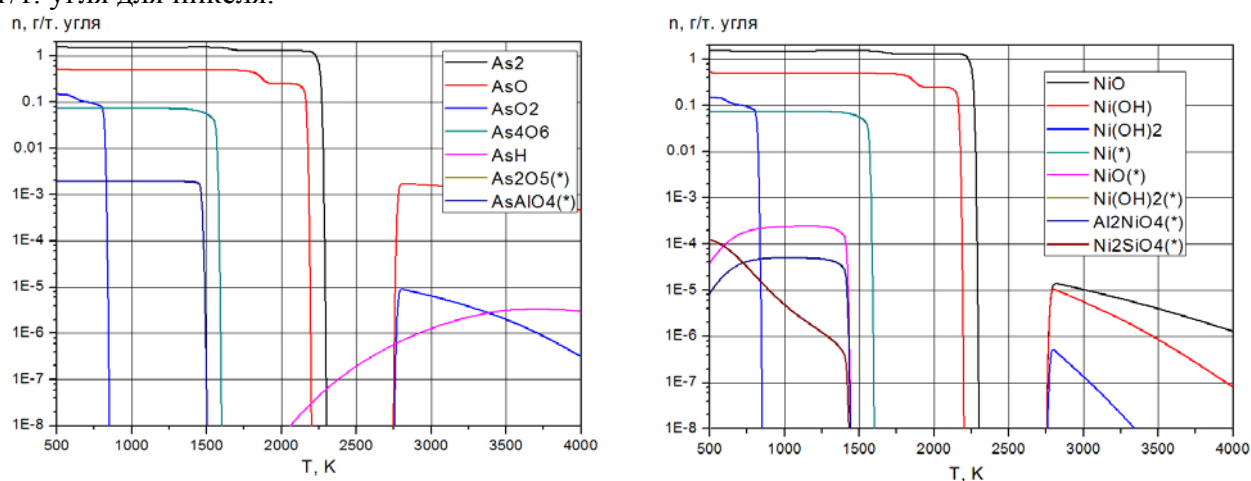


Рис. 4 Поведение соединений мышьяка и никеля в продуктах сгорания угля ТРОК I, $\alpha=1.25$.

На рисунке 5 приведены энтальпии продуктов сгорания рассматривавшихся углей при различных значениях коэффициента избытка окислителя. В данном случае приводятся значения полной энтальпии системы, т.е. как газовой, так и конденсированной фаз.

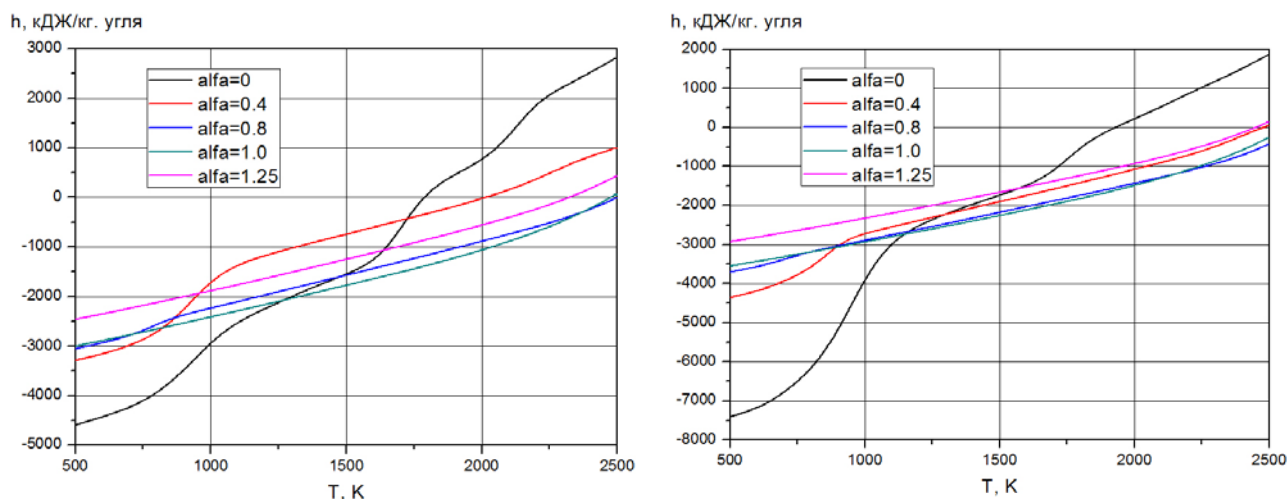


Рис. 5 Энтальпии продуктов сгорания углей ТРОК I (слева) и Бородинский II (справа) при различных значениях коэффициента избытка окислителя

На рисунке 6 приведены результаты расчета теплопроводности для угля ТРОК I и Бородинского угля при $\alpha=1.25$. В частности на графиках приведены по отдельности «замороженная» теплопроводность (теплопроводность, при отсутствии в системе химических реакций) и «реакционная» теплопроводность (вклад, обусловленный химическими реакциями), а также сумма этих двух вкладов. Можно отметить, что до определенного момента вклад реакционной теплопроводности незначителен или отсутствует вовсе, но начиная с температур порядка 2000 K он уже играет заметную роль и далее, при высоких температурах, многократно превосходит вклады поступательной теплопроводности и вклада в теплопроводность за счет диффузионного переноса энергии внутренних степеней свободы.

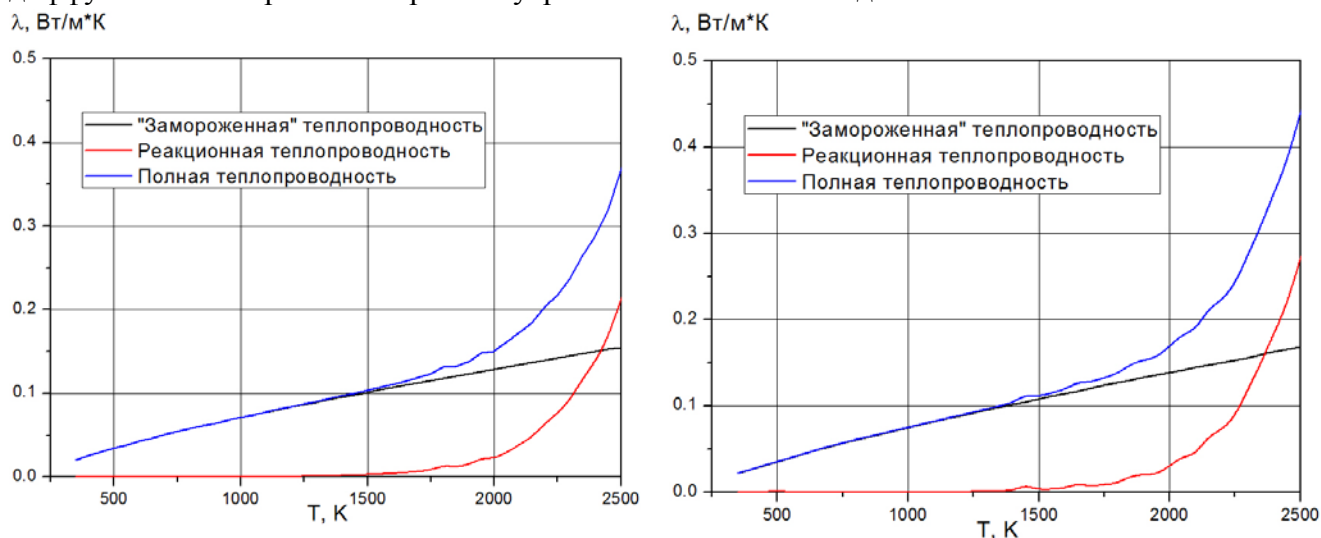


Рис. 6 Теплопроводность газовой фазы продуктов сгорания углей ТРОК I (слева) и Бородинский II (справа)

На рисунках 7 и 8 приведено сравнение данных по кинематической вязкости и теплопроводности газовой фазы продуктов сгорания углей при $\alpha=1.25$ с соответствующими данными из нормативного метода для теплового расчета котлов. Из графиков можно увидеть, что данные по вязкости достаточно хорошо сходятся с данными нормативного метода, в то время как для теплопроводности имеется существенное различие. Это обусловлено тем, что в нормативном методе представлены данные по теплопроводности для дымовых газов среднего состава в зависимости от температуры и содержания в них водяного пара.

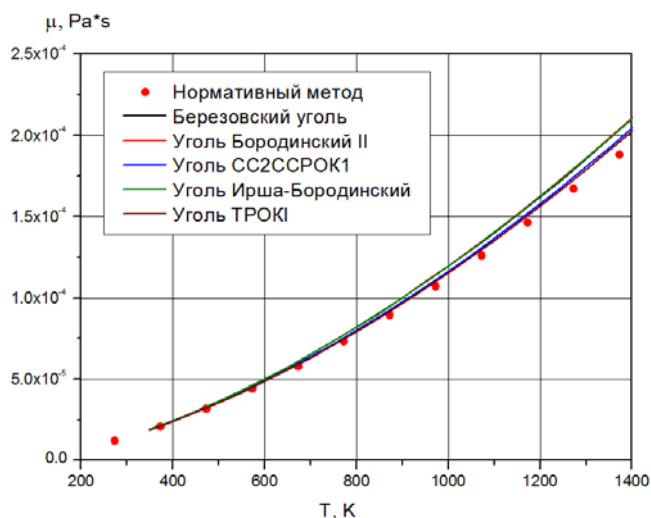


Рис. 7 Сравнение кинематической вязкости газовой фазы продуктов сгорания ряда углей с данными нормативного метода.

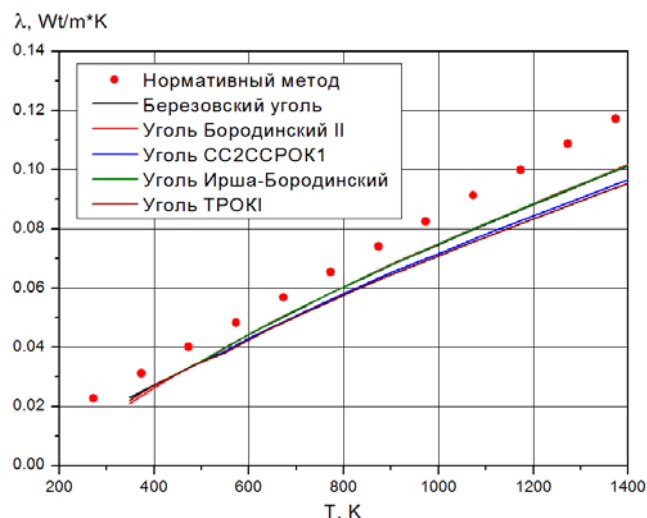


Рис. 8 Сравнение теплопроводности газовой фазы продуктов сгорания ряда углей с данными нормативного метода.

Как упоминалось выше, кроме углей расчеты состава и теплофизических свойств проводились и для других видов топлив. На рисунке 8 приведены зависимости адиабатических температур сгорания специальных композитных топлив для ракетных двигателей от коэффициента избытка окислителя при различных давлениях. На обоих графиках видны максимумы температуры сгорания, соответствующие предполагаемым максимумам эффективности сжигания топлива в этих условиях.

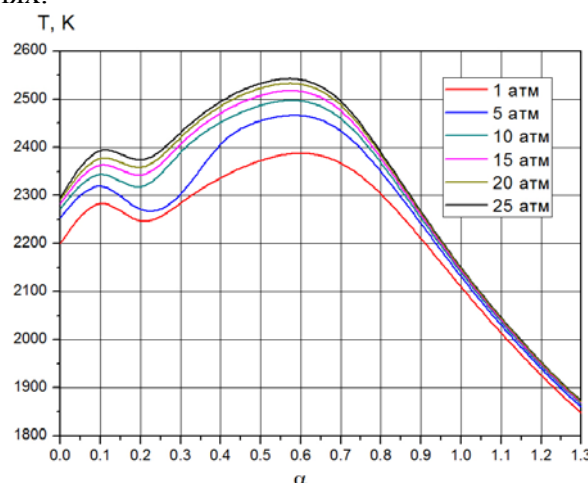
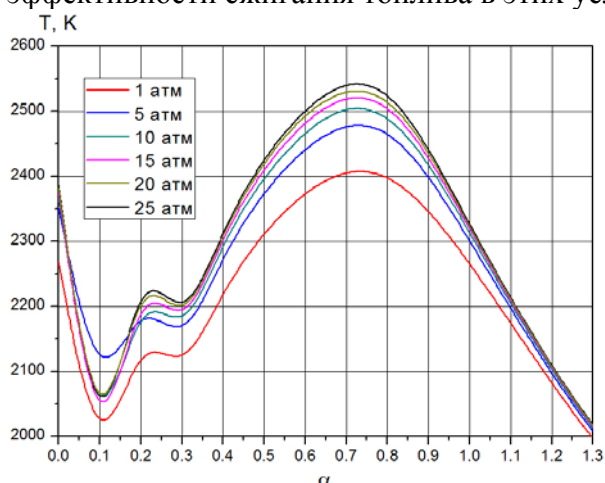


Рис. 8 Адиабатическая температура сгорания двух ракетных топлив при разных давлениях в зависимости от коэффициента избытка окислителя.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В ходе проделанной работы были получены следующие результаты:

- 1) Получен новый метод расчета химической составляющей теплопроводности, позволяющий оценивать как суммарный вклад химической составляющей теплопроводности, так и вклады от каждой реакции в отдельности.
- 2) На примере сравнения результатов расчета для ряда систем разного состава с экспериментальными данными продемонстрирована работоспособность метода.
- 3) Получены новые данные по теплофизическим свойствам газовой фазы продуктов сгорания и газификации основных энергетических углей и сланцев. Данные были представлены как в виде таблиц, так и в виде аппроксимирующих полиномов.
- 4) Получены новые данные по теплофизическим свойствам газовой фазы продуктов сгорания композитных ракетных топлив. Определены параметры, при которых процесс горения наиболее эффективен.

Основные выводы сводятся к следующему:

- 1) Анализ доступной литературы показал, что область науки, связанная с моделированием свойств переноса является достаточно хорошо изученной, но остаются незакрытые вопросы. Интерес представляет моделирование свойств переноса для многокомпонентных смесей в присутствии химических реакций и реакций ионизации.
- 2) Анализ полученных расчетных данных по составу продуктов сгорания углей показал, что изначальное разбиение по фазам оказывает существенное влияние на состав конденсированной фазы продуктов сгорания органических топлив.
- 3) На основании сравнения расчетных данных по вязкости и теплопроводности газовой фазы продуктов сгорания углей с данными нормативного метода можно сделать вывод о том, что данные метода недостаточно полно описывают указанные свойства. Свойства переноса продуктов сгорания углей сильно варьируются в зависимости от бассейна. Внутри одного бассейна различия выражены гораздо слабее.
- 4) На примере расчетных данных по продуктам сгорания композитных ракетных топлив показано, что полученная в работе методика позволяет оценивать условия сжигания топлива, при которых достигается наибольшая эффективность.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК для опубликования основных научных результатов диссертаций

- 1) Шмельков Ю.Б. Расчет коэффициентов переноса химически реагирующих систем / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20. – С. 523-530.
- 2) Шмельков Ю.Б. Моделирование теплофизических свойств газовой фазы продуктов сгорания твердых топлив / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Тепловые процессы в технике. – 2011. – № 7. – С. 325-332.
- 3) Шмельков Ю.Б. Термодинамическое исследование фазовых и химических превращений при горении твердых топлив / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25. – С. 67-74.

Публикации в других научных изданиях

- 4) Shmelkov Y.B. Comparison of numerical simulation results for thermodynamic and transport properties of the solid fuels combustion products with experimental data / **Y.B. Shmelkov**, E.V. Samujlov // EPJ Web of Conferences. – 2012. – V. 25. – P. 1086-1094. (Входит в базу данных SciVerse Scopus)
- 5) Shmelkov Y.B. The study of thermodynamic properties and transport properties of multicomponent systems with chemical reactions / **Y.B. Shmelkov**, E.V. Samujlov // EPJ Web of Conferences. – 2013. – V. 45. – P. 1083-1086. (Входит в базу данных SciVerse Scopus)
- 6) Шмельков Ю.Б. Термодинамические исследования особенностей фазовых и химических превращений веществ в многокомпонентных продуктах при сжигании композитных топлив / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Тепловые процессы в технике. – 2009. – Т. 1. – С. 428-431.
- 7) Шмельков Ю.Б. Термодинамические исследования особенностей фазовых и химических превращений веществ в многокомпонентных продуктах при сжигании композитных топлив / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Труды XVII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – С. 441-444.
- 8) Шмельков Ю.Б. Термодинамические свойства и составы продуктов сжигания и газификации углей / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Труды XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – С. 151-159.
- 9) Shmelkov Y.B. Comparison of numerical simulation results of gas phase transport properties of the solid fuels combustion products with experimental data / **Y.B. Shmelkov**, E.V. Samujlov // Materials of Experimental Fluid Mechanics 2010. Liberec, 2010. P. 601-607.

10) Shmelkov Y.B. Calculation of solid fuels combustion products structure, thermodynamics and transport properties with phase and chemical transformations / **Y.B. Shmelkov**, E.V. Samujlov // Materials of conference «Aeroengines of XXI century». Moscow, 2010. P. 1394-1396.

11) Шмельков Ю.Б., Самуйлов Е.В. Моделирование теплофизических свойств газовой фазы продуктов сгорания твердых топлив / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Сборник научных трудов II всероссийской научно-практической конференции Теплофизические основы энергетических технологий. – Томск: изд. ТПУ, 2011. – С. 18-22.

12) Шмельков Ю.Б., Самуйлов Е.В. Численное моделирование теплофизических свойств продуктов сгорания углей / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Материалы IV всероссийской научно-практической конференции «Теплофизические Основы Энергетических Технологий». – Томск: Издательство ТПУ, 2013. – С. 279-282.

13) Шмельков Ю.Б. Численное моделирование состава и теплофизических свойств продуктов сгорания твердых топлив с учетом химических реакций / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Материалы VII школы-семинара молодых ученых и специалистов акад. А.Е. Алемасова. – Казань: Изд. Казанского Университета, 2010. – С. 465-468.

14) Шмельков Ю.Б. Численное моделирование свойств переноса продуктов сгорания твердых топлив с учетом химических реакций / **Ю.Б. Шмельков**, Е.В. Самуйлов // Материалы РНКТ 5. – Москва: Изд. МЭИ, 2010. – С. 155-157.

Шмельков Юрий Борисович

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Подписано в печать xx.xx.2014 г. Формат xx×xx/xx.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 100. Заказ № xx.

Оригинал-макет подготовлен в редакционно-издательском отделе
издательского центра xxx.

Тел. (xxx) xxx-xx-xx.

Отпечатано в полиграфическом отделе
издательского центра xxx.

г. Москва, ул. xxx, д. х. Тел. (xxx) xxx-xx-xx.

ОАО Энергетический Институт им. Г.М. Кржижановского

119991, Россия, г.Москва, Ленинский проспект, 19.

Тел. (495) 770-31-00, факс (495) 770-31-03.