

ГАЗОГЕНЕРАЦИЯ ПО МЕТОДУ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО НОЖА

Ханаев В.М., Борисова Е.С., Кундо Н.Н., Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск

Введение

Горение твердотопливных композиций перспективно для создания газогенераторов, которые могут быть использованы в различных областях техники, могут заменить компрессоры и тяжелые баллоны [1]. В частности, большое значение может иметь создание на их основе различных пусковых устройств, систем для создания повышенного давления, систем вытеснения жидкостей и наддува спасательных средств. Необходимость широкого варьирования скоростей горения, обеспечения заданной зависимости скорости горения от давления, требует применения добавок катализаторов, которые вводятся в состав топлива (до 1 %) [2], позволяя увеличить скорость горения в 2 и более раз. Новый подход для управляемого горения твердых топлив на основе структурированных катализаторов (пористые материалы и сотовые блоки) был предложен в Институте катализа СО РАН [3]. Такие катализаторы активно используются для каталитического окисления (беспламенного горения) жидкостных и газовых потоков в реакциях дожигания органических веществ, при разложении и восстановлении оксидов азота, в реакциях автотермической воздушной конверсии метана, для нейтрализации выхлопных газов автотранспорта. Физико-химические процессы, протекающие при горении конденсированных высокоэнергетических материалов и при горении жидкостных и газовых потоков на структурированных катализаторах, существенно отличаются. В литературе мы не обнаружили каких-нибудь аналогов описания данных процессов, поэтому целью данной работы является разработка физической и математической модели горения высокоэнергетических материалов с использованием структурированных катализаторов, теоретический анализ закономерностей при таком горении. Представляет интерес также сравнение результатов моделирования исследуемого процесса с экспериментальными данными работы [3].

Постановка задачи

При подводе теплопроводящего (разогретого в камере сгорания) материала к горячей поверхности конденсированных материалов в месте его контакта с топливом происходит увеличение скорости горения твердого топлива, вызванное ростом интенсивности теплообмена. Этот эффект используется при создании РДТТ, регулируемых при помощи теплового ножа [4]. Элементы решетки, соприкасающиеся с поверхностью заряда, в месте контакта провоцируют повышение местной скорости горения по сравнению с исходной скоростью горения топлива. Аналогичный эффект увеличения скорости горения происходит и при использовании

структурированных катализаторов вместо решетки теплового ножа. Однако, как показано в работе [3], при использовании структурированных катализаторов резко увеличивается диапазон скоростей регулирования процессов газогенерации (более чем на порядок), появляется возможность реализовывать режимы оперативного управления с многократными остановками и возобновлением газогенерации. Каталитическое окисление начинает существенно сказываться при температурах выше 300°C. В то же время, горение топлива без добавления каких-либо катализаторов происходит эффективно лишь при температурах выше 1000°C. Эти особенности горения создают предпосылки для размещения катализаторов в низкотемпературной зоне горения твердых топлив, в которой образуются промежуточные продукты, чувствительные к действию катализаторов. В результате каталитически активные структурированные материалы, в отличие от, например, теплового ножа могут использоваться для горения высокоэнергетических композиций, которые не способны к самостоятельному горению. Горение твердых энергетических компонентов при контакте с блочным катализатором имеет другие особенности. В работе [3] на примере горения нитрата аминогуанидина, показано, что существует несколько характерных зон превращения. В зоне контакта имеет место испарение и первичное разложение компонентов твердого топлива. Поэтому эта стадия происходит за счет поступления тепла от последующих реакций глубокого превращения продуктов первичного разложения топлива. Характерные размеры этой области весьма малы. Первичные продукты разложения твердого топлива могут содержать оксиды азота, образующиеся при разложении эфиров азотной кислоты, нитросоединений, нитроаминов. Указанные полупродукты чувствительны к действию катализаторов, которые вызывают полное сгорание этих компонентов. Следующая, непосредственно контактируемая зона блочного катализатора с топливом охлаждается продуктами испарения и газификации топлива. Далее расположена ярко светящаяся зона экзотермических реакций, которая является источником тепла, определяющим параметры контактного каталитического горения. В конце блока может происходить снижение температуры вследствие потерь тепла за счет теплопередачи в окружающую среду.

Существенным вопросом для описания процесса является вопрос, какая стадия процесса горения высокоэнергетических материалов с использованием структурированных катализаторов является лимитирующей. Ответ на этот вопрос можно получить из анализа экспериментальных результатов работы [3] при оперативном управлении горением твердых топлив каталитическим способом. Там было показано, что при изменении скорости движения блока катализатора относительно заряда, практически сразу изменяется скорость горения и фронт горения следует за перемещением катализатора. При отводе катализатора от горячей поверхности происходит остановка горения. Таким образом, лимитирующей стадией, когда возможно оперативное управление движением блока, является относительная скорость перемещения каталитического блока.

Математическая модель

Рассмотрим математическую модель в самом общем виде для процесса горения твердого топлива на каталитическом блоке, схематично представленном на рис.1. Математическая модель может быть различной сложности, но в любом случае должна включать описание течения реагентов через каталитический слой или блок, кинетическую модель химической реакции и процессы тепломассопереноса. Учитывая, что лимитирующей стадией является процесс перемещения блока, а также низкое гидравлическое сопротивление блока для практически реализуемых скоростей газогенерации, можно предполагать, что гидродинамика течения является несущественной и в математической модели ее можно не рассматривать.

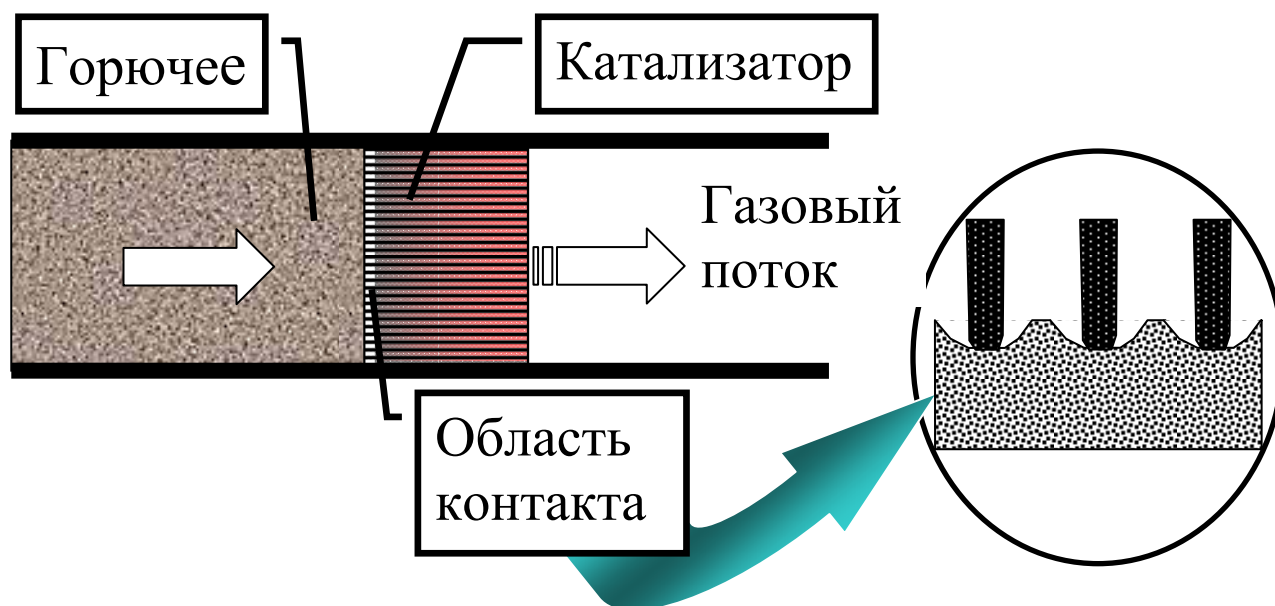


Рис. 1 Схема управляемого процесса горения высокоэнергетических материалов на блочных катализаторах.

Теплофизические свойства материалов и газовой смеси предполагаются постоянными, независимыми от температуры и изменения состава газовой смеси [5].

Уравнения теплового и массового баланса и граничные условия можно записать следующим образом:

Зона конденсированного энергетического материала

Тепловой баланс

$$c_{p_f} G_f \frac{\partial}{\partial z} T_f - \lambda_f \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_f = 0$$

$$z = -\infty: T_f = T_{in}$$

$$z = 0: T_f = T_0$$

(1)

Массовый баланс

$$G_f = const$$

Зона каталитического блока

Уравнение на массовую долю c_g ключевого реагента в газовом потоке

$$G_g \frac{dc_g}{dz} = \beta \rho_g S(c_s - c_g), \quad c_g(0) = c_0 \quad (2)$$

Массовая доля c_s ключевого реагента на каталитической поверхности определяется из следующего алгебраического уравнения:

$$\beta \rho_g S(c_g - c_s) = S \Omega_2(\rho_g c_s, T_s) \quad (3)$$

Уравнение (3) подразумевает кинетический контроль на каталитической поверхности и внешнедиффузионные ограничения для химической реакции.

Концентрации остальных веществ рассчитываются из массового баланса в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции.

Система уравнений теплового баланса включает уравнение для определения температуры газовой фазы T_g

$$Cp G_g \frac{dT_g}{dz} = \alpha \cdot S(T_s - T_g), \quad T_g(0) = T_0 \quad (4)$$

и уравнение для определения температуры катализатора T_s :

$$(1 - \varepsilon) \lambda_s \frac{d^2 T_s}{dz^2} = -Q_2 \cdot S \Omega_2(\rho_g c_s, T_s) + \alpha \cdot S(T_s - T_g),$$
$$\left. \frac{dT_s}{dz} \right|_{z=L} = 0 \quad (5)$$

Граничное условие на правом конце ($z = L$) является обычным условием для модели адиабатического реактора.

Условия сопряжения блока и топлива (зона разложения конденсированного энергетического материала и фазового перехода в точке $z=0$)

Массовый баланс

$$G_f = G_g = \Omega_1(T_0),$$

Тепловой баланс

$$Cp_f G_f T_f - \lambda_f \frac{\partial}{\partial z} T_f = Cp_g G_g T_g - Q_1 G_g - (1 - \varepsilon) \lambda_s \frac{\partial}{\partial z} T_s \quad (6)$$

$$T_f = T_g$$

В вышеприведенных уравнениях использовались следующие обозначения:

c – массовая доля реагента; c_p – теплоемкость, Дж/(кг·К); G – удельный массовый расход реагента, кг/(м² сек); Q – тепловой эффект реакции, Дж·кг; S – удельная поверхность катализатора, 1/м; T – температура, К;

z – координата по длине, м; α – коэффициент теплообмена, Дж/(К·м²); β – коэффициент массообмена, м/сек; ε – порозность блока; λ – теплопроводность, Вт/(м К); ρ – плотность, кг/м³; Ω – скорость химической реакции, кг/(м² сек).

Индексы: ‘0’ - условия на границе топливо – каталитический блок, ‘f’ - условия для топлива; ‘g’ - условия для газа; ‘s’ - условия на поверхности катализатора.

Выражение (6) фактически вытекает из описанной выше физической модели и имеет следующий физический смысл: тепло, подводимое с конденсированной фазой (за счет конвекции и теплопроводности) идет на компенсацию эндотермического эффекта Q_1 реакции разложения топлива и отводится конвекцией с газовым потоком и теплопроводностью по блоку. Теплопроводность по газовой фазе, как это принято при расчетах каталитических блоков, входит в эффективный коэффициент теплопроводности блока. Стоит заметить, что данное выражение не предполагает отсутствие термического сопротивления между конденсированной фазой и каталитическим блоком или наличие контакта между ними. Поэтому допускается скачок температур между конденсированной фазой и каталитическим блоком.

Результаты и обсуждение

Прежде всего, нетрудно заметить, что уравнение (1) имеет аналитическое решение

$$T_f = T_{in} + (T_0 - T_{in}) \cdot \exp\left(\frac{Cp_f G}{\lambda_f} z\right) \quad (7)$$

Тогда можно в явном виде задать поток тепла, поступающий на каталитический блок во входной точке и записать уравнение (6) как дополнительное граничное условие для уравнения (5):

$$\lambda_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial z} T_s = (Cp_g - Cp_f) G_g T_0 + Q_1 G_g + Cp_f G_g (T_0 - T_{in}) \quad (8)$$

Таким образом, остается решить систему уравнений (2-5,8), описывающую процессы на катализаторе: уравнения для температуры катализатора (с граничными условиями 2-го рода), температуры газа и концентраций.

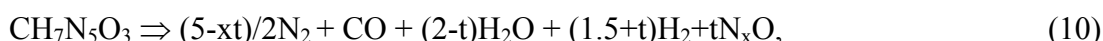
Изучение горения высокоэнергетических материалов с использованием структурированных катализаторов было проведено применительно к горению НАГА, имеющую

структурную формулу $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}-\text{NH}_2]\cdot\text{HNO}_3$. Полное сгорание данного вещества описывается следующим стехиометрическим брутто уравнением



Самостоятельно, без катализатора, НАГА не горит. Это можно объяснить тем, что при горении НАГА образование промежуточных продуктов реакции происходит с разной скоростью: можно выделить быстрые и медленные реакции. К быстрым реакциям относятся реакции образования водорода, воды и окислов азота. Они имеют отрицательный суммарный тепловой эффект, который препятствует самостоятельному горению НАГА. Наиболее медленными реакциями являются реакции восстановления окислов азота [9]. Эти реакции являются экзотермическими. Брутто схему горения НАГА можно представить в виде двух стадий.

Стадия разложения



Стадия горения продуктов разложения



Обе вышеприведенные реакции сопровождаются обратимой реакцией сдвига



В зависимостях (10) и (11) использовалось обозначение



предполагается, что параметры t и x лежат в диапазоне

$$t=2 \div 0, \quad x=1 \div 2.$$

По физическому смыслу параметр x определяет селективность реакции, а параметр t – связан с полнотой превращения. При $t=0$ горение протекает только на поверхности топлива, $t=2$ соответствует эндотермической реакции на поверхности твердого топлива с наибольшим поглощением тепла. Влияние параметра x на тепловые эффекты реакций несущественно, поэтому в расчетах принималось среднее значение $x = 1.5$.

Реакция (12) имеет весьма малый тепловой эффект по сравнению с другими реакциями и практически не влияет на тепловые балансы. Поэтому расчет процесса был проведен без учета данной реакции в предположении, что определяющим (ключевым) веществом является N_xO , которое реагирует на каталитическом блоке (реакция (11)).

При выборе кинетического уравнения было учтено, что скорость горения на поверхности определяется температурой поверхности [4]. Для реакций (10) и (11) использовалась аррениусовская зависимость скорости горения от температуры. Считалось, что реакция (9) нулевого порядка

$$\Omega_1(T) = k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R_g T}\right), \quad (13)$$

а скорость реакции (11) имеет первый порядок по N_xO :

$$\Omega_2(c_{N_xO}, T) = k_2 \exp\left(-\frac{E_2}{R_g T}\right) c_{N_xO} \quad (14)$$

При моделировании каталитических процессов, протекающих на блочных катализаторах, обычно предполагается, что коэффициенты тепло- массообмена зависят от геометрических размеров и формы канала блока и изменяются по длине канала. В данной работе для расчета этих зависимостей использовались формулы [10].

Задачи численного анализа состояли, в первую очередь, в сопоставлении результатов математического моделирования процессов горения топлива и экспериментальных данных работы [3], которые показали, что предложенная математическая модель предсказывает максимальную скорость горения топлива и качественно описывает экспериментальные данные по влиянию каталитической активности блока, его теплопроводности на скорость горения топлива.

Для стационарного случая, при фиксированных скоростях горения топлива были определены температуры горячей поверхности и профили температуры по каталитическому блоку. На рис.2 для блоков с различной каталитической активностью показаны температура поверхности блока со стороны топлива и температура поверхности горения, которая совпадает с температурой газа на входе в блок. Как видно из рисунка 2, при достижении местной скорости горения, равной некоторому предельному значению, наступает такая ситуация, когда температура на поверхности блока становится меньше температуры поверхности горения топлива. Аналогичные результаты были получены при использовании теплового ножа [4]. Однако, если для теплового ножа в этом случае горение непосредственно под пластиной (или иглой) теплового ножа прекращается и наступает режим активного «врезания» металла в заряд, то такой режим для каталитического блока не реализуется, а предлагаемая модель становится физически не корректной.

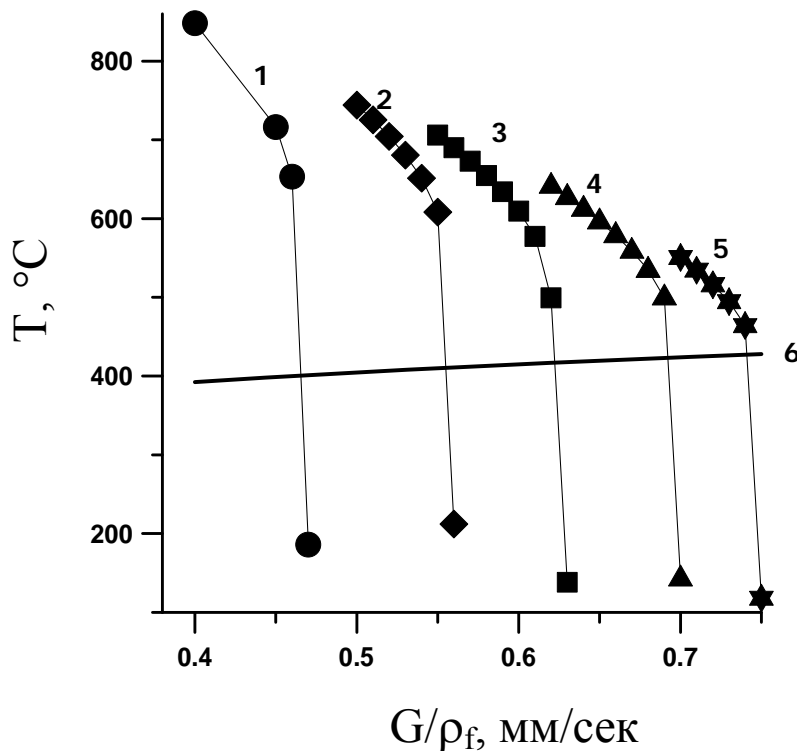
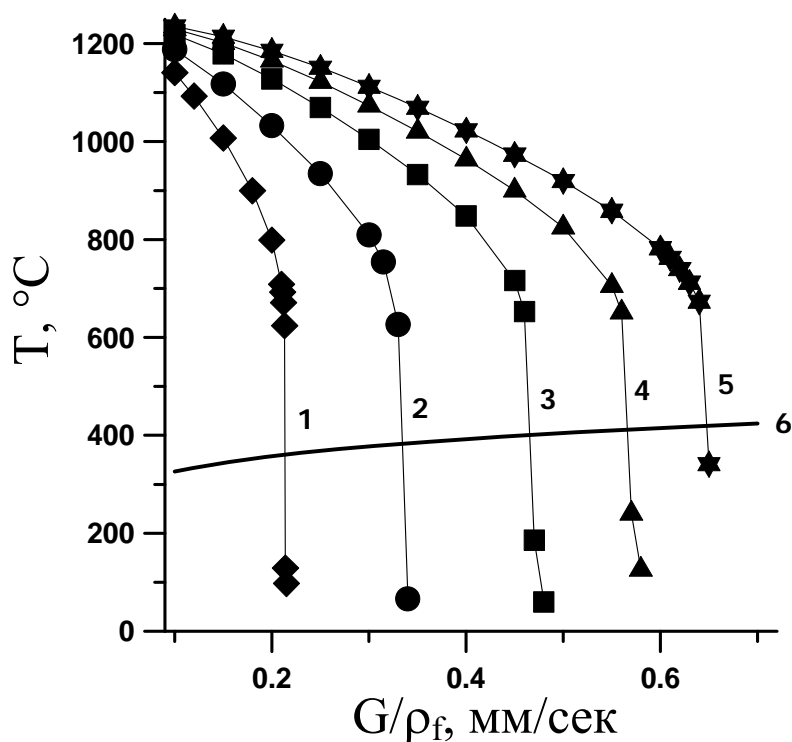


Рис. 2 Зависимость температуры входной точки блока от скорости горения топлива для различных значений предэкспоненты константы скорости реакции k_2 (кг/м² сек): 1 - $2.11 \cdot 10^4$, 2 - $7.83 \cdot 10^4$, 3 - $2.11 \cdot 10^5$, 4 - $7.83 \cdot 10^5$, 5 - $2.11 \cdot 10^6$. 6- температура газового потока на входе в блок. Теплопроводность блока - 10 Вт/м.

Анализируя результаты вычислений для блоков, обладающих различной каталитической активностью, (см. рис.2), также необходимо отметить, что для каждого значения k_2 имеется максимальная скорость горения топлива, которая растет с увеличением каталитической активности.

Аналогичные зависимости наблюдаются при изменении теплопроводности блока (рис.3). Стоит заметить, что реальный диапазон изменения теплопроводности блока значительно ниже, чем возможности по изменению активности каталитического блока. Предельные значения коэффициента теплопроводности, при которых проводились расчеты, соответствуют известным



из литературы значениям теплопроводности для кордиеритового блока (2 Вт/м К) и металлического блока (25 Вт/м К) [11, 12].

Рис. 3 Зависимость температуры входной точки блока от скорости горения топлива для разной теплопроводности блока (Вт/м К): 1 - 2 Вт/м К, 2 - 5 Вт/м К, 3 - 10 Вт/м К, 4 - 15 Вт/м К, 5 - 20 Вт/м К. 6- температура газового потока на входе в блок.

Специально исследовался вопрос о влиянии гомогенного горения на входе в блок (рис.4). Гомогенное горение в соответствии со стехиометрическим уравнением (10), учитывается параметром t . От параметра t , определенного в уравнении (10), зависит тепловой эффект реакций (10) и (11), но не зависит суммарный тепловой эффект реакции (9). Реакция (11) всегда идет с выделением тепла, а реакция (10) является эндотермической при $t=2$, а при $t=0$ – экзотермической. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что меньшие значения параметра t соответствуют большей максимальной скорости горения. В предельном случае, при $t=0$ происходит полное сгорание топлива на поверхности по стехиометрическому уравнению (9), в расчетах это соответствует максимальной скорости горения. В последнем случае, ввиду полного превращения вещества по реакции (10), реакция (11) не идет, поэтому эта область не управляемого с помощью каталитического блока горения.

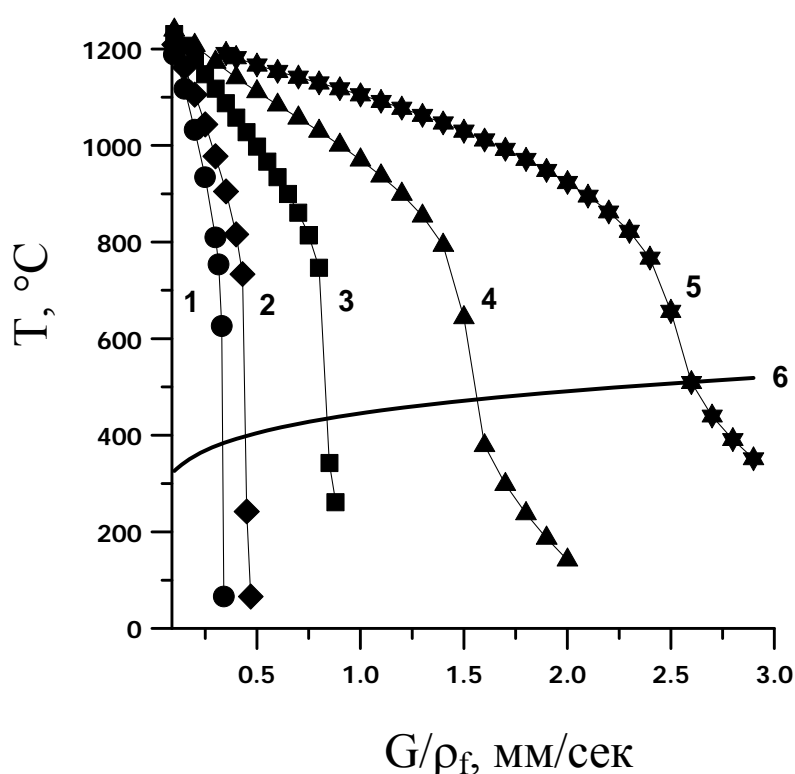


Рис. 4 Влияние гомогенного горения на температуру входа в блок. Зависимость температуры входной точки блока от скорости горения топлива для при разных значения параметра t : 1 – $t=2$, 2 – $t=1.5$, 3 – $t=1$, 4 – $t=0.8$. 5- $t=0.7$, 6 - температура газового потока на входе в блок.

Следовательно, при уменьшении параметра t до 0, пределы изменения регулирования скорости горения за счет каталитического блока уменьшаются. Это можно видеть на рис.4 где, для кривой 5, допустимые значения скоростей начинаются с 0.35 мм/сек, тогда как для остальных зависимостей 1- 4 допустимые значения скоростей начинаются с 0 мм/сек. Попробуем с помощью представленной математической модели оценить диапазон возможного регулирования скоростей горения. При экзотермической гетерогенной реакции на поверхности каталитического блока в адиабатических условиях температура каталитической поверхности всегда выше температуры газового потока. Поэтому тепло всегда передается от блока к газовому потоку. Однако, если брутто реакция разложения (10)

становится реакцией с положительным тепловым эффектом, то при малых скоростях горения, в соответствии с уравнением баланса (6) возможно возникновение ситуации, при которой $\frac{\partial}{\partial z} T_s < 0$, то есть в этом случае тепловой поток направлен на каталитический блок со стороны топлива. При этом температура поверхности горения топлива должна быть ниже температуры входного участка блока. Такие решения математической модели соответствуют физически не корректным решениям, противоречащим закону термодинамики (тепло не может передаваться от холодного тела к горячему). Можно показать, что все решения, корректные с точки зрения физики ограничены минимальным и максимально возможным тепловым потоком с каталитического блока к поверхности топлива:

Минимальный тепловой поток соответствует условию

$$\frac{\partial}{\partial z} T_s = 0, \quad z = 0$$

Максимальный тепловой поток реализуется, когда все тепло, выделяющееся при реакции (11), возвращается к поверхности топлива, то есть при условии

$$(1 - \varepsilon) \lambda_s \frac{\partial}{\partial z} T_s = (Q - Q_1) G, \quad z = 0$$

Этот случай также соответствует варианту, когда на поверхности топлива происходит полное сгорание по стехиометрическому уравнению (9) с тепловым эффектом Q.

Для этих предельных случаев из уравнения (8) можно оценить минимально возможную температуру поверхности торца топлива (зоны разложения)

$$T_0^{\min} = \frac{Q_1 + C p_f T_{in}}{C p_g}$$

и максимально возможную температуру поверхности торца топлива

$$T_0^{\max} = \frac{Q + C p_f T_{in}}{C p_g},$$

которые ограничивают регулируемую скорость горения топлива в пределах от $\Omega_1(T_0^{\min})$ до $\Omega_1(T_0^{\max})$. На рис.5 приведены максимальная (1) скорость горения, рассчитанная для реального блока, и минимальная (2), рассчитанная по скорости $\Omega_1(T_0^{\min})$ при варьировании параметра t.

Диапазон регулирования скорости горения с помощью каталитического блока лежит между

этими зависимостями. Важно отметить, что в области $\frac{Q_1}{Q} > 0.2$ с помощью относительного

движения каталитического блока нельзя осуществить остановку горения. Верхняя оценка

максимальной скорости $\Omega_1(T_0^{\max})$ (на рисунке не приведена) не достигается прежде всего из-за ограниченной теплопроводности блока, а также затрат тепла на нагрев газового потока. При малой длине каталитического блока возможна также неполная степень превращения газообразных продуктов.

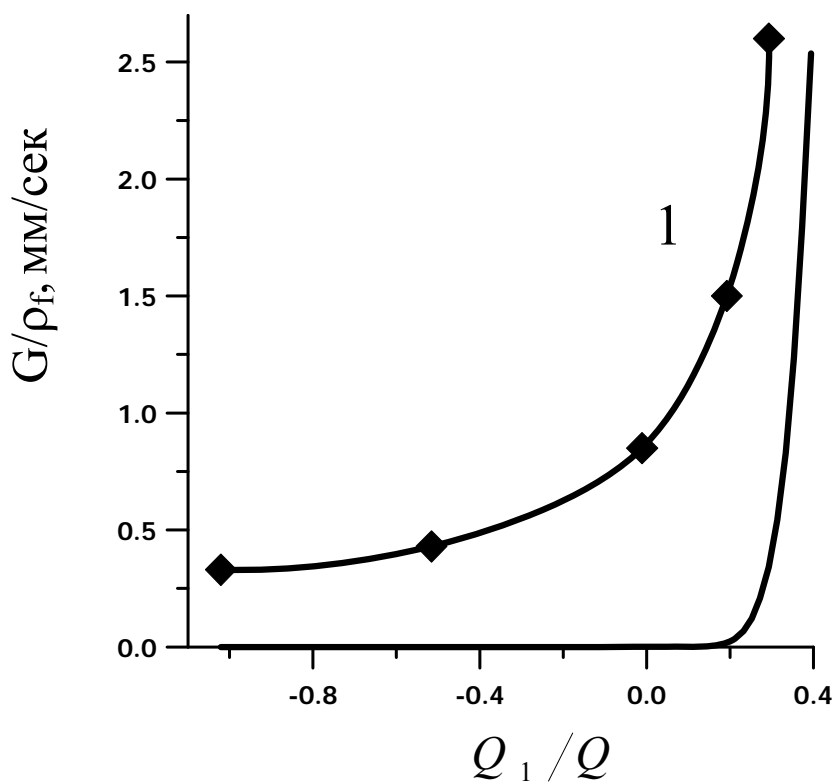


Рис. 5 Зависимость скорости горения топлива от относительного теплового эффекта первой реакции. 1 – максимальная скорость горения топлива для блока, имеющего теплопроводность 10 Вт/м. 2 – минимально возможная скорость горения топлива $\Omega_1(T_0^{\min})$.

Установленные закономерности позволяют сделать вывод о том, что определяющую роль в реализации рассматриваемого механизма управления скоростью газогенерации с помощью структурированных катализаторов, очевидно, играют каталитическая активность блока и его теплопроводность. Важным, вероятно, является также то, что активность может варьироваться в более широком диапазоне, тем теплопроводность.

Заключение

В рамках модели проведено математическое моделирование процесса горения типичного конденсированного вещества нагретым до высоких температур каталитическим блоком. Показано, что предложенная математическая модель правильно описывает влияние параметров и предельные скорости горения при использовании структурированных катализаторов для управления скоростью горения высокоэнергетических материалов. Установлено, что повышение каталитической активности, также, как и увеличение теплопроводности катализатора, увеличивает диапазон оперативного регулирования скоростью горения конденсированного вещества.

Литература

1. Шандаков В.А., Пузанов В.Н., Комаров В.Ф., Борочкин В.П. «Способ генерации холодных газов в твердотопливных газогенераторах»// Физика горения и взрыва, 1999, т. 35, № 4, с.75-78.
2. Штехер М.С. – Топлива и рабочие тела ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1976. – 304 с., стр.167
3. Кундо Н.Н., Романьков В.В., В.И. Симагина, И.В. Ерошкина. Оперативное управление горением твердых топлив каталитическим способом // Физика горения и взрыва, 2007 г., т. 43, №1, С.86-91.
4. "РДТТ с регулируемым модулем тяги" /Петренко В.И., Попов В.Л., Русак А.М., Феофилактов В.И./ - Миасс. Издательство ГРЦ "КБ им. академика В.П.Макеева". 1994 - 246 с.
5. Groppi G., Belloli A., Tronconi E., Forzatti P. Analysis of multidimensional models of monolith catalysts for hybrid combustors // AIChE Journal. 1995. V.41, N 10. p.2250-2260.
6. Groppi G., Tronconi E., Forzatti P. Mathematical models of catalytic combustors // Catalysis Reviews – Science and Engineering .1999. V.41, N.2. p.227-254.
7. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1989.
8. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М.: Наука, 1987.
9. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. М.: «Химия», 1977, с .283-284.
10. Groppi G., Belloli A., Tronconi E., Forzatti P. A comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors // Chemical Engineering Science. 1995. V.50, N 17. p.2705 – 2715.
11. Cybulski A., Moulijn J.A. Monoliths in heterogeneous catalysis //Catalysis Reviews – Science and Engineering. 1994. V.36. p.179-270.
12. Kolaczkowski S.T., Crumpton P., Spence A. Modelling of heat transfer in non-adiabatic monolithic reactors // Chemical Engineering Science. 1988. V.43, N 2. p.227 – 231.