

УДК 629.12: 629.58  
П 20

# ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ГОРІННЯ НА РОБОТУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ

В. М. Патлайчук, доц., канд. техн. наук

*Національний університет кораблебудування, м. Николаїв*

**Анотація.** Досліджено тепло- і масообмінні процеси, що проходять при горінні лужних і лужноземельних металів у закритому об'ємі в середовищі газоподібного окиснювача. Викладено математичну модель, яка дозволяє оцінювати вплив різних факторів на інтенсивність генерації теплової енергії.

**Ключові слова:** джерело енергії, лужні метали, хімічний реактор, тепла енергія, окиснювач

**Аннотация.** Исследованы тепло- и массообменные процессы, протекающие при горении щелочных и щелочноземельных металлов в закрытом объеме в среде газообразного окислителя. Изложена математическая модель, которая позволяет оценивать влияние различных факторов на интенсивность тепловыделения.

**Ключевые слова:** источник энергии, щелочные металлы, химический реактор, тепловая энергия, окислитель

**Abstract.** Studied heat and mass exchange processes that occur during combustion of alkali and alkaline-earth metals in a closed volume in a medium of gaseous oxidizer. Presented a mathematical model that allows to evaluate the influence of various parameters on the intensity of thermal discharge.

**Keywords:** source of energy, alkaline metal chemical reactor heat energy, oxidizing material.

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Один з конструктивних заходів, що гарантують безпечну експлуатацію підводних технічних засобів, — розробка надійної системи життєзабезпечення, складовим елементом якої є джерело енергії. Перспективним є створення автономних джерел теплової енергії на основі різних типів екзотермічних хімічних реакцій, з яких найбільш значними за тепловим ефектом і найбільш прийнятними для практичної реалізації є реакції взаємодії ряду лужних і лужноземельних металів з газоподібними галогеновими сполуками (хладони, шестифториста сірка). Джерела енергії цього типу цілком автономні. Відсутність яких-небудь шкідливих впливів на навколишнє середовище визначає їхню екологічну чистоту.

Вирішення практичних питань створення джерел енергії на основі окиснювання

металів обумовлює необхідність детального дослідження процесів, що проходять при горінні в хімічному реакторі цього джерела.

Розробкою джерел енергії даного типу займається ряд учених у США, Росії, Україні та інших країнах (див. роботи [4–6, 8]). Проте процес дослідження не можна визнати повним і завершеним.

**МЕТОЮ РОБОТИ** є дослідження тепло- і масообмінних процесів, що проходять при горінні лужних і лужноземельних металів у закритому об'ємі в середовищі газоподібного окиснювача.

## ВИКЛАДЕННЯ ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Функціонування джерела енергії на основі горіння металів характеризується послідовним перетворенням хімічної енергії паль-

ного й окиснювача в теплому. Відповідно до цього для прийнятої схеми організації процесу горіння газоподібний окиснювач може або вдуватися в об'єм розплавленого лужного металу, або подаватися на його поверхню.

У першому випадку бульбашки газу внаслідок різниці густин барботують крізь шар рідкого металу до його поверхні, вступаючи з ним протягом руху в хімічну реакцію; у другому — хімічні реагенти взаємодіють на поверхні розплаву.

Необхідно відзначити, що при недостатній для повного згорання швидкості об'ємної реакції газ, який не прореагував, може утворювати у верхній частині замкнутого хімічного реактора газовий шар. При цьому об'ємна хімічна реакція супроводжується горінням на поверхні металу. Отже, процес поверхневого реагування необхідно враховувати при будь-якій системі подачі окиснювача в реакційну камеру.

Специфіка реакції (об'єм кінцевих продуктів не набагато відрізняється від об'єму лужного металу) дозволяє організувати горіння в ізольованому хімічному реакторі. Виходить, для нормальної експлуатації джерела енергії кількість газу  $G_p$ , який надходить у реактор, повинна дорівнювати кількості газу, який спалюється протягом хімічної реакції:

$$G_r = G_{ro} + G_{rn},$$

де  $G_{ro}$  — кількість газу, який вступає в реакцію з лужним металом у його об'ємі, кг/с;  $G_{rn}$  — кількість газу, який вступає в реакцію на поверхні лужного металу, кг/с.

Обидві хімічні реакції проходять на границі розділу фаз між рідким лужним металом і газоподібним окиснювачем, а отже, є гетерогенними і хімічно неоднорідними.

Повний час згорання хімічно неоднорідної пальної системи складається з часу  $\tau_\phi$ , необхідного для виникнення фізичного контакту між лужним металом і газом, а також часу  $\tau_x$ , що витрачається на проходження самої реакції [1, 3]:

$$\tau_r = \tau_\phi + \tau_x.$$

Параметр  $\tau_\phi$  відповідає часу транспортування реагентів до зони горіння.

Залежно від співвідношення  $\tau_\phi$  та  $\tau_x$  розрізняють горіння дифузійне і кінетичне.

У першому випадку швидкість реакції переважно визначається швидкістю дифузії речовин; у другому — кінетикою реакції.

Виходячи з цього кількість газу, який вступає в реакцію на поверхні лужного металу в хімічному реакторі,

$$G_{r,n} = \frac{\pi d_s^2}{4 \left( \frac{1}{m_d} + \frac{1}{m_k} \right)},$$

де  $d_s$  — еквівалентний внутрішній діаметр реактора, м;  $m_d$  — питома масова швидкість підведення пари металу в зону горіння, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $m_k$  — питома масова швидкість хімічної реакції, кг/(м<sup>2</sup>·с).

Відмінною рисою горіння металів є утворення на їхній поверхні в процесі окиснювання твердих або рідких кінцевих продуктів, плівка яких перешкоджає прямому контакту реагуючих речовин. Це є причиною того, що горіння більшості металів у компактному стані важко реалізувати на практиці.

Виокремлюється ряд лужних і лужноземельних металів, які мають низьку температуру плавлення і при горінні зберігають рідкий стан. Температури їхнього кипіння, як правило, близькі до температур плавлення кінцевих продуктів. Солі, що відкладаються на поверхні таких металів, є пористими і не здатні ізолювати поверхню від подальшого окиснювання. Маючи густину більшу, ніж у металу, кінцеві продукти осаджуються на дно реактора.

Для інтенсифікації процесу відновлення поверхні форсунки подачі окиснювача доцільно розміщати на невеликій глибині під поверхнею розплаву. Барботажа газу протягом об'ємної подачі забезпечує інтенсивне перемішування вмісту реактора і дозволяє виключити з розгляду вплив шару кінцевих продуктів на швидкість реакції. Викладене вище дозволяє визначити час, необхідний для виникнення фізичного контакту між реагентами, як час дифузії пари лужного металу до фронту горіння в середовищі газоподібного окиснювача.

Масова швидкість підведення пари металу в зону горіння

$$m_d = \frac{k_{cr} \text{Nu}_d}{\delta} D_{1,2} \rho_{1,2} (C_{1\infty} - C_{1r}),$$

де  $k_{cr}$  — стехіометричний коефіцієнт реакції;  $\text{Nu}_d$  — дифузійний критерій Нуссельта;  $\delta$  — товщина газового шару між поверхнею металу і фронтом горіння, м;  $D_{1,2}$  — коефіцієнт молекулярної дифузії пари металу в окиснювачі,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho_{1,2}$  — густина дифузійного шару,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $C_{1\infty}$  і  $C_{1r}$  — концентрації пари металу на поверхні розплаву і у фронті горіння,  $\text{кг}/\text{кг}$ .

Дифузійний критерій Нуссельта для горіння на поверхні металу може бути визначений за формулою Маршалла-Ранця:

$$\text{Nu}_d = 2(1 + 0,276\text{Re}^{0,5}\text{Sc}^{0,33}),$$

де  $\text{Re} = wd_s/\nu_{1,2}$  — число Рейнольдса;  $\text{Sc} = \nu_{1,2}/D_{1,2}$  — число Шмідта (для газових сумішей близько до одиниці);  $w$  — швидкість обдування потоком газу поверхні металу,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\nu_{1,2}$  — кінематична в'язкість дифузійного шару,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Концентрація пари металу біля його поверхні  $C_{1\infty}$  для подальших розрахунків береться рівною одиниці.

Відповідно до кінетичної теорії газів з урахуванням взаємодії молекул на відстані теоретична формула для визначення коефіцієнта взаємної дифузії пари металу й окиснювача [7] має вигляд

$$D_{1,2} = 2,66 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / (2M_1M_2)}}{P \sigma_{1,2}^2 \Omega^{(1,1)}(T^*)},$$

де  $M_1$  і  $M_2$  — молекулярні маси першого і другого компонентів,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $\sigma_{1,2}$  — середньоарифметична міжмолекулярна відстань,  $\text{Å}$ ;  $T$  і  $P$  — температура і тиск у дифузійному шарі,  $\text{К}$  і  $\text{Па}$ ;  $\Omega^{(1,1)}(T^*)$  — приведений інтеграл зіткнень, який враховує характер взаємодії молекул (визначається за допомогою таблиць залежно від характеристичної температури  $T^*$ ).

Значення температури і тиску визначаються як середні зі значень у фронті горіння і на поверхні металу. У фронті горіння тиск дорівнює нулю. На поверхні металу він дорівнює тиску в хімічному реакторі (визначається тиском подаваного окиснювача).

Температура у фронті горіння відповідає максимальній температурі реакції, яка згідно з [1] обмежена температурою кипіння продуктів реакції.

Масова швидкість хімічної реакції [3, 7]

$$m_k = k_o C_{1r}^m C_{2r}^n \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right),$$

де  $k_o$  — передекспонентний множник,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $C_{2r} = 1 - C_{1r}$  — концентрація окиснювача у фронті горіння,  $\text{кг}/\text{кг}$ ;  $E$  — енергія активації,  $\text{кДж}/\text{моль}$ ;  $R = 8,314 \text{кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  — газова константа;  $T_f$  — температура фронту горіння,  $\text{К}$ ;  $m$  і  $n$  — стехіометричні коефіцієнти (для реакції типу  $mA + nB = yAB$ ).

З огляду на відсутність інертного середовища в газовому шарі, можна припустити, що хімічна реакція з тією чи іншою швидкістю проходить по всій його висоті.

Під фронтом горіння в даному випадку буде матися на увазі переріз газового шару, у якому кінетична швидкість реагування речовин буде максимальною. Вважаємо, що концентрація пари металу змінюється по висоті шару лінійно. На поверхні металу вона дорівнює одиниці, на верхній границі — нулю.

Швидкість реакції залежить від концентрації реагуючих речовин. Максимальне її значення при постійній температурі відповідає найбільшому значенню комплексу  $C_{1r}^m C_{2r}^n$ .

Для відшукування максимуму беремо похідну від  $C_{1r}^m C_{2r}^n$  і зрівнюємо її нулю.

Оптимальне значення концентрації

$$C_{1r} = \frac{m}{m+n}.$$

Товщина дифузійного шару може бути оцінена виходячи з положення фронту горіння і сумарної величини газового шару, яка обумовлена, у свою чергу, коефіцієнтом запасу об'єму хімічного реактора  $k_3$ :

$$\delta = \left(1 - \frac{C_{1r}}{C_{1\infty}}\right) (k_3 - 1) H,$$

де  $H$  — висота хімічного реактора, м.

Генерована в реакторі в процесі роботи теплова енергія функціонально залежить від багатьох параметрів, основними з яких (для

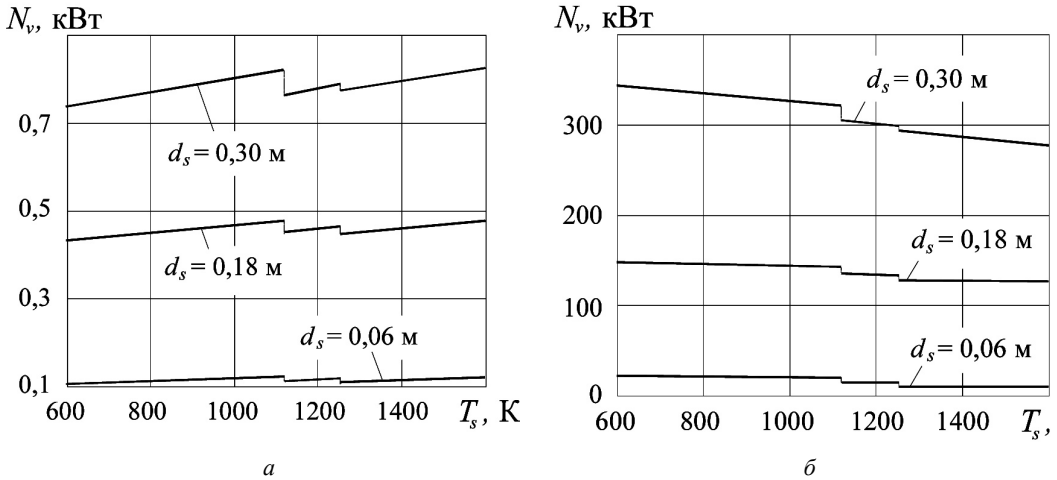


Рис. 1. Залежність теплової потужності хімічного реактора від температури на поверхні металу

конкретної хімічної реакції) є температура, розміри реактора, швидкість обдування поверхні, коефіцієнт запасу об'єму:

$$N_v = f(T_s, d_s, H/d_s, w, k_3).$$

Дослідження ефективності горіння проводилося для хімічної реакції взаємодії літію із шестифтористою сіркою ( $\text{Li} + \text{SF}_6$ ). Розрахунок теплового ефекту реакції виконувався за законом Гесса з використанням ентальпій утворення речовин, отриманих при температурі 298 К [2]. Для визначення залежності теплового ефекту від температури застосовані рівняння Кіркгофа.

Виконано оцінку впливу на тепловиділення в реакторі базових параметрів, які варіювалися в діапазоні: еквівалентний внутрішній діаметр  $d_s = 0,06 \dots 0,30$  м, відношення висоти реактора до його діаметра  $H/d_s = 1,5 \dots 3,5$ , швидкість обдування поверхні  $w = 0 \dots 50$  м/с, коефіцієнт запасу об'єму реактора  $k_3 = 1,05 \dots 1,20$ .

Стехіометричний коефіцієнт реакції  $k_{cr} = 2,63$ . Тепловий ефект визначався за температурою на поверхні розплаву металу. Тиск на вході в реактор 0,1 МПа.

Результати досліджень, наведені в роботах [1, 4], свідчать про те, що горіння металів належить до дифузійного типу і його швид-

кість лімітується часом підведення реагентів у зону горіння. Тому кінетична складова швидкості реакції істотно перевищує дифузійну і з розрахунків може бути виключена.

Залежність теплової потужності реактора від температури на поверхні металу при різних габаритах наведена на рис. 1. Робоча область температур обмежена діапазоном 600...1600 К.

Дискретний вплив температури на тепловий ефект зумовив аналогічне поведіння і цих залежностей. Графіки характеризуються двома розривами, які відповідають температурам плавлення  $\text{LiF}$  (1122 К) і  $\text{Li}_2\text{S}$  (1248 К).

Розрахункові дані показують можливий діапазон зміни тепловиділення від режиму найменш сприятливих значень розглянутих параметрів, при якому інші величини, вплив яких тимчасово не враховується, набувають найгірші для генерованої потужності значення ( $w = 0$ ,  $k_3 = 1,2$ ,  $H/d_s = 3,5$ ), до режиму найбільшого сприяння ( $w = 50$  м/с,  $k_3 = 1,05$ ,  $H/d_s = 1,5$ ).\*

Зміна напрямку кривих обумовлена впливом дифузійного критерію Нуссельта. При нульовій швидкості обдування  $\text{Nu}_d$  не залежить від температури і дорівнює двом. Із зростанням швидкості вплив температури на критерій через коефіцієнт кінематичної

\* На рис. 1–4 зображено залежності для режимів найменш (а) і найбільш (б) сприятливих параметрів.

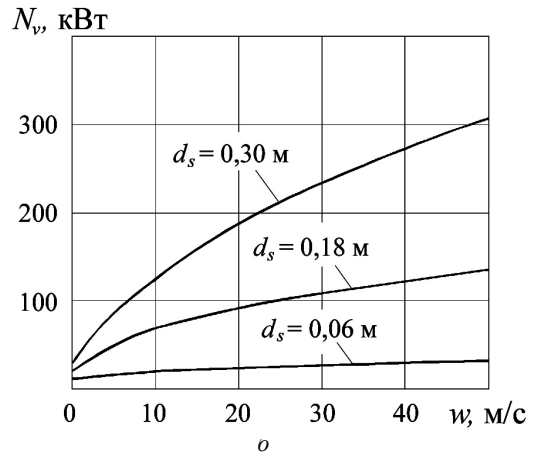
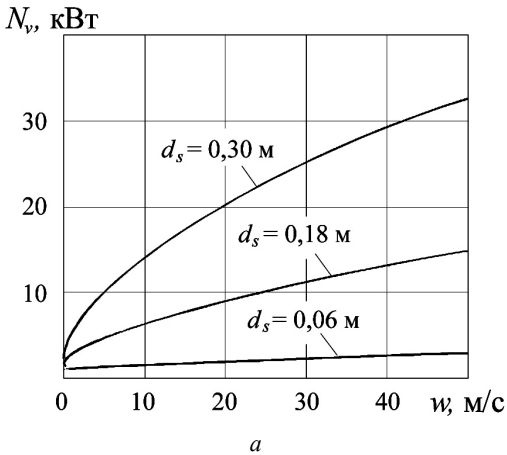


Рис. 2. Залежність теплової потужності хімічного реактора від швидкості обдування поверхні горіння

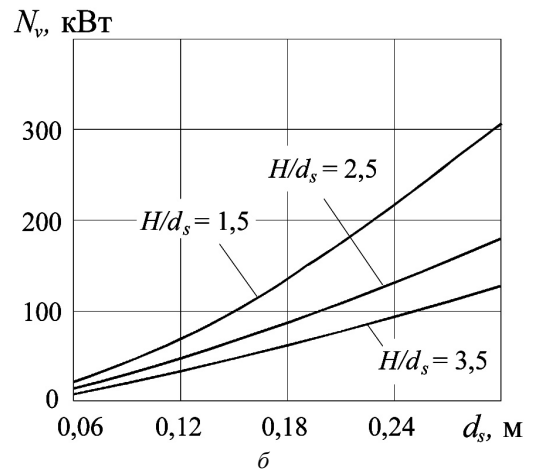
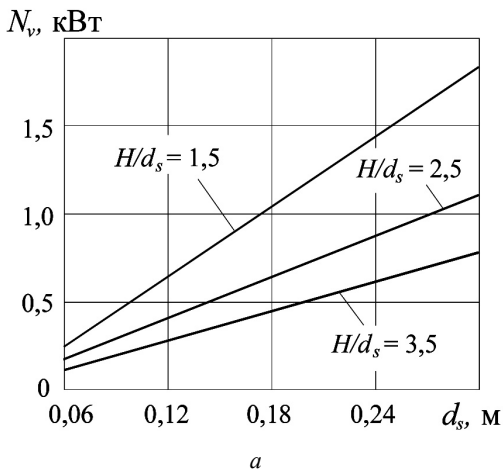


Рис. 3. Залежність теплової потужності хімічного реактора від його габаритів

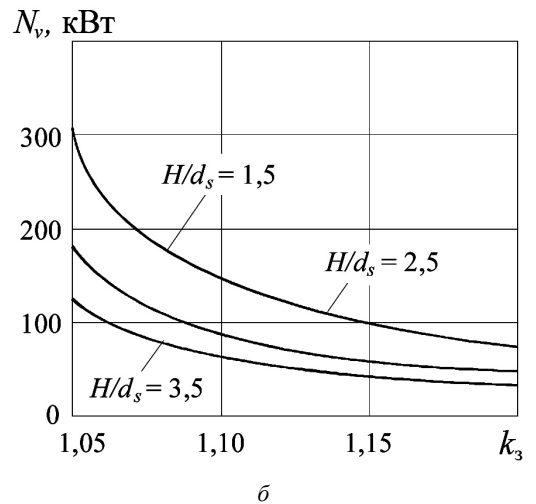
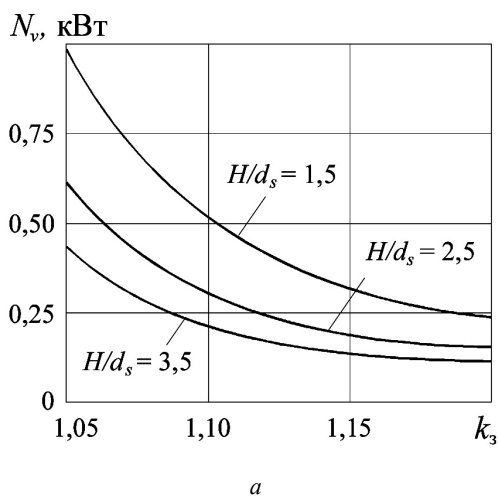


Рис. 4. Залежність теплової потужності хімічного реактора від коефіцієнта запасу об'єму

в'язкості, що входить до його складу, починає зростати. Збільшення в'язкості із зростанням температури веде до зменшення  $Nu_d$ , що найбільш суттєво виявляється при великих швидкостях.

Вплив швидкості обдування на теплову потужність наведений на рис. 2. Розрахунок проводився при постійній температурі  $T_s$ , яка дорівнювала 1200 К. Зростання швидкості однозначно обумовлює збільшення дифузійного критерію Нуссельта і швидкості масового підведення газу до фронту горіння.

Збільшення діаметра реактора викликає збільшення площі масообміну (квадратична залежність) і водночас при накладених габаритних обмеженнях ( $H/d_s = 1,5...3,5$ ) зменшення масової швидкості дифузії через зростання товщини дифузійного шару, що в кінцевому рахунку є причиною практично лінійної залежності  $N_s$  від діаметра (рис. 3). (Залежності для першого режиму роботи побудовані для параметрів:  $T_s = 1200$  К,

$w = 0$ ,  $k_3 = 1,2$ ; для другого —  $T_s = 1200$  К,  $w = 50$  м/с,  $k_3 = 1,05$ )

Обране значення коефіцієнта запасу об'єму хімічного реактора для прийнятих раніше допущень визначає товщину газового, а отже, і дифузійного шару, обернено пропорційно впливаючи на генеровану теплову потужність (рис. 4). (Для першого режиму роботи прийняті параметри:  $T_s = 1200$  К,  $w = 0$ ,  $d_s = 0,06$  м; для другого —  $T_s = 1200$  К,  $w = 50$  м/с,  $d_s = 0,30$  м.)

## ВИСНОВКИ

1. Оцінка впливу параметрів, що виконана в роботі, є основою для оптимізації процесів горіння при проектуванні джерел енергії розглянутого типу. 2. Розроблена математична модель дозволяє визначати максимально можливі значення швидкості хімічної реакції і кількості генерованої теплової енергії для прийнятих значень конструктивних параметрів і різних режимів роботи.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Бржустовский Т., Глассман И. Парофазные диффузионные пламена при горении магния и алюминия // Гетерогенное горение: Сб. статей / Под ред. В.А. Ильинского. — М.: Мир, 1967. — С. 91–125.
- [2] Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. — М.: Наука, 1978. — 522 с.
- [3] Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. — М.: Химия, 1981. — 304 с.
- [4] Куцук В.А., Бабайцев В.В., Земский Г.Т. Изучение влияния нестационарных процессов на горение натрия // Физика горения и взрыва. — 1983. — № 5. — С. 31–33.
- [5] Левенберг В.Д. Нетрадиционные источники энергии в океанотехнике. — Л.: ЦНИИ «Румб», 1991. — 178 с.
- [6] Левенберг В.Д., Козырев В.Ю., Патлайчук В.Н. К решению задачи плавления металла термитным зарядом // Судовое энергомашиностроение: Сб. науч. тр. — Николаев: НКИ, 1993. — С. 8–16.
- [7] Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. — Л.: Энергия, 1973. — 322 с.
- [8] Parnell L.A., Gilchrist J.T., Edmunds D.G. Characteristics of reaction zones in closed liquid metal combustion // AAIA Pap. — 1988. — № 2891. — P. 1–6.